THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Sciences Agronomiques

Présentée et soutenue par :

M. RÉMI JULIO

le lundi 8 octobre 2018

Titre :

Développement d'une méthode d'évaluation multi-indicateurs des systèmes agro-industriels, basée sur la pensée cycle de vie, pour une éco-conception des procédés de production

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (L.C.A.)

Directeur(s) de Thèse :

MME CAROLINE SABLAYROLLES

M. JOEL ALBET

Rapporteurs :

M. HAYO VAN DER WERF, INRA RENNES

M. JACK LEGRAND, UNIVERSITE DE NANTES

Membre(s) du jury :

M. LAURENT PRAT, INP TOULOUSE, Président

M. JOEL ALBET, INP TOULOUSE, Membre

Mme CAROLINE SABLAYROLLES, INP TOULOUSE, Membre

M. PHILIPPE LOUBET, INP BORDEAUX, Membre

REMERCIEMENTS

A travers ces quelques lignes, je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu, sur les plans professionnel et personnel, au cours de cette thèse.

Je souhaiterais remercier tout d'abord Messieurs Carlos Vaca-Garcia et Gérard Vilarem, directeurs du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire au cours de ces trois dernières années.

Je souhaiterais également adresser mes remerciements les plus sincères à mes directeurs de thèse : Caroline Sablayrolles et Joël Albet. Je vous remercie de m'avoir confié ce sujet de thèse, qui m'a passionné pendant trois ans. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée, pour votre soutien et votre disponibilité au cours de ce projet. Caroline, merci de m'avoir fait découvrir l'ACV ;-), et d'avoir pensé à moi au démarrage de cette thèse. J'ai réellement apprécié ton encadrement, qui me convenait parfaitement, à la fois rigoureux et très humain. Joël, merci pour ta bonne humeur et tes conseils avisés, en simulation de procédés notamment. Je souhaite également remercier Claire Vialle pour son encadrement, son soutien, sa gentillesse et sa disponibilité au cours de ma thèse. Claire, tu m'as été d'une grande aide. Votre côté très humain à tous les trois a contribué à créer une ambiance de travail très agréable, et c'était pour moi indispensable. J'ai réellement adoré toutes nos réunions de travail.

Je tiens aussi à remercier les différents membres de mon jury de thèse, pour leur disponibilité, pour leurs conseils et pour leur expertise scientifique. Messieurs Van Der Werf et Legrand, merci d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Vos remarques pertinentes me permettront à coup sûr de progresser dans ma carrière professionnelle. Messieurs Prat et Loubet, un grand merci également pour vos remarques et pour nos échanges, lors de la soutenance notamment.

Merci aux différents partenaires du projet BIO3, et particulièrement à Mme Villette, pour leur aide et leur compréhension au cours de cette thèse, notamment en ce qui concerne l'accès aux données pour la réalisation des ACV.

Merci à tout le personnel du LCA, pour vos conseils, votre dynamisme et votre bonne humeur. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler « au laboratoire » (dans mon bureau !) pendant trois ans. J'ai vraiment apprécié le mélange entre réflexion scientifique et bons moments, entre les séminaires du vendredi et la pause-café (sacrée) du matin. Un merci plus particulier à mes amis doctorants et post-doctorants : Nydia, Etienne, Nico, (2-a2-27 forever ☺), Kévin, Jésus, Monica, Francisco, et tous les autres pour votre soutien et pour tous les bons moments partagés : les foots du mardi, les soirées, et tout le reste. Merci à vous tous, et bon courage à tous ceux qui n'ont pas encore soutenu!

Merci à Soonho, Camila et Laurent, pour les excellents travaux que vous avez chacun réalisés au cours de vos stages, et qui m'ont grandement aidé pour ma thèse. Laurent, je te souhaite le meilleur pour ta thèse, j'espère que tu pourras te baser sur ces travaux, et sur ce que tu as pu apprendre à mes côtés au cours de ton stage.

Merci à tous mes amis, qui sont d'un soutien sans faille. Merci à toute la bande de Toulousains : vous êtes bien plus que des amis pour moi. Votre aide, cette année en particulier (les travaux à l'appart!) a été extraordinaire. Je sais que je pourrais toujours compter sur vous. J'espère pouvoir vous rendre la pareille un jour. Benoit, merci pour ton humour, merci pour les goodies, pour les

repas gratuits et les soirées LdC ☺ . J'ai vécu ton changement de périmètre géographique de travail comme un drame ;-) . Jacquot, mon ami, merci pour ton soutien, j'ai adoré nos discussions pendant deux ans et demi, nos pauses café et nos échanges sur nos thèses respectives. Merci de m'avoir montré la voie et de m'avoir toujours conseillé. Merci à tous les « anciens » de l'A7, Simon, Fuf, Tomtom pour les moments joyeux passés ensemble. Merci à mes amis d'enfance : Will, Antho, Guillaume, pour les discussions et tous les bons moments, qui permettent de sortir du quotidien de la thèse, et qui m'ont remotivé à chaque fois.

Je tiens à remercier de tout mon cœur mes parents, pour leur soutien, et ce depuis toujours. Merci de votre aide tout au long de ma scolarité, d'avoir toujours fait en sorte que je ne manque de rien, et que je puisse poursuivre mes études jusqu'à ce niveau. Merci à mes frères, Mathieu et Louis, d'être toujours présents et aussi complices.

Enfin, merci à toi Margot. Merci pour ton soutien sans faille, pour tout ce que tu fais pour moi au quotidien. Merci pour ta bonne humeur, pour ta capacité à me remotiver, à me redonner confiance. Merci de m'avoir aidé à surmonter les épreuves ; merci d'avoir été si forte pendant ces trois dernières années, et plus particulièrement pendant ces neuf derniers mois. Cette phrase peut sembler classique mais elle est pourtant tellement vrai : je n'y serais jamais arrivé sans toi.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE……..……..1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 4

Introduction 8

I. Développement durable et éco-conception 8

1. Concept de développement durable 8

2. Eco-conception..... 11

2.1 Le concept d'éco-conception 11

2.2 Les approches et méthodes d'éco-conception 13

2.3 L'Analyse de Cycle de Vie 16

II. Les systèmes agro-industriels : de la production de biomasse à la bioraffinerie..... 23

1. Aperçu du potentiel de valorisation de la biomasse 23

2. Composition chimique de la biomasse 25

2.1 La cellulose 25

2.2 Les hémicelluloses..... 26

2.3 La lignine 27

2.4 L'amidon..... 28

2.5 Les protéines..... 29

2.6 Les lipides 29

3. La bioraffinerie : concept et procédés..... 29

3.1 Concept et définitions de la bioraffinerie..... 29

3.2 Procédés de bioraffinage 32

References 36

III. Sustainable design of biorefinery processes: existing practices and new methodology 42

Abstract 42

Introduction..... 43

1. Assessing biorefinery processes with LCA: a necessity..... 43

1.1 Biorefinery concept 43

1.2 Life Cycle Assessment (LCA) methodology 45

1.3 Interests of performing LCA on biorefinery processes 46

2. LCA of biorefineries: literature review of existing practices..... 47

2.1 Environmental LCA for biomass feedstock choice 47

2.2 Comparative LCA of alternative processing routes 48

2.3 Coupling LCA to process simulation tools 50
3. A new methodology to integrate sustainability considerations to the biorefinery process eco-design 53
3.1 Application of multi-objective optimizations to biorefineries 53
3.2 A new methodological framework for the integrated assessment of the sustainability 54
4. Challenges and future trends 57
4.1 Limits linked to environmental LCA 57
4.2 Limits linked to process simulation 60
4.3 Limits linked to LCC and social LCA 61
4.4 Links with green chemistry 62
Conclusion 62
References 64
Conclusion du chapitre I 74
Organigramme méthodologique de l'élaboration du manuscrit 77

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES 78

Introduction 81
I. Méthodologie 81
II. Modélisation et simulation de procédés de bioraffinerie 84
III. Analyse du Cycle de Vie 88
1. Définition des périmètres des études réalisées 88
2. Réalisation des inventaires du cycle de vie 91
3. Choix des bases de données d'ACV utilisées 92
4. Choix des méthodes d'évaluation des impacts environnementaux 96
5. Analyse statistique par la méthode de Monte Carlo 99
6. Logiciels d'Analyse du Cycle de Vie 100
IV. Couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie 100
V. Présentation des différents cas d'études 103
1. Procédé de fractionnement de micro-algues 103
2. Procédé de valorisation de coproduits de blé 104
3. Conversion d'une industrie papetière en bioraffinerie de bois 105
Conclusion 108
Références 109

CHAPITRE III : PROCEDE DE FRACTIONNEMENT DE MICRO-ALGUES 112

Introduction 115

I. Modélisation et simulation de la biomasse algale et du procédé 116

1. Modélisation de la biomasse algale 116
2. Modélisation du procédé de fractionnement 117

2.1 Etape de broyage 118

2.2 Etape de centrifugation 119

2.3 Etape d'extraction liquide-liquide 119

2.4 Etape d'ultrafiltration 120

3. Simulation du procédé de fractionnement des micro-algues pour la génération de bilans matière et énergie 121

3.1 Simulation de la biomasse algale 121

3.2 Simulation du procédé de fractionnement 122

II. Analyse du Cycle de Vie du procédé : comparaison des impacts environnementaux associés à différents jeux de conditions opératoires 131

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude 131
2. Inventaire du cycle de vie 132
3. Evaluation des impacts environnementaux et interprétations 134

III. ACV de procédés multifonctionnels : étude de sensibilité sur la problématique de l'allocation 139

1. Extension du système 140
2. Allocation massique 143
3. Allocation économique 144
4. Sensibilité sur le choix de la méthode d'allocation 145

Conclusions 150

Références 151

CHAPITRE IV : PROCEDE DE VALORISATION DE PAILLE ET DE SON DE BLE 153

Introduction 156

I. Modélisation et simulation du procédé sous ProsimPlus® 157

1. Constituants de la biomasse 157
2. Prétraitements : broyage et désamidonnation 159
3. Extrusion 161
4. Centrifugation 164

5. Ultrafiltration 165
6. Chromatographie à échange d'ions 166
7. Précipitation et recyclage par distillation de l'éthanol 167
8. Lyophilisation 169

II. ACV du procédé global par couplage avec la simulation de procédés 172

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude 172
2. Inventaire du Cycle de Vie 173
3. Evaluation des impacts environnementaux 176
4. Interprétation des résultats 182

III. Environmental, technological and economic improvements of a wheat extrusion process by using experimental design 191

Abstract. 191
Graphical abstract 192
1. Introduction 192
2. Process description 193
3. Material and methods 194
3.1 Assessed system boundaries 194
3.2 Experimental design description 194
3.3 Technological assessment 196
3.4 Economic assessment 196
3.5 Environmental Life Cycle Assessment 197
4. Results 198
4.1 Technological optimum 198
4.2 Economic optimum 199
4.3 Environmental optimum 199
5. Optimums comparison and discussion 200
6. Conclusions 206

Conclusions 207

Références 209

CHAPITRE V : PROCEDE DE VALORISATION DU XYLOSE ISSU DE COPEAUX DE BOIS 212

Introduction 215

I. Modélisation de l'amont forestier. Prise en compte du carbone biogénique 216

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude 218
2. Inventaire du Cycle de Vie 219

3. Evaluation des impacts environnementaux 225

4. Interprétations et analyses de sensibilité 232

II. Eco-conception d'un procédé de valorisation de xylose de bois : aide à la décision pour le choix d'opérations unitaires et de la biomasse utilisée 240

1. Modélisation et simulation du procédé d'extraction et de purification du xylose issu du bois 240

1.1 Réacteur autoclave 241

1.2 Extraction accélérée par solvant (ASE) 242

1.3 Représentation des deux procédés 243

2. Eco-conception du procédé : choix de la technologie d'hydrolyse à l'aide d'indicateurs environnementaux 244

2.1 Détermination de la technologie utilisée pour l'extraction 244

2.2 Détermination des conditions opératoires optimales 247

2.3 ACV du procédé basé sur l'ASE – Données complémentaires 249

3. Analyse de sensibilité sur le choix de l'essence de bois offrant la meilleure performance environnementale 254

Conclusion 258

Références 260

CONCLUSION GENERALE……..……...……..262

INTRODUCTION GENERALE

La raréfaction des ressources fossiles et les impacts majeurs des activités humaines sur l'environnement impose la mise en place de changements drastiques dans nos modes de production actuels. Le modèle industriel de demain se doit d'appliquer un système de production innovant, basé sur le développement durable et l'économie circulaire. L'alternative principale aux ressources pétrolières se trouve être la biomasse végétale. En effet, il s'agit de la source la plus abondante de carbone sur Terre.

Traditionnellement, le potentiel de valorisation non alimentaire de la matière végétale (coproduits de l'agriculture, produits forestiers, micro-algues, etc.) n'est pas totalement exploité. Bien souvent, la biomasse ne sert à remplir qu'une seule fonction bien précise : bois de chauffage, bois de construction, alimentation animale, production de papier, etc. Or, au cours des dernières années, le concept de bioraffinerie est apparu. Analogue à la raffinerie pétrolière, la bioraffinerie propose de valoriser tous les constituants majeurs de la biomasse. Ainsi, la matière végétale peut être valorisée sous de multiples formes : pour la production d'énergie, de molécules plateforme pour la chimie fine ou comme matériaux. Enfin, la valorisation de la biomasse permettrait de se substituer aux ressources fossiles et de lutter contre le changement climatique notamment.

Par conséquent, il apparait comme indispensable de développer le concept de bioraffinerie et de promouvoir des procédés de valorisation de la matière végétale. De plus, la prise en compte de considérations environnementales lors de la phase de conception de ces procédés est essentielle afin d'optimiser la performance environnementale de la chaine de transformation de la biomasse. Néanmoins, l'éco-conception de procédés innovants peut être complexe en raison des multiples configurations possibles et du manque de données sur ces technologies.

Le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, unité mixte de recherche INRA 1010 et Toulouse INP, effectue des recherches depuis plus de 40 ans dans le domaine de la valorisation non alimentaire de la matière végétale. De nombreux travaux sont entrepris sur le développement de procédés de bioraffinerie, impliquant des types de biomasse variés. Ces travaux de thèse s'inscrivent plus particulièrement dans deux axes de recherche majeurs du laboratoire : le fractionnement de la biomasse et l'impact environnemental systémique. En effet, dans une logique de développement d'une industrie plus vertueuse sur le plan environnemental, le Laboratoire de Chimie Agro-industrielle est le siège depuis plusieurs années de travaux de recherche sur l'évaluation environnementale de procédés agro-industriels (*Jacquemin, 2012 ; Busset, 2014*). Néanmoins, ces travaux antérieurs se sont toujours basés sur des données expérimentales. Si la pratique expérimentale permet de s'assurer de la fiabilité des données utilisées, cette approche ne permet pas de tester des configurations différentes pourtant nécessaires à l'amélioration environnementale d'un procédé. La méthodologie développée au cours de ces travaux de thèse permett de capitaliser sur les recherches expérimentales entreprises au sein du laboratoire, axées procédés et réactions chimiques, en développant le couplage entre le Génie des Procédés (modélisation/simulation) et l'Analyse du Cycle de Vie.

Ainsi, le but global de cette thèse est de **développer une méthodologie d'évaluation multi-indicateurs des systèmes agro-industriels, basée sur la pensée cycle de vie, pour une éco-conception des procédés de production.**

Les travaux de recherche de cette thèse s'inscrivent pour partie dans un projet de R&D collaboratif entre les pôles de compétitivité Agri Sud-Ouest Innovation (pole porteur), Xylofutur, Axelera et IAR

(Industries et Agro-Ressources). Ce projet, financé par un FUI (Fond Unique Interministériel), est nommé BIO^3 pour « sélection et BIOraffinage de la BIOmasse bois pour le secteur de la chimie BIOsourcée ». Ce projet de recherche, proposé par Fibre Excellence (St-Gaudens), repose sur la coopération de plusieurs partenaires industriels et académiques. Parallèlement à ce projet, deux autres cas d'études, basés sur des travaux antérieurs réalisés au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, sont investigués, afin de travailler sur des biomasses différentes. Le deuxième cas d'études s'inscrit dans la suite du projet ANR VALOWHEAT pour « valorisation de résidus de blé pour la production de polymères végétaux » en collaboration avec l'unité propre INRA (Nantes) BIA (Biopolymères, Interactions et Assemblage) et l'Université d'Helsinki. Enfin, le troisième cas d'études traite d'un procédé de fractionnement de micro-algues, permettant de récupérer les fractions protéiques, lipidiques et polysaccharidiques de la biomasse algale.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres, suivis d'une conclusion générale et de perspectives de recherche visant à l'amélioration de la méthodologie développée tout au long de cette thèse.

Le **premier chapitre** constitue un état de l'art associé au sujet de recherche de cette thèse. Cette synthèse bibliographique est composée de trois parties distinctes. Tout d'abord, les concepts de développement durable et d'éco-conception sont explicités. Ensuite, certains outils et méthodes spécifiques à l'éco-conception de produits ou de procédés industriels sont détaillés, avant de se focaliser plus particulièrement sur la méthodologie de l'Analyse du Cycle de Vie. Les quatre étapes de cette méthode normée d'évaluation des impacts sur l'environnement d'un produit, d'un procédé ou d'un service sont décrites en détail. La deuxième partie de l'état de l'art se focalise sur la structure et la composition de différentes biomasses végétales. Les différentes fractions valorisables issues de la biomasse sont ainsi décrites. Ensuite, le concept de bioraffinerie, permettant de valoriser l'ensemble de la matière végétale est présenté. Finalement, ce chapitre se termine par une revue de la littérature sur l'éco-conception durable des procédés de bioraffinerie. Les méthodes existantes, les limites rencontrées ainsi qu'une nouvelle méthodologie et des perspectives de recherche y sont détaillées.

Le **deuxième chapitre** décrit le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation de ces travaux de thèse. Ainsi, la méthodologie développée lors de cette thèse, et notamment le couplage entre la modélisation/simulation des procédés et l'Analyse du Cycle de Vie est explicitée. Les outils et méthodes nécessaires à l'établissement de cette méthodologie, issus des domaines de la simulation de procédés et de l'Analyse du Cycle de Vie sont alors décrits en détail. Les choix méthodologiques effectués lors de l'application de la méthodologie proposée sont également présentés au cours de ce chapitre. Enfin, les trois cas d'études (des procédés de valorisation de la biomasse végétale) ayant servi de support à ces travaux de thèse sont également détaillés.

Le **chapitre III** est centré sur l'étude d'un procédé de fractionnement de micro-algues permettant d'extraire trois fractions d'intérêt : les protéines, les lipides et les polysaccharides. Etant le premier chapitre de résultats, il permet de démontrer la faisabilité de la méthode de couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie. Au cours de ce chapitre, la modélisation et la simulation de la biomasse et du procédé sont présentés. Une étude est ensuite menée sur l'influence des différentes conditions opératoires sur les performances techniques et environnementales du procédé. Ce chapitre met en avant la possibilité de réaliser des inventaires du cycle de vie dits « dynamiques », permettant de réaliser un grand nombre d'évaluations de différentes configurations du procédé, afin de minimiser son empreinte environnementale en déterminant les conditions opératoires optimales. Enfin, une réflexion est menée sur la problématique de l'allocation des impacts environnementaux lors de l'évaluation de procédés multifonctionnels comme les procédés de bioraffinerie.

Le **quatrième chapitre** se base quant à lui sur un procédé d'extraction et de purification des hémicelluloses provenant de paille et de son de blé. Tout d'abord, la modélisation et la simulation de la biomasse et du procédé sont expliqués en détail. Ainsi, la simulation du procédé repose sur une approche boîte grise - boîte blanche. En effet, certaines opérations unitaires sont modélisées en se basant sur des plans d'expériences, tandis que d'autres s'appuient sur des modules déjà existants au sein d'un simulateur de procédé. De plus, l'amélioration de la performance environnementale du procédé dans sa globalité est également présentée, en se basant sur l'identification des conditions opératoires optimales. Enfin, une étude détaillée démontrant la possibilité de coupler l'Analyse du Cycle de Vie et la méthodologie des plans d'expériences est présentée, et se conclut par l'identification des optimums technologiques, économiques et environnementaux de l'extrusion combinée de paille et de son de blé. Le rapport direct entre les conditions opératoires du procédé et ses impacts sur l'environnement est ainsi établi.

Finalement, le **chapitre V** repose sur un procédé de valorisation du xylose issu de la biomasse bois. Au cours de ce chapitre, une étude détaillée des impacts environnementaux associés aux activités agricoles en amont du procédé est réalisée, afin de prendre en compte le cas du carbone biogénique, stocké lors de la croissance de la matière végétale. Une analyse de sensibilité permet de compléter cette étude et d'avoir une réflexion sur le choix de la biomasse bois permettant d'offrir au procédé la meilleure performance environnementale. Des travaux sur la modélisation et la simulation du procédé sont également présentés, en se basant sur des plans d'expériences. Ensuite, des travaux basés sur la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie comparatives permettent d'arbitrer des choix de technologies pour la réalisation d'une étape du procédé en particulier (ici, l'hydrolyse). Enfin, les conditions opératoires optimales pour le fonctionnement du procédé sont identifiées.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- Présentation des concepts de développement durable et d'éco-conception. Description de la méthodologie d'Analyse de Cycle de Vie.

- Description de la biomasse, de ses constituants principaux et du concept de bioraffinerie.

- Revue de la littérature de l'Analyse Durable du Cycle de Vie des procédés de bioraffineries. Proposition d'une nouvelle approche méthodologique.

- Identification des problématiques de recherches principales et des verrous associés.

Sommaire

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 4

Introduction **8**

I. Développement durable et éco-conception **8**

1. Concept de développement durable 8

2. Eco-conception 11

2.1 Le concept d'éco-conception 11

2.2 Les approches et méthodes d'éco-conception 13

2.3 L'Analyse de Cycle de Vie 16

II. Les systèmes agro-industriels : de la production de biomasse à la bioraffinerie **23**

1. Aperçu du potentiel de valorisation de la biomasse 23

2. Composition chimique de la biomasse 25

2.1 La cellulose 25

2.2 Les hémicelluloses 26

2.3 La lignine 27

2.4 L'amidon 28

2.5 Les protéines 29

2.6 Les lipides 29

3. La bioraffinerie : concept et procédés 29

3.1 Concept et définitions de la bioraffinerie 29

3.2 Procédés de bioraffinage 32

References 36

III. Sustainable design of biorefinery processes: existing practices and new methodology **42**

Abstract 42

Introduction 43

1. Assessing biorefinery processes with LCA: a necessity 43

1.1 Biorefinery concept 43

1.2 Life Cycle Assessment (LCA) methodology 45

1.3 Interests of performing LCA on biorefinery processes 46

2. LCA of biorefineries: literature review of existing practices 47

2.1 Environmental LCA for biomass feedstock choice 47

2.2 Comparative LCA of alternative processing routes 48

2.3 Coupling LCA to process simulation tools 50

3. A new methodology to integrate sustainability considerations to the biorefinery process eco-design 53

3.1 Application of multi-objective optimizations to biorefineries 53

3.2 A new methodological framework for the integrated assessment of the sustainability.... 54
4. Challenges and future trends..... 57
4.1 Limits linked to environmental LCA 57
4.2 Limits linked to process simulation 60
4.3 Limits linked to LCC and social LCA..... 61
4.4 Links with green chemistry..... 62
Conclusion..... 62
References..... 64
Conclusion du chapitre I..... 74
Organigramme méthodologique de l'élaboration du manuscrit 77

Introduction

*« Développement d'une **méthode d'évaluation multi-indicateurs** des **systèmes agro-industriels**, basée sur la pensée **cycle de vie**, pour une **éco-conception** des procédés de production. »*

A travers ce sujet de thèse, quatre concepts majeurs apparaissent, qu'il convient tout d'abord de définir et d'étudier en détail afin de pouvoir baser notre travail de recherche sur des travaux existants.

Ce chapitre introductif a donc pour objectif de positionner ces travaux de thèse dans un contexte plus global, et de définir les périmètres respectifs des concepts clés évoqués que sont les systèmes agro-industriels, l'éco-conception et le développement durable, et l'évaluation multi-indicateurs, en pensée cycle de vie.

Ainsi, cette étude bibliographique s'articule autour de thèmes de recherche principaux. Dans un premier temps, une étude sur les notions de développement durable et sur les différentes méthodes et outils d'éco-conception est présentée. Une étude plus précise est menée sur la méthodologie de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV).

La deuxième partie de l'étude de la bibliographie propose un état de l'art relatif aux concepts de bioraffinerie, aux agro-procédés et à la biomasse et ses spécificités.

Enfin, une revue de la littérature relative à l'évaluation durable des procédés de bioraffinerie est détaillée. A la suite de cette revue de la littérature, une nouvelle approche méthodologique est proposée, et les principaux verrous liés à son application sont évoqués.

I. Développement durable et éco-conception

1. Concept de développement durable

Au début des années 1970, les premiers débats entre scientifiques et experts sur l'impact potentiel des activités humaines sur la planète apparaissent. Ce phénomène de dégradation des écosystèmes est notamment mis en exergue par la mondialisation, l'ouverture des marchés internationaux et la forte croissance démographique. C'est à cette époque que la communauté scientifique réalise que les ressources planétaires s'amenuisent et que les modes de consommation et de production actuels ne sont pas soutenables dans le temps.

Le développement durable est un concept apparu pour la première fois en 1987 dans le rapport de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement de l'Organisation des Nations unies « Our Common Future », communément appelé rapport Brundtland[1]. La définition suivante a donc été proposée :

« Le développement durable est un mode de développement qui répond aux besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. Deux concepts sont inhérents à cette notion : le concept de « besoins », et plus particulièrement des besoins essentiels des plus démunis, à qui il convient d'accorder la plus grande priorité, et l'idée des limitations que l'état de nos techniques et de notre organisation sociale impose sur la capacité de l'environnement à répondre aux besoins actuels et à venir. »

Ainsi, le développement durable ne se limite pas à la protection de l'environnement. En effet, ce concept repose sur trois piliers, trois composantes interdépendantes et inter reliées : l'intégrité environnementale, la rentabilité économique et l'équité sociale. Le social est considéré comme un objectif, l'économie un moyen et l'environnement une condition.

L'intégrité environnementale consiste en la préservation des ressources naturelles à long terme, en maintenant les équilibres écologiques et en limitant des impacts environnementaux liés aux activités humaines. Les axes prioritaires pour assurer la qualité de la sphère environnementale sont donc l'économie des ressources naturelles, la protection de la biodiversité, la lutte contre le changement climatique via la réduction des gaz à effets de serre et la gestion et la valorisation des déchets.

La rentabilité économique consiste à ne pas freiner la croissance et le développement des activités humaines. Le but est de créer une économie globale plus stable et durable afin de permettre le bon développement des sociétés actuelles et futures.

Enfin, **l'équité sociale** est garante de la satisfaction des besoins essentiels de l'humanité en logement, alimentation, santé et éducation, en réduisant les inégalités entre les individus, dans le respect de leurs cultures.

Ces trois piliers sont communément représentés par des cercles entremêlés, de même dimension afin d'accentuer l'importance équivalente de ces trois dimensions. La durabilité est identifiée comme étant l'intersection de ces trois sphères, comme représenté sur la figure 1.

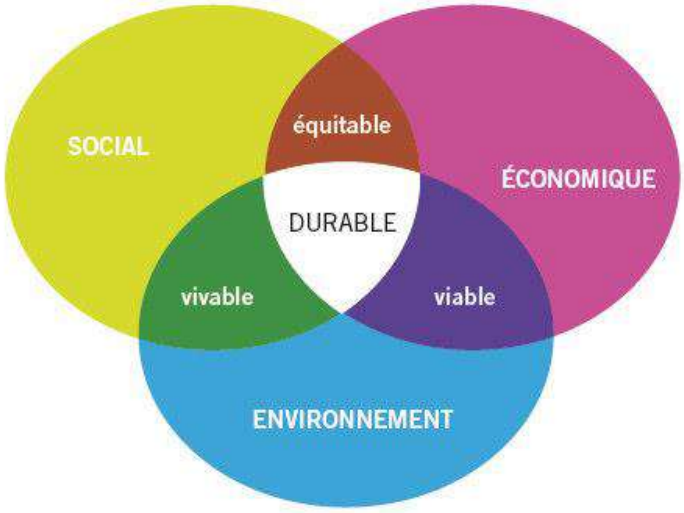


Figure 1. Représentation schématique des trois sphères du Développement Durable[2,3].

Néanmoins, cette représentation de la durabilité d'un système ne fait pas consensus à l'heure actuelle. En effet, ces trois sphères interconnectées laissent sous-entendre que l'une des composantes pourrait être partiellement remplacée par une autre. Ainsi, il serait possible en théorie de remplacer l'environnement par l'économique. Cela revient à monétariser les services écosystémiques[4]. Cette représentation d'un développement durable où les différents compartiments seraient interchangeables est défendue par Hartwick[5–7]. On parle alors de durabilité faible. La figure 2, adaptée des travaux de Jacobs et Sadler (1990)[8], dresse un parallèle entre la situation théorique, souhaitée en termes de développement durable, et la situation réelle, où la dimension environnementale est bien souvent remplacée par le profit économique[9].

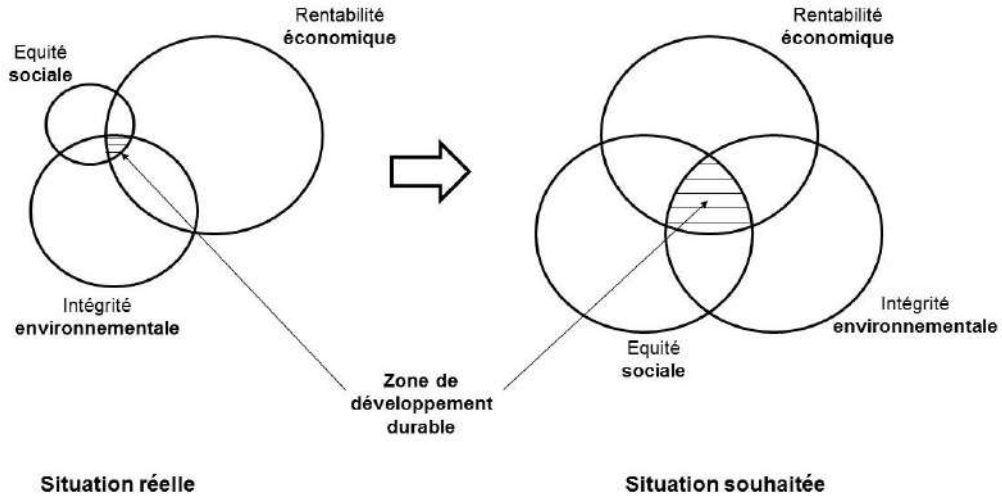


Figure 2. Divergences entre durabilité souhaitée et durabilité réelle, d'après Jacobs et Sadler (1990)[8].

En opposition à ce concept de durabilité faible, Herman Daly propose une durabilité forte, reposant sur trois principes indispensables :

- le rythme de consommation des ressources renouvelables ne doit pas excéder le rythme de régénération de ces mêmes ressources,
- le rythme de consommation des ressources non renouvelables ne doit pas excéder le rythme auquel des substituts renouvelables et durables peuvent être développés,
- le rythme d'émission de pollution ne doit pas excéder la capacité de l'environnement à absorber et assimiler cette pollution.

La figure 3 représente le schéma le plus consensuel qui permet de représenter le fonctionnement de la durabilité forte. Ce schéma, issu des travaux de Passet (1995)[10], indique les relations entre les trois piliers du développement durable, où l'économie et le social sont contenus et fixés par les limites environnementales, à savoir les ressources planétaires. Cette vision est inclusive : l'homme fait partie intégrante de la biosphère, le maintien de son bon état écologique est un prérequis pour satisfaire les besoins humains et l'économie un ensemble de moyens (et non une fin en soi) pour y répondre.

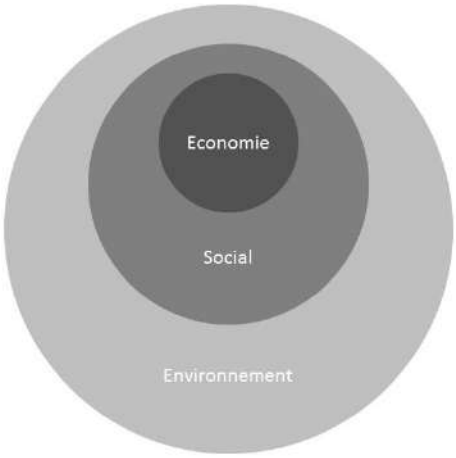


Figure 3. Représentation possible du concept de durabilité forte, d'après Passet (1995)[10].

Afin d'atteindre cet objectif de développement durable, l'Organisation des Nations Unies (ONU) a proposé, en septembre 2015, une liste de 17 Objectifs de Développement Durable à réaliser d'ici à l'Horizon 2030. La figure 4 permet de visualiser l'ensemble de ces objectifs.

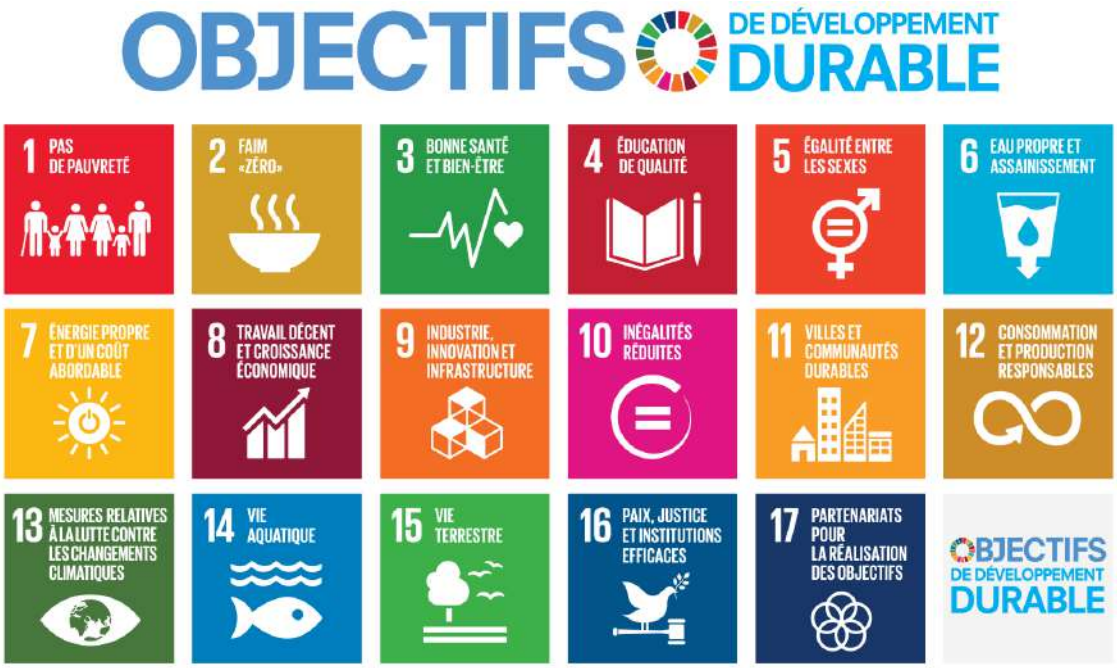


Figure 4. 17 objectifs prioritaires de développement durable fixés par l'ONU[11].

Certains de ces objectifs sont directement liés à la composante environnementale, tels que les objectifs 6 « eau propre et assainissement », 7 « énergie propre et d'un coût abordable », 12 « consommation et production responsables », 13 « mesures relatives à la lutte contre les changements climatiques », 14 « vie aquatique » et 15 « vie terrestre ».

Afin de permettre une avancée significative vers ces objectifs environnementaux, il est nécessaire de baser notre système industriel sur l'utilisation de ressources renouvelables, à la fois pour produire une énergie propre, pour réduire les émissions de gaz à effets de serre, et pour s'affranchir des ressources fossiles. Face à ces trois enjeux majeurs, l'utilisation et la valorisation de la biomasse apparaît comme une solution naturelle et prometteuse.

2. Eco-conception

2.1 Le concept d'éco-conception

Le terme « éco-conception » est formé de la fusion des mots « conception » et « écologie ».

Le concept d'éco-conception peut être appliqué à tout type de produit, de procédé ou de service. Un produit est dit éco-conçu s'il possède, à performances égales, un impact sur l'environnement moindre par rapport au produit de référence qu'il tend à remplacer.

Les fondements de l'éco-conception ont été posés au niveau international en 2002, avec la parution de la norme ISO/TR 14062 : *Management environnemental -- Intégration des aspects environnementaux dans la conception et le développement de produit*. Celle-ci précise que

l'écoconception vise à « intégrer des aspects environnementaux dans la conception et le développement de produits »[12,13].

En France, les conditions d'utilisation du terme « éco-conception » sont définies par le Conseil national de la consommation (CNC) en 2012[14]. La définition officielle française est issue de la directive 2009/125/CE du 21 octobre 2009 qui stipule que l'éco-conception est « l'intégration des caractéristiques environnementales dans la conception du produit en vue d'améliorer la performance environnementale du produit tout au long de son cycle de vie ».

L'éco-conception doit donc analyser tous les impacts environnementaux engendrés par chaque étape du cycle de vie d'un produit : de l'extraction des matières premières, à la fin de vie du produit, en passant par sa production, son transport et son utilisation. Cette démarche consiste donc à intégrer la dimension environnementale dès la phase de conception des produits, procédés ou services. La vision étendue liée à l'éco-conception par rapport à la conception classique d'un produit est présentée à l'aide de la figure 5.

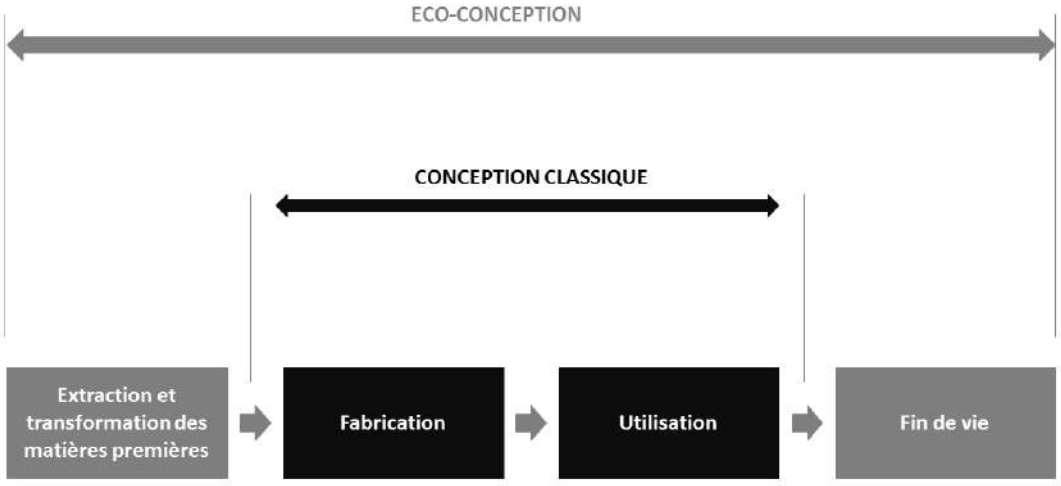


Figure 5. Comparaison des périmètres d'action de la conception classique et de l'éco-conception d'un produit, d'après Knight et Jenkins (2009)[15].

Selon l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) et la Confédération des petites et moyennes entreprises (CGPME), il existe 4 niveaux distincts d'éco-conception, qui sont également décrits par Knight et Jenkins (2009)[15,16] :

- **Niveau 1** : Amélioration de produits, biens ou services
- **Niveau 2** : Reconception du produit
- **Niveau 3** : Innovation fonctionnelle
- **Niveau 4** : Innovation du système produits/services

L'objectif principal de la démarche est de diminuer quantitativement et/ou qualitativement les impacts d'un produit ou d'un service, tout en conservant ses qualités et ses performances intrinsèques. Il s'agit donc d'une démarche préventive par excellence. L'éco-conception se caractérise par une approche globale, car il s'agit d'une démarche multi-étapes, multi-indicateurs (on parle également de multicritère ou de catégories d'impacts environnementaux) et multi-acteurs.

Une entreprise utilisant ce terme doit être en mesure de « fournir des éléments pertinents, significatifs, vérifiables et concrets démontrant qu'elle a mis en place une démarche d'éco-conception » [17].

Ces informations spécifiques concernent :

- une définition officielle de l'éco-conception (provenant de la directive n° 2009/125 ou de la norme ISO 14062),
- des faits précis sur la fraction éco-conçue du produit,
- les caractéristiques environnementales du produit,
- un détail sur la réduction des impacts environnementaux liés à l'éco-conception.

2.2 Les approches et méthodes d'éco-conception

L'éco-conception en soi n'est pas une méthodologie, mais plutôt un concept. Ainsi, il existe plusieurs outils ou approches permettant d'éco-concevoir un produit, un procédé ou un service. Dans une revue de la littérature relative à l'éco-conception, Baumann et al. (2002)[18] ont analysé 650 publications traitant d'éco-conception ou de concepts similaires tels que les produits verts, l'écolabel et autres. La plupart de ses articles scientifiques ont été publiés à partir du début des années 1990, soit quelques années après le rapport Brundtland, comme le montre la figure 6, qui détaille l'augmentation de textes scientifiques, industriels et politiques traitant de l'éco-conception.

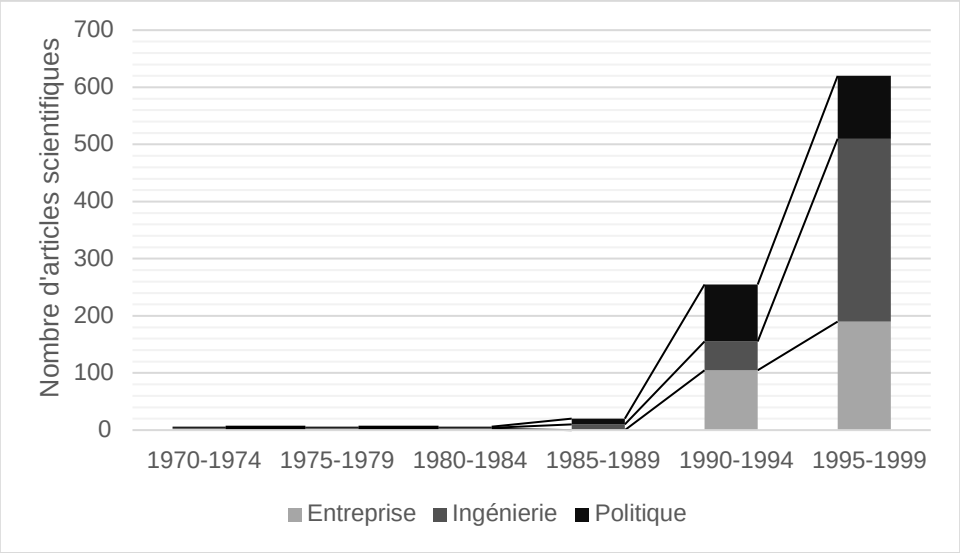


Figure 6. Evolution du nombre d'articles scientifiques liés à l'éco-conception, d'après Baumann et al. 2002[18].

Sur ces 650 articles scientifiques, plus de 100 approches et méthodes différentes ont été notées. Ces différentes méthodes ont par la suite été classées en diverses catégories :

- cadres méthodologiques,
- méthodes analytiques,
- checklists et lignes directrices,
- logiciels et systèmes experts,
- méthodes de notation et de classement,
- méthodes d'organisation.

Les cadres méthodologiques présentent des idées générales sur comment devraient être prises en compte les considérations environnementales dans le processus de développement du produit. Ces cadres portent des noms bien connus, tels que DfE (Design for Environment), les normes

environnementales, la pensée cycle de vie etc. Les différents cadres ont des objectifs plus ou moins similaires. Néanmoins, ils peuvent différer par leur champ conceptuel (aspect environnemental, durabilité totale, approche systémique ou non, etc.). Les cadres méthodologiques sont souvent développés en réponse à l'existence d'une réglementation environnementale spécifique. Les cadres sont souvent accompagnés de lignes directrices et de recommandations techniques ou organisationnelles pour en faciliter la compréhension et l'application.

Les méthodes analytiques sont généralement des méthodes quantitatives assez complètes permettant d'évaluer et de mesurer la performance environnementale des produits. Ces méthodes sont plus complexes que les cadres méthodologiques mais apportent une plus grande fiabilité dans les résultats, de par le calcul des impacts environnementaux réalisé en se basant sur des publications scientifiques (potentiel de réchauffement global des gaz à effets de serre notamment). L'une des méthodes analytiques les plus répandues est l'Analyse du Cycle de Vie (ACV), qui apporte une vision sur l'ensemble des étapes du cycle de vie d'un produit, et pour un grand nombre de catégories d'impacts environnementaux. On peut également citer d'autres méthodes analytiques connues telles que l'analyse de risques, l'étude d'impacts (EIA), l'analyse des flux matière (MFA) ou bien des méthodes basées sur l'aspect économique, où l'environnement a un coût (Environmental Design Cost (EDC)[19], Analyse Coûts Bénéfices). Cette méthode se base sur l'hypothèse que les améliorations environnementales vont souvent de pair avec des réductions de coûts. Il faut utiliser des méthodes basées sur les flux de matière, comme le MFA, avec précaution. En effet, ce type de méthode peut être utilisé pour optimiser et minimiser les différents flux. Or, en matière d'impacts environnementaux, il est erroné de raisonner en masse de substance. En effet, certains produits peuvent avoir des effets bien supérieurs à d'autres. A titre d'exemple, le méthane a un potentiel de réchauffement global de 28 à 36 fois supérieur au dioxyde de carbone[20]. Ainsi, des flux de masse équivalente de méthane et de dioxyde de carbone n'auront pas le même impact sur l'environnement. La principale difficulté lors de l'utilisation de méthodes analytiques, en plus de la complexité et de l'investissement lié à la mise en œuvre, est la compréhension des nombreux résultats et l'arbitrage des différentes voies d'amélioration. Généralement, certains objectifs seront antagonistes, et la réduction d'un indicateur environnemental (une catégorie d'impact en particulier, comme le changement climatique par exemple) pourra se faire au détriment d'un autre. Il est donc nécessaire de mettre en place un processus de prise de décision. L'exhaustivité et le caractère systémique des méthodes analytiques peuvent être évalués selon deux critères : les étapes du cycle de vie prises en compte et les catégories d'impacts évaluées (figure 7). Ainsi, l'ACV apparait comme une méthode de référence, qui permet de ne pas omettre de résultats sur la performance environnementale d'un produit. L'Evaluation Simplifiée Qualitative du Cycle de Vie (ESQCV) n'est pas aussi exhaustive. En outre, des méthodes d'évaluations mono-indicateur en pensée cycle de vie existent, tels que l'empreinte Carbone[21] ou l'empreinte Eau[22]. Enfin, des méthodes comme l'analyse de risques ne se focalisent que sur une seule étape du cycle de vie (production ou utilisation généralement).

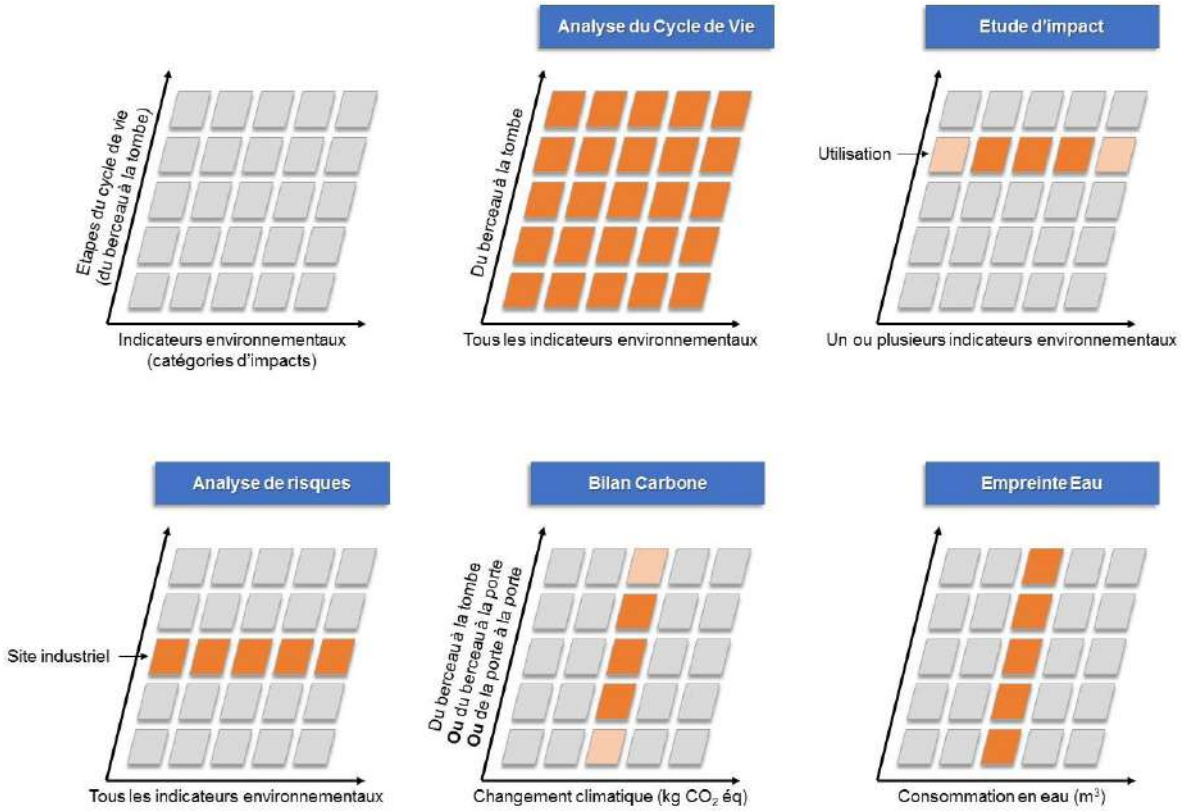


Figure 7. Classification du caractère systémique des méthodes analytiques d'éco-conception, basé sur deux critères : les étapes du cycle de vie et les indicateurs environnementaux évalués. Inspiré de Risch (2012)[23].

Les checklists et lignes directrices sont généralement des outils qualitatifs, seuls certains sont semi-quantitatifs. Les checklists répertorient généralement les problèmes à prendre en compte lors de la phase de développement du produit (matériaux règlementés ou non, recyclabilité…). Les checklists sont généralement longues, composées d'une série de questions sur la performance du produit, les matières premières ou sa fonction. Il s'agit généralement de réponses par oui/non, avec des commentaires additionnels.

Les logiciels et systèmes experts permettent de traiter et de valoriser des quantités très importantes de données et d'en simplifier la compréhension pour l'opérateur. Néanmoins, il est tout de même nécessaire de posséder des connaissances en sciences environnementales.

Les méthodes de notation et de classement sont le plus souvent des méthodes quantitatives relativement simples à mettre en œuvre. Un système de notation fournit généralement une échelle pré-spécifiée pour l'évaluation, par exemple 0-7 (impact négligeable à extrême). L'opérateur chargé d'appliquer cette méthode a donc un besoin moindre en données par rapport à une ACV. Ainsi, ce type de méthodes quantitatives simples est souvent considéré comme une alternative à l'Analyse du cycle de vie, jugée complexe, longue et coûteuse et parfois difficilement applicable pour de petites entités. Néanmoins, la sélection des catégories d'impacts environnementaux, ou indicateurs environnementaux, à évaluer est généralement issue d'ACV de produits similaires déjà réalisées.

Enfin, **les méthodes d'organisation** donnent des indications sur la manière d'organiser, par exemple, une séquence de tâches liées à la performance environnementale d'un produit ou bien de faciliter la coopération des différentes parties prenantes. Ces méthodes organisationnelles sont souvent utilisées au sein des équipes Hygiène Sécurité Environnement (HSE) des entreprises.

De nos jours, pour ne pas développer de nouvelles industries polluantes, il est absolument essentiel d'évaluer les systèmes agro-industriels en pensée cycle de vie. En effet, le secteur agricole est l'un des principaux contributeurs au changement climatique, représenté par l'émission de gaz à effet de serre d'origine anthropique. Ainsi, il est essentiel de prendre en compte les activités agricoles positionnées en amont du cycle de vie d'un procédé agro-industriel.

Par le passé, l'omission des impacts environnementaux liés aux activités de l'amont agricole a conduit à créer des procédés basés sur l'utilisation et la transformation de ressources naturelles renouvelables plus polluants que leurs équivalents pétrochimiques. C'est notamment le cas de certaines productions de carburants biosourcés de première génération, basées sur des cultures annuelles (blé, maïs). En effet, Azapagic (2014)[24] a mis en évidence le rôle clé que jouent les activités de production agricoles. Dans certaines régions, ces biocarburants interféraient plus sur le changement climatique, évalué en tonnes de CO_2 équivalent que des carburants d'origine fossile. De plus, d'autres carburants biosourcés, bien que plus avantageux en terme de contribution au changement climatique, engendraient d'autres impacts sur l'environnement, notamment en terme d'eutrophisation des cours d'eau et d'acidification des sols. Ces deux impacts étaient essentiellement causés par l'usage intensif de fertilisants, nécessaires à la production rapide et optimisée de cultures vivrières.

Les biocarburants et bioproduits issus de bioraffineries de deuxième génération sont basés sur l'utilisation et la transformation de déchets ligncellulosiques. Néanmoins, bien que souvent considérés neutres d'un point de vue carbone, il faut considérer que leur charge environnementale ne peut être nulle, dans la mesure où ils sont considérés dorénavant comme des coproduits de l'agriculture et non plus comme des déchets. Il convient donc de leur allouer un pourcentage de l'impact environnemental de la culture lors de la réalisation d'une ACV.

Au vu de son approche produit/procédés, des travaux engagés en ce sens par la communauté scientifique, et de son aspect exhaustif, permettant d'évaluer l'ensemble du cycle de vie d'un produit, et ce pour toutes les catégories d'impacts environnementaux, le choix a été fait de privilégier l'Analyse du Cycle de Vie pour la réalisation de l'éco-conception de procédés de bioraffinerie lors de cette thèse. Ainsi, le risque de transferts de pollution, d'une étape du cycle de vie à une autre, ou entre catégories d'impacts est identifié, et peut éventuellement être évité.

2.3 L'Analyse de Cycle de Vie

Jolliet (2010)[25] définit l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) comme une méthode qui permet d' « évaluer l'impact environnemental d'un produit, d'un service ou d'un système en relation à une fonction particulière et ceci en considérant toutes les étapes de son cycle de vie. Elle permet d'identifier tous les points sur lesquels un produit peut être amélioré et elle contribue au développement de nouveaux produits ».

Historiquement, les premières Analyses de Cycle de Vie ont commencé au début des années 1970. Leur but premier était d'identifier l'impact des facteurs énergétiques sur la production de produits industriels. La première norme sur les ACV est parue en 1994, en France. Puis, la normalisation internationale a lieu en 1997.

Aujourd'hui, cette méthode est implantée au cœur des démarches d'éco-conception des produits et des procédés industriels. En établissant le profil environnemental d'un produit pour l'ensemble des étapes de son cycle de vie (« du berceau à la tombe »), l'ACV identifie les voies d'amélioration permettant de réduire les consommations de ressources et les émissions de polluants.

Les étapes du cycle de vie généralement évaluées sont la phase d'extraction et de transformation des matières premières, la phase de fabrication et d'assemblage du produit, les étapes de

transport, la phase d'utilisation du produit et enfin la gestion de sa fin de vie (recyclage, incinération ou enfouissement technique). On parle d'une analyse allant du berceau à la tombe (*from cradle to grave*) ou d'une **méthode multi-étapes**. Dans le cas d'une économie circulaire[26], la quantité de produit en fin de vie peut être réduite, le produit en fin de vie peut être recyclé, ou bien valorisé différemment, et ainsi réintégrer un cycle de vie additionnel d'un autre produit. La figure 8 schématise le cycle de vie classique d'un produit.

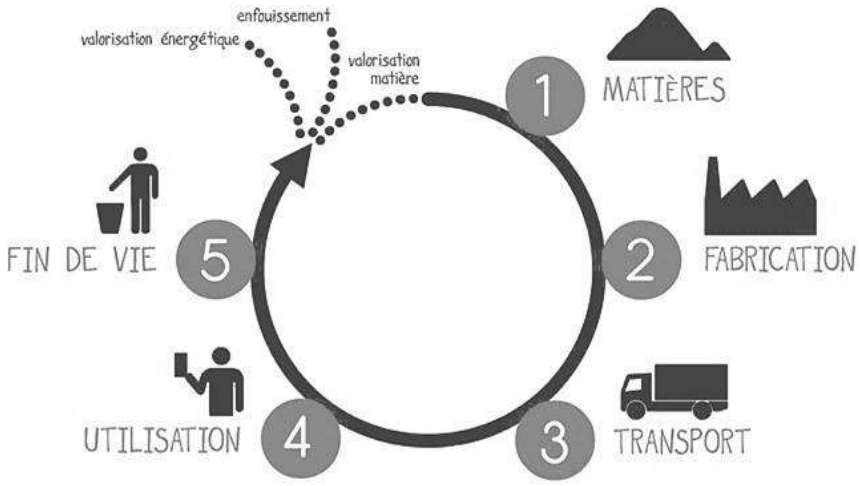


Figure 8. Représentation théorique du cycle de vie d'un produit[27].

A chacune des étapes du cycle de vie d'un produit, il existe des échanges, représentés par des flux de matière ou d'énergie, entre la sphère environnementale (écosphère), et la sphère des activités humaines (technosphère). Ces flux peuvent être des extractions de matières premières (renouvelables ou non, telles que des minerais, du bois…) ou bien des polluants émis vers les trois compartiments constitutifs de l'écosphère : le sol, le compartiment aquatique et l'atmosphère.

Le but de l'ACV est donc d'identifier l'ensemble de ces flux, et de convertir ces extractions et émissions en impacts sur l'environnement. En identifiant ainsi les étapes contribuant le plus aux impacts environnementaux, il est ensuite possible de proposer des opportunités d'amélioration, et d'évaluer a priori ces possibilités, afin d'éviter tout phénomène de transfert de pollution, c'est-à-dire le report d'un impact environnemental identifié vers une autre étape du cycle de vie. Les transferts de pollution ne sont donc pas des réductions mais bien des déplacements de causes d'impacts. La figure 9 schématise un transfert de pollution potentiel. Sur le cas B, une diminution des impacts liés à la fabrication du produit engendre une augmentation des impacts générés par les phases d'extraction des matières premières et de fin de vie du produit.

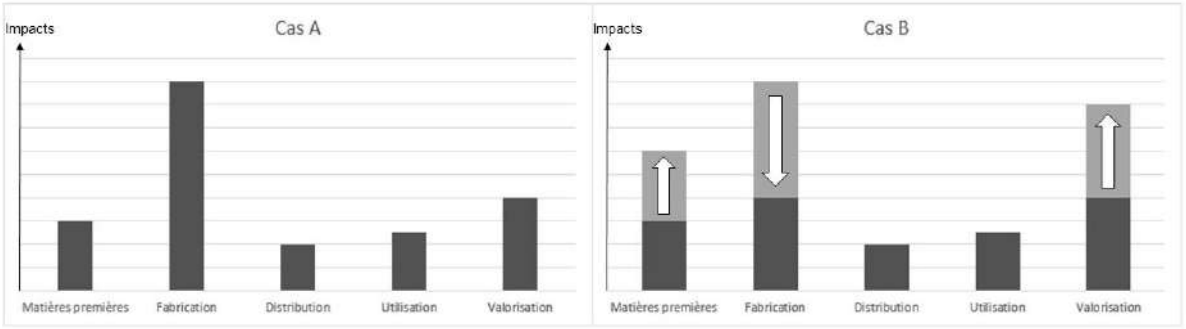


Figure 9. Exemple d'un transfert de pollution, d'après l'ADEME[28].

Il est également possible d'arbitrer des transferts de pollution non pas entre étapes du cycle de vie, mais entre catégories d'impacts environnementaux. En effet, il est possible que la mise en œuvre de mesures correctives visant à réduire un impact ciblé (le changement climatique par exemple) conduise à utiliser une alternative qui sera plus polluante dans d'autres catégories d'impacts. Ainsi, il est essentiel d'analyser la performance environnementale d'un produit sur un maximum de catégories d'impacts environnementaux. On définit ainsi l'ACV comme une **méthode multicritère (ou multi-indicateurs)**.

L'Analyse du Cycle de Vie est donc une méthode standardisée, régie par les normes internationales ISO 14040[29] (*Analyse du cycle de vie – Principes et cadre*) et ISO 14044[30] (*Analyse du cycle de vie – Exigences et lignes directrices*). En conséquence, le plan général de toutes les ACV réalisées est commun, et se décompose en quatre étapes consécutives et inter-reliées, de la façon suivante (figure 10) :

- **Définition des objectifs et du champ de l'étude :**

Cette phase permet notamment de définir quelle sont la fonction et les limites du système étudié. C'est également lors de cette phase qu'est déterminée l'unité fonctionnelle. Son rôle est d'offrir une référence à laquelle tous les flux de l'inventaire sont rapportés, et qui sera une base commune, nécessaire à la comparaison de possibles alternatives.

- **Analyse de l'inventaire :**

Cette phase est la plus complexe et la plus chronophage. Il s'agit de dresser la liste la plus exhaustive possible de tous les flux entrants et sortants, processus par processus, du système étudié. Le principal obstacle réside dans la difficulté à obtenir ces données auprès des différentes parties prenantes.

- **Evaluation de l'impact du cycle de vie :**

Les aspects environnementaux (consommation énergétique, émissions de CO_2,…) sont convertis en impacts environnementaux (raréfaction des ressources, changement climatique,…). Il existe plusieurs méthodes de conversion, appelées « méthodes d'évaluation », traitant des impacts différents.

- **Interprétation des résultats :**

La dernière phase de l'ACV permet d'évaluer l'impact environnemental actuel d'un produit, d'identifier les substances qui génèrent le plus d'impacts, mais également de proposer des axes d'améliorations, et de modéliser des scénarios alternatifs afin d'avoir une preuve scientifique des bienfaits potentiels des évolutions du système.

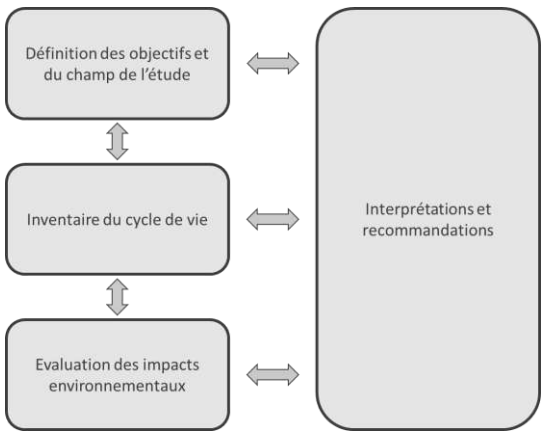


Figure 10. Les quatre phases de l'ACV, d'après la norme ISO 14040 : 2006[29].

2.3.1 La définition des objectifs et du champ de l'étude

La phase de définition des objectifs et du champ de l'étude est essentielle au bon déroulement lors de la pratique d'une ACV. En effet, bien que cette première étape puisse paraitre simple et rapide au premier abord, c'est elle qui va définir et orienter tous les autres travaux réalisés dans les étapes suivantes. Lors de cette étape, il faut convenir du but de l'étude (ACV interne, screening des activités, projet de recherche ou bien destinée au marketing et à la communication externe), des destinataires et des raisons de l'étude. En fonction du but recherché, le degré de précision de l'ACV peut différer. De plus, si une Analyse du Cycle de Vie est destinée à être utilisée dans un but commercial, il est indispensable qu'elle soit validée auparavant par un organisme certifié et indépendant. On fixe donc les objectifs de l'étude.

Lors de la première phase de l'ACV, il est essentiel de décrire avec précision le produit étudié, sa fonction, quel sera le périmètre et donc les limites de l'étude. Enfin, il faut choisir une unité fonctionnelle, qui doit refléter le service rendu par le produit. L'ensemble de ces informations permet de définir le champ de l'étude.

Le périmètre et les limites du système étudié permettent de connaitre précisément l'ensemble des processus impliqués dans le cycle de vie d'un produit, et donc de savoir sur quelles étapes il faut réaliser l'inventaire du cycle de vie. En fonction du périmètre choisi, et donc des potentiels coproduits en faisant parti, il convient également de choisir une règle d'allocation des impacts environnementaux[31–33] ou de réaliser une extension du système[34,35]. La figure 11 permet de se représenter les frontières possibles d'un système étudié en ACV.

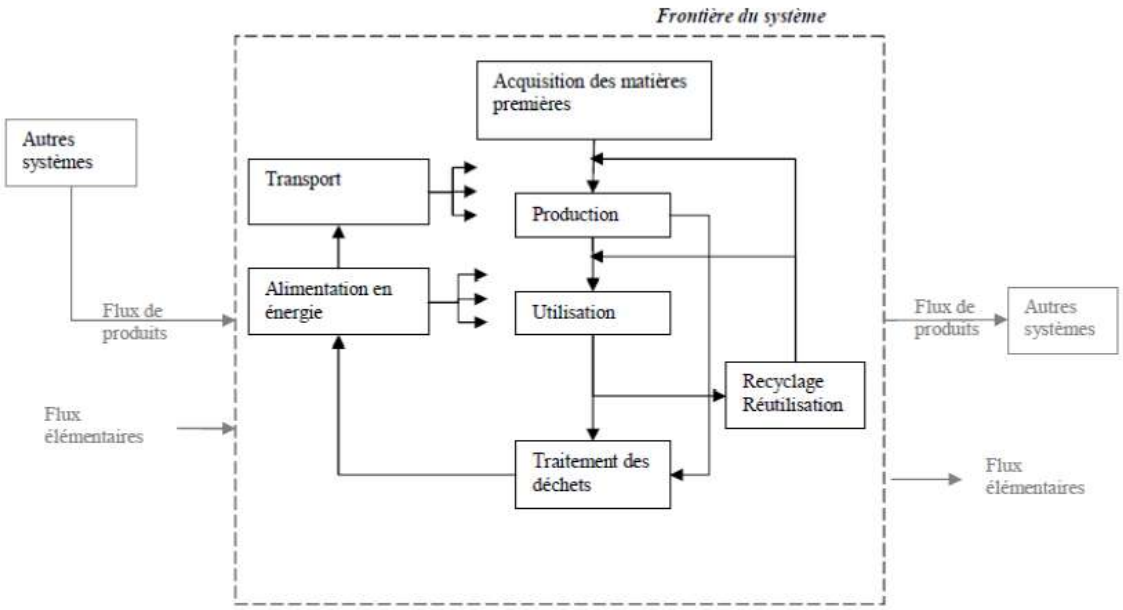


Figure 11. Exemple de frontières d'un système en ACV, d'après Andrianandraina (2014)[36].

L'unité fonctionnelle doit être suffisamment précise pour pouvoir définir clairement quel est le service rendu par le produit étudié (quelles sont ses caractéristiques, son niveau de qualité, sa durée d'utilisation, ses performances, etc.). Elle permet de comparer des scénarios entre eux et donc de comparer des impacts environnementaux alloués à un même service rendu. En effet, après avoir défini l'unité fonctionnelle, il faut déterminer le flux de référence d'un scénario. Il s'agit de la quantité de produits nécessaires afin de remplir la fonction désignée par l'unité fonctionnelle.

2.3.2 L'inventaire du cycle de vie

L'inventaire du cycle de vie est la deuxième étape de l'Analyse du Cycle de Vie. Il s'agit de l'étape la plus chronophage et la plus importante pour la fiabilité de l'ACV. Lors de cette phase, l'ensemble des flux traversant le système défini lors de la première phase vont être relevés et quantifiés. Cette étape se déroule en deux parties distinctes : le recueil des données, long et complexe, mais qui se doit d'être le plus exhaustif possible, et le calcul de l'inventaire.

Afin de procéder au recueil des données, il est nécessaire de réaliser un arbre des processus. Il s'agit d'un organigramme où sont représentées l'ensemble des opérations unitaires du système étudié, appelées processus élémentaires. Pour chacun de ces processus, il convient de relever l'ensemble des flux entrants (matières premières, énergie) et sortants (déchets solides, effluents aqueux, rejets atmosphériques). La figure 12 schématise le principe général de réalisation d'un arbre des processus.

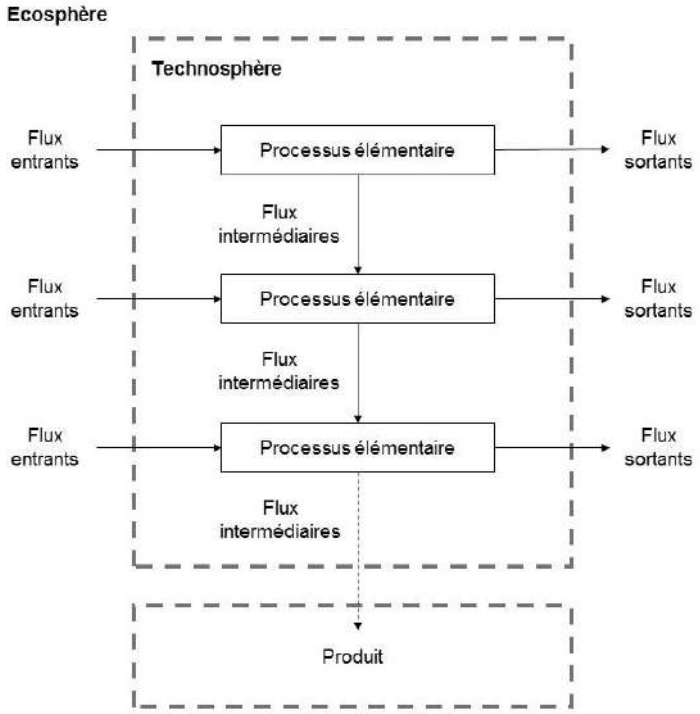


Figure 12. Représentation schématique d'un arbre des processus, où apparaissent les processus élémentaires, et les flux entrants et sortants du système, d'après Andrianandraina (2014)[36].

Il convient également de différencier les systèmes de données de premier plan (foreground data ou foreground system) et les systèmes de données d'arrière-plan (background data ou background system). Lors de la réalisation d'une ACV, les données de premier plan doivent être les plus fiables et les plus précises possibles et sont en général issues de pratiques expérimentales ou de la littérature. Pour les données d'arrière-plan, il est possible de se baser sur des bases de données recensant un grand nombre d'inventaires de cycle de vie de produits. La base de données de référence en matière d'Analyse du Cycle de Vie s'appelle Ecoinvent. En effet, elle est la plus complète à ce jour, possède des données mondiales, souvent détaillées au niveau national ou continental et ce pour la plupart des secteurs industriels. Des détails supplémentaires sur les bases de données utilisées pour l'ACV sont présentés au cours du **chapitre II**.

Lors du calcul de l'inventaire, il faut alors recalculer les flux de sorte qu'ils correspondent au flux de référence. Ensuite, les flux élémentaires de même nature pourront être agrégés. Ainsi, par exemple, toutes les émissions de CO_2 seront additionnées.

2.3.3 L'évaluation des impacts environnementaux

L'étape d'évaluation des impacts environnementaux se fait selon le principe de conversion des flux de l'inventaire du cycle de vie en catégories d'impacts intermédiaires ou en dommages environnementaux. Cette conversion se fait à l'aide de facteurs d'impacts et de facteurs de caractérisation des dommages. Ces facteurs prennent en comptent les effets directs et indirects d'une substance sur l'environnement. Ainsi, les effets directs du changement climatique par exemple sont caractérisés par le potentiel de réchauffement global de chaque gaz à effet de serre répertorié lors de la phase d'inventaire. Les effets indirects sont quant à eux liés aux dommages intervenant suite à des effets directs. Par exemple, on peut citer la dégradation des écosystèmes, qui sera partiellement et indirectement liée à l'effet de serre.

Lors de la phase de caractérisation des impacts environnementaux, il est possible d'utiliser des méthodes orientées problèmes (ou midpoint) qui vont évaluer les effets de premier ordre, ou bien des méthodes orientées dommages (endpoint) qui vont quant à elles mesurer les dommages causés sur les sphères de protection (écosystèmes, santé humaine et ressources) et ainsi aller tout au bout de la chaine de causalité. La caractérisation des dommages apporte une information plus concrète, plus compréhensible pour des non experts, mais moins exacte d'un point de vue scientifique du fait des approximations réalisées pour la conversion des midpoint en endpoint.

L'équation (1) permet de convertir les flux d'inventaire en score d'impacts environnementaux intermédiaires, tandis que l'équation (2) permet de convertir les problèmes en dommages.

$$SI_i = \sum_s (FI_{s,i} \times M_s) \qquad (1)$$

$\mathbf{SI_i}$: Score de caractérisation intermédiaire pour la catégorie i (Ex : changement climatique)
$\mathbf{FI_{s,i}}$: Facteur de caractérisation intermédiaire de la substance s pour une catégorie d'impact intermédiaire donnée i
$\mathbf{M_s}$: Masse émise ou extraite de la substance s (résultat de l'inventaire des émissions et extractions)

$$SD_d = \sum_i (FD_{i,d} \times SI_i) \qquad (2)$$

$\mathbf{SD_d}$: Score de caractérisation du dommage pour la catégorie de dommage d (Ex : Santé humaine)
$\mathbf{FD_{i,d}}$: Facteur de caractérisation d'un dommage donné d pour la catégorie intermédiaire i
$\mathbf{SI_i}$: Score de caractérisation intermédiaire pour la catégorie i (Ex : changement climatique)

La figure 13 permet de visualiser le fonctionnement général des méthodes d'évaluation des impacts environnementaux.

Les catégories d'impacts intermédiaires et de dommages diffèrent selon la méthode d'évaluation employée. Il est donc essentiel de bien choisir la méthode à utiliser. De plus, toutes les méthodes ne possèdent pas les mêmes facteurs de caractérisation pour une même substance, et certains facteurs correspondant à une substance précise peuvent exister dans une méthode mais être absents d'une autre. Il est donc important de vérifier que les substances issues de la récolte de données d'inventaire sont bien répertoriées dans la méthode utilisée.

Parmi les catégories (également appelées indicateurs environnementaux) les plus répandues, on retrouve au niveau « problèmes » le changement climatique, la toxicité humaine, les radiations ionisantes, acidification, l'eutrophisation, etc. Au niveau « dommages », on retrouve la plupart du temps les trois sphères de protection que sont la disponibilité des ressources planétaires, la biodiversité et qualité des écosystèmes et enfin la santé humaine.

Des étapes supplémentaires et facultatives peuvent être réalisées suite à l'étape de caractérisation. Il est ainsi possible de normaliser les résultats, de les regrouper et de les pondérer. Néanmoins, ces étapes facultatives sont déconseillées d'un point de vue strictement scientifique, car le choix des critères de pondération ou la référence de normalisation sont discutables.

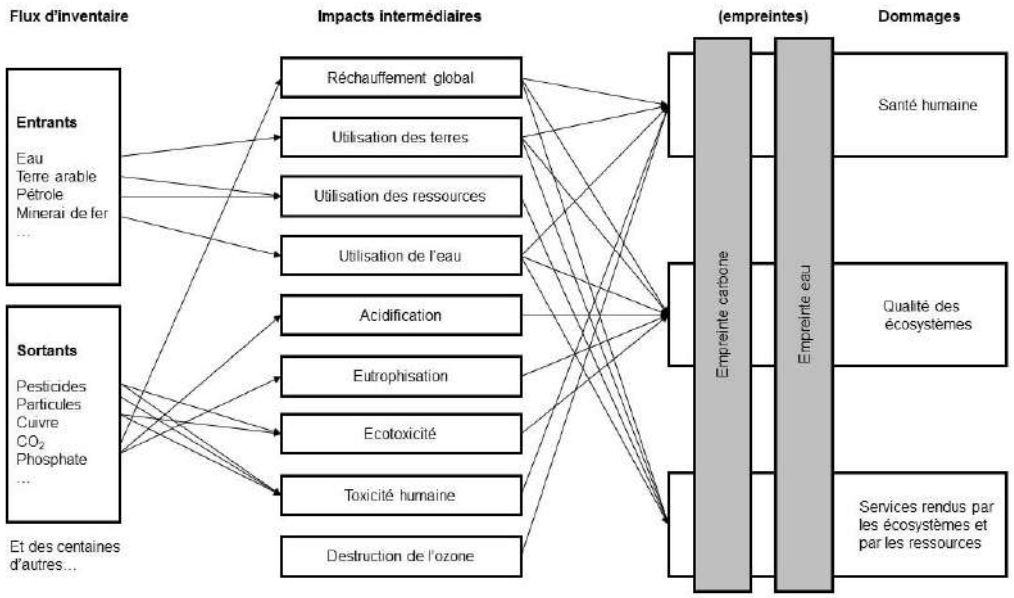


Figure 13. Analyse de l'impact des flux d'inventaire à l'aide des facteurs de caractérisation et de dommage, d'après Bulle et al. (2012)[37].

2.3.4 L'interprétation des résultats

La phase d'interprétation des résultats est la quatrième et dernière étape de l'ACV. Lors de cette étape, il convient d'analyser les premiers résultats obtenus. Cela va permettre d'identifier quelles sont les étapes du cycle de vie et les substances qui vont contribuer le plus significativement aux impacts environnementaux. Lors de cette étape, des opportunités d'amélioration peuvent être proposées. Afin de s'assurer de la réelle réduction des impacts liée à une modification du produit, il est possible de modifier le premier cycle de vie analysé (ajout, retrait ou modification d'un matériau…). C'est pour cela que l'Analyse du Cycle de Vie est définie comme étant une méthode itérative. C'est également au cours de cette étape que l'on détermine les limites de l'étude. Des analyses de sensibilité ainsi que des analyses statistiques par la méthode de Monte Carlo par exemple permettent d'éprouver la robustesse des résultats.

* * *

Si le terme d'Analyse du Cycle de Vie s'applique communément à l'évaluation environnementale d'un produit, d'un procédé ou d'un service, il est plus correct et plus précis de parler d'Analyse du Cycle de Vie environnementale, ou ACV-e. En effet, il est possible d'appliquer la démarche d'évaluation en pensée cycle de vie aux autres composantes fondamentales du développement durable. Ainsi, il est possible de réaliser une Analyse du Coût du Cycle de Vie (Life Cycle Costing, LCC[38,39]) ou encore une Analyse Sociale du Cycle de Vie[40,41]. L'intégration de ces trois dimensions dans une évaluation commune est appelée **Analyse de la Durabilité du Cycle de Vie**[42–44]. L'Analyse de la Durabilité du Cycle de Vie est décrite plus en détail dans la **section III-3.2**, en se basant sur des travaux liés aux procédés de bioraffineries.

II. Les systèmes agro-industriels : de la production de biomasse à la bioraffinerie

1. Aperçu du potentiel de valorisation de la biomasse

Le terme « biomasse » désigne d'un point de vue écologique l'ensemble des organismes vivants, d'origine végétale, animale ou même fongique ou bactérienne[45]. En opposition aux ressources fossiles telles que le pétrole ou le gaz, la biomasse est considérée comme une ressource renouvelable.

En droit français, la biomasse est définie comme « la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers[46] ».

A l'exception des bactéries, la totalité de la biomasse présente sur Terre représente 560 milliards de tonnes et la production totale de biomasse est d'environ 100 milliards de tonnes de Carbone par an[47]. A titre de comparaison, et pour comprendre l'immensité du potentiel énergétique lié à la valorisation de la biomasse, l'ensemble des réserves pétrolières mondiales connues ne représente que 240 milliards de tonnes de pétrole[48]. Ainsi, la biomasse végétale est considérée comme la plus grande source de matière organique carbonée sur Terre.

La biomasse peut être utilisée sous sa forme originale en tant que combustible, comme le bois, ou être raffinée en différents types de biocarburants et bioproduits solides, gazeux (biogaz[49]) ou liquides (bioéthanol[50] ou biodiesel[51,52]). Ces produits peuvent être générés à partir de déchets et de résidus agricoles, forestiers et municipaux, ainsi que de cultures dédiées telles que la canne à sucre ou bien les céréales (blé, maïs). En 2013, la production céréalière mondiale était estimée à 2,3 milliards de tonnes[53]. Le secteur agricole, considéré comme l'un des plus polluants, offre donc un potentiel certain en termes de valorisation des co-produits générés. Enfin, les algues (macro-algues et micro-algues) sont envisagées et pourraient, à l'avenir, être exploitées comme source marine de biomasse.

En France, en 2008[54], les ressources en biomasse disponibles comprenaient les solides municipaux (2,4 millions de tonnes équivalent pétrole tep), le bois (6,4 millions tep), la foresterie / bois (2,3 millions tep), les résidus agricoles (145 000 tep), le biogaz (196 000 tep), d'autres gaz de combustion (83 000 tep) et des biocarburants (2,1 millions tep). Au total, la disponibilité en biomasse est d'environ 13 millions de tep. A titre de comparaison, la consommation de produits pétroliers en France en 2016 était de 73,9 millions de tonnes[55]. La biomasse la plus abondante en France est le bois. La superficie des forêts françaises est estimée à 16,5 millions d'hectares, et recouvre 30 % du territoire[56]. De plus, les produits et carburants biosourcés peuvent être utilisés dans tous les secteurs de la société : production d'électricité, transport, chauffage ou encore comme matière première de nombreux procédés industriels.

Néanmoins, la valorisation de la biomasse est à l'heure actuelle peu développée, et très inégale à l'échelle planétaire, comme explicité à l'aide de la figure 14. Si certains pays comme le Canada ou la Suède ont un approvisionnement énergétique fortement basé sur les énergies renouvelables (plus de 60 %), d'autres pays, notamment les pays en voie de développement, comptent moins de 10 % de leur consommation énergétique totale issue du renouvelable.

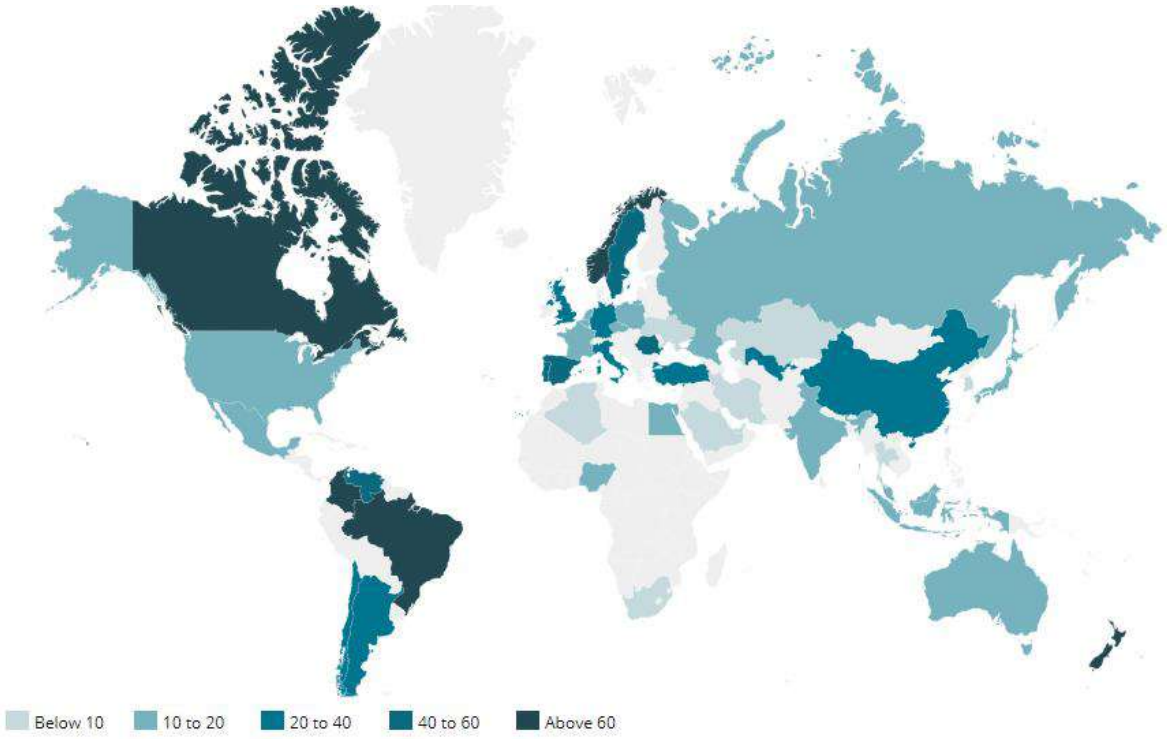


Figure 14. Représentation de la part d'énergie renouvelable dans la production énergétique totale (en %), par pays, selon le Global Energy Statistical Yearbook 2017[57].

En France, 18,1 % de la production totale d'électricité en 2016[57] est issue de ressources renouvelables. Néanmoins, la majeure partie de la production d'électricité dite verte est attribuée à l'exploitation hydraulique (10 %). La production d'énergie en France n'est liée qu'à 2 % à l'utilisation et la valorisation de la biomasse selon l'Agence Internationale de l'Energie[58]. La répartition détaillée de la production annuelle d'électricité en France est représentée sur la figure 15.

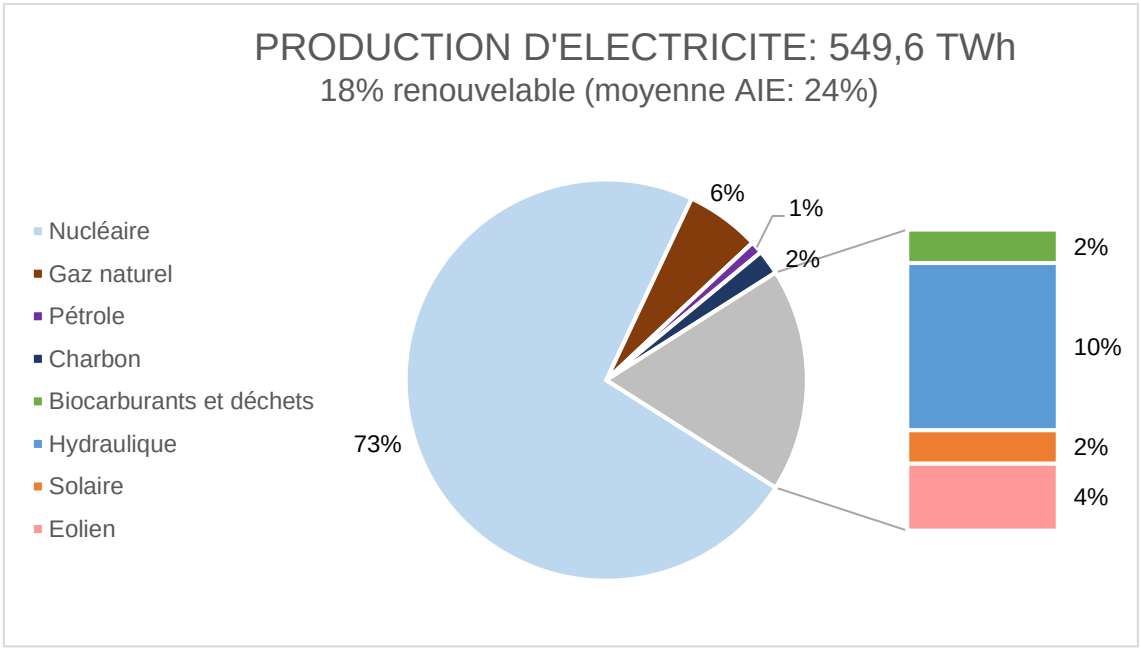


Figure 15. Répartition des différents modes de production d'électricité en France, selon l'Agence Internationale de l'Energie[58].

2. Composition chimique de la biomasse

Généralement, la biomasse est classée en six catégories différentes, en fonction de leur source, et de leur diversité biologique[59,60] :

- le bois et les résidus forestiers,
- la biomasse agricole et les herbacées,
- la biomasse aquatique,
- les déchets d'origine humaine et animale,
- les déchets contaminés et d'origine industrielle,
- différents mélanges de biomasses, issues des catégories précédentes.

Les types de biomasse les plus exploitables sont les biomasses d'origine végétale (bois, résidus agricoles…). La biomasse végétale se compose généralement de trois types de macromolécules majoritaires que sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Certains types de biomasse sont également composés d'amidon. On retrouve également des substances à plus faible poids moléculaire comme des substances extractibles (polyphénols, tannins, pigments…)

La matière végétale est généralement décomposée en trois types de composants principaux :

- La **fraction structurale** de la plante, composée majoritairement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine ;
- La **fraction de réserve**, comprenant notamment les protéines, l'amidon, les lipides ;
- Les **métabolites dits secondaires** tels que les composés polyphénoliques, les tanins ou encore certains pigments et huiles essentielles.

Chacun de ces composants ouvre des voies de valorisation différentes. Ainsi, les métabolites secondaires permettent l'obtention de molécules de chimie fine, à visée pharmaceutique ou cosmétique notamment. A partir des fractions de réserve, il est notamment possible de créer des biocarburants, comme du biodiesel à partir de lipides par exemple[61]. Enfin, la fraction structurale va conduire à l'obtention de fibres textiles (cellulose), de biopolymères, ou de certains intermédiaires réactionnels.

Ces travaux de thèse s'articulent autour de trois cas d'études, basés sur la valorisation de différents types de biomasse. Ainsi, les fractionnements de micro-algues, de résidus de blé et de bois seront étudiés. Les voies de valorisation de ces différentes biomasses se focaliseront sur les composants prépondérants et les plus fortement valorisables, à savoir la cellulose, les hémicelluloses, les lignines, l'amidon, les protéines et les lipides.

2.1 La cellulose

La cellulose est le composé organique le plus abondamment représenté sur Terre. Ce biopolymère représente de 40 à 60 % de la biomasse végétale terrestre[62]. Il s'agit d'un homopolymère linéaire correspondant à un enchainement de monomères de D-Anhydroglucopyranose (AGU). Les unités de glucose sont reliées entre elles par des liaisons β (1-4) glycosidiques. La figure 16 représente la structure de base de la cellulose.

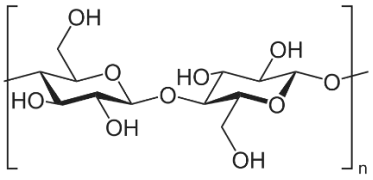


Figure 16. Représentation de Haworth de la cellulose.

Sa formule brute est donc : $(C_6H_{10}O_5)_n$. n représente le nombre de monomères de glucose, il s'agit du degré de polymérisation. Dans le bois, le degré de polymérisation est estimé à 10 000 unités[63], et peut varier fortement, de quelques dizaines à plusieurs milliers selon le type de biomasse.

Des liaisons hydrogène intra et inter moléculaires se forment entre les différentes chaines de cellulose, et forment des microfibrilles, qui structurent la paroi végétale et forment un réseau cristallin. La cristallinité de la cellulose la rend peu réactive, et lui confère une grande stabilité. La cellulose est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Des traitements chimiques sont donc nécessaires afin d'isoler la cellulose des autres constituants de la biomasse[64].

La cellulose est principalement utilisée pour la production des produits dérivés de l'industrie du bois, papier et cartons et connait également des applications dans l'industrie textile. Des dérivés comme l'acétate de cellulose ont également été utilisés comme fibre textile avant la généralisation des matières d'origine pétrochimique.

2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent le deuxième constituant le plus abondant de la matière végétale, après la cellulose. Elles constituent 20 à 40 % de la matière végétale[62,65]. Les hémicelluloses sont des hétéropolymères ramifiés, comme le montre la figure 17. Ces polysaccharides sont constitués d'un mélange de pentoses et d'hexoses. Les principaux sucres monomères constitutifs des hémicelluloses sont le glucose, le xylose, le mannose, le galactose l'arabinose et le rhamnose[66,67].

Le degré de polymérisation des hémicelluloses est plus faible que celui de la cellulose, généralement compris entre 500 et 3000 unités.

Les hémicelluloses, de par leur structure diversifiée, ont un fort potentiel, et de nombreuses applications sont envisagées : comme additif alimentaire, comme base dans la production de biofilms ou bien dans l'industrie textile[68–70].

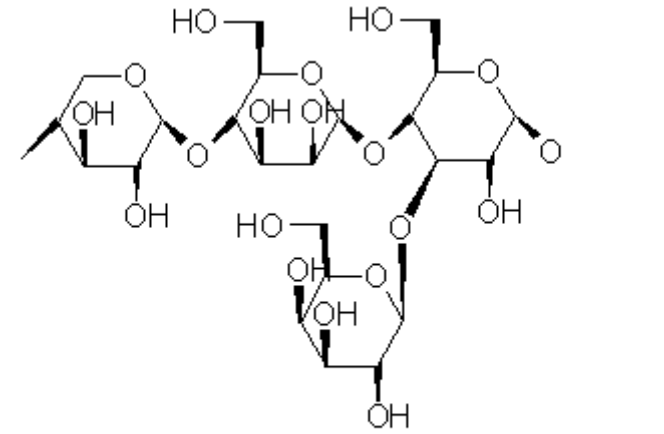


Figure 17. Représentation d'un oligomère d'hémicelluloses.

2.3 La lignine

La lignine est le troisième élément majoritaire constitutif de la matière végétale. Elle représente de 10 à 25 % de la masse totale de la plante[62]. Il existe plusieurs types de lignines, puisqu'il s'agit d'hétéropolymères ramifiés de composés polyphénoliques, comme représenté à l'aide de la figure 18. Les lignines sont des polymères constitués de trois monolignols différents : l'alcool coumarylique, l'alcool conifér ylique et l'alcool sinapylique (respectivement notés 1, 2 et 3 sur la figure 19).

La lignine participe à la rigidité et la résistance de la matière végétale. Les lignines sont actuellement valorisées essentiellement en tant que combustible, pour la production d'énergie dans les papeteries notamment. De par leur abondance et leur structure diversifiée, les lignines font l'objet de nombreux travaux de recherche pour une plus grande valorisation de ses composés[71,72].

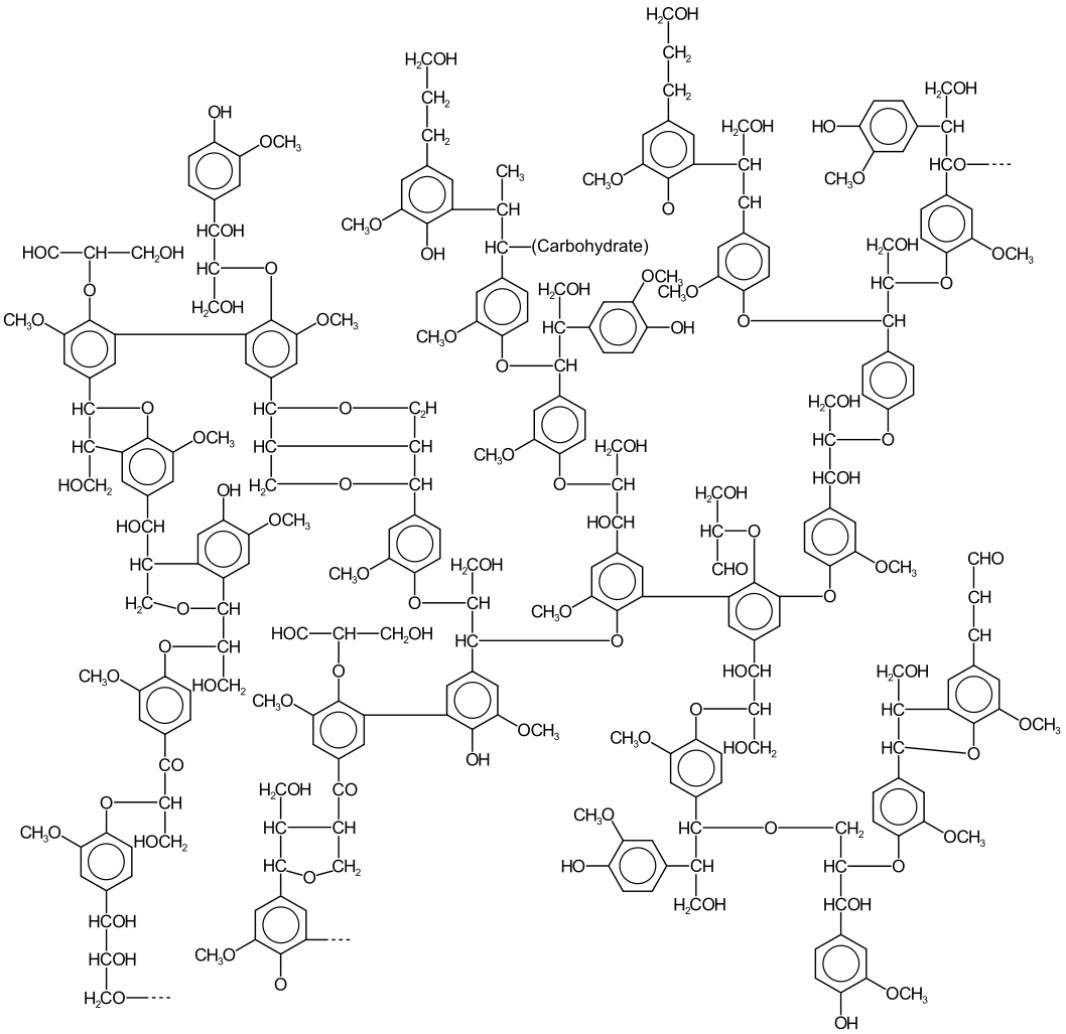


Figure 18. Représentation d'une structure possible de lignine.

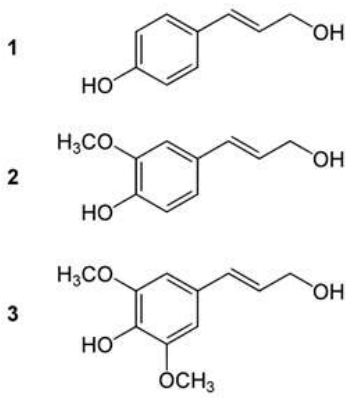


Figure 19. Monolignols constitutifs de la lignine.

2.4 L'amidon

L'amidon fait partie des molécules de réserve de la matière végétale. De plus, il s'agit d'un des apports caloriques de base de l'alimentation humaine. Essentiellement présent dans les céréales, les tubercules ou les fruits, il s'agit d'un assemblage de deux homopolymères de D-anhydroglucopyranose : l'amylose, linéaire et l'amylopectine, ramifiée. Ces deux homopolymères sont représentés respectivement par les figures 20 et 21.

Ainsi, sa formule chimique est identique à celle de la cellulose : $(C_6H_{10}O_5)_n$. Toutefois, l'amidon est un polysaccharide qui se différencie de la cellulose par son aspect ramifié. En effet, les unités de glucose sont reliées entre elles par deux types de liaisons : des liaisons α (1-4) et α (1-6).

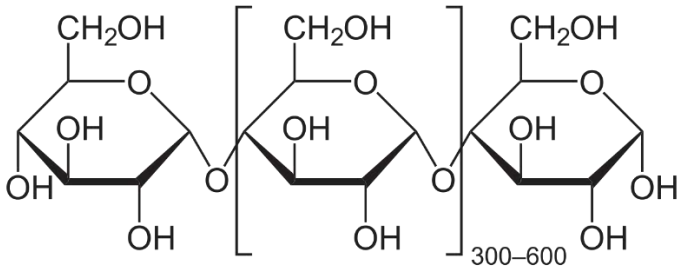


Figure 20. Représentation de l'homopolymère d'amylose.

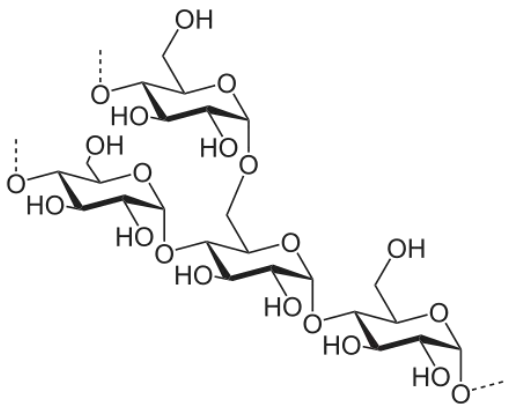


Figure 21. Représentation de l'homopolymère d'amylopectine.

Après dépolymérisation, les sucres constitutifs de l'amidon subissent généralement une fermentation afin d'obtenir du bioéthanol.

2.5 Les protéines

Les protéines sont composées d'un agencement de plusieurs acides aminés, regroupés entre eux par des liaisons peptidiques, formant des chaines polypeptidiques.

Les protéines permettent la réalisation de la plupart des fonctions biologiques. Elles ont un rôle structurel pour la cellule, une activité de transport de molécules, de régulation, d'activité enzymatique, de défense, et bien d'autres[73].

La valorisation des protéines végétales est en plein essor. En effet, la consommation mondiale de protéines devrait doubler en l'espace de dix ans. Les protéines végétales pourraient remplacer les protéines animales. A titre de comparaison, la quantité d'énergie nécessaire à la production de protéines végétales est huit fois inférieure à celle requise pour l'obtention de protéines d'origine animale[74]. Les protéines pourraient également être valorisées dans le secteur pharmaceutique et en tant qu'additifs alimentaires.

2.6 Les lipides

Les lipides sont des molécules hydrophobes ou amphilyophiles. On peut citer les acides gras, les stérols, les cires ou encore les vitamines liposolubles parmi les lipides principaux.

Les lipides, et plus précisément les triglycérides assurent le stockage de l'énergie nécessaire au bon développement de la biomasse végétale.

Les lipides peuvent être valorisés et utilisés pour la production de biodiesel, mais également pour créer des produits dérivés du glycérol, et pour ses acides gras insaturés[61,75,76].

3. La bioraffinerie : concept et procédés

3.1 Concept et définitions de la bioraffinerie

Aujourd'hui, les besoins économiques et de réduction des impacts environnementaux[77] conduisent à envisager la valorisation de la matière végétale suivant un schéma permettant de créer simultanément différents produits, afin de développer des alternatives à l'industrie basée sur les ressources fossiles, qui fournit non seulement de l'énergie, mais aussi une grande variété de produits chimiques organiques.

Le concept émergent d'industries capables de créer une large gamme de produits à partir de ressources renouvelables s'appelle le bioraffinage[78]. Cette expression met en évidence les similitudes importantes avec les raffineries pétrolières. La raffinerie traditionnelle convertit le pétrole en carburants, en molécules plateformes pour la pétrochimie, et en spécialités chimiques telles que les lubrifiants et les solvants. Ainsi, de multiples produits peuvent être générés à partir de la biomasse végétale[79,80], ce qui conduit à maximiser l'utilisation des matières premières. Cette analogie, mise en évidence par Kamm B. et Kamm M. est représentée sur la figure 22.

Bien que ce concept ait été découvert au XIXème siècle, la production de biocarburant n'a réellement émergé qu'à l'issue du choc pétrolier de 1973, afin de trouver une alternative crédible

au pétrole, dont le prix n'a cessé d'augmenter. Les principales recherches sur le développement des technologies de bioraffinage ont démarré au début des années 1990.

Le concept de bioraffinerie a été défini pour la première fois en 1997: les bioraffineries vertes représentent des systèmes complexes (et entièrement intégrés) de technologies durables, respectueuses de l'environnement et respectueuses des ressources, pour l'utilisation globale et l'exploitation des matières premières biologiques sous forme de biomasse et de résidus provenant d'une utilisation durable des terres locales[81].

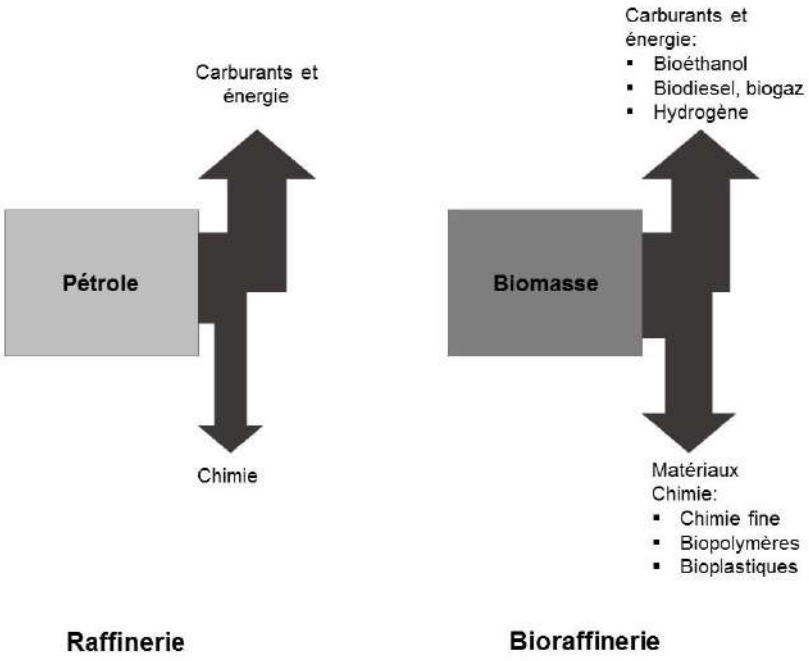


Figure 22. Analogie de fonctionnement entre raffinerie pétrolière et bioraffinerie, selon Kamm et Kamm 2007[82].

Le bioraffinage peut également être défini comme la transformation de façon durable de la biomasse en un éventail de produits commercialisables (nourritures animales, additifs alimentaires, matériaux et produits chimiques) et d'énergie (combustibles, énergie et chaleur)[83].

Le NREL (National Renewable Energy Laboratory) a publié la définition suivante: une bioraffinerie est une installation qui intègre des processus de conversion de la biomasse et de l'équipement pour produire des combustibles, de l'énergie et des produits chimiques à partir de la biomasse. Le concept de la bioraffinerie est analogue aux raffineries de pétrole d'aujourd'hui, qui produisent de multiples carburants et produits dérivés du pétrole. Les bioraffineries industrielles ont été identifiées comme la voie la plus prometteuse pour la création d'une nouvelle industrie biologique nationale[84].

Selon le type de matières premières utilisées pour produire des biocarburants[85] et des produits biosourcés[86,87], les bioraffineries peuvent être classées en trois générations. Ainsi, les bioraffineries de première génération sont basées sur l'utilisation directe de formes traditionnelles de biomasse agricole, telles que le maïs, le blé, la canne à sucre ou le soja. Les bioraffineries de deuxième génération utilisent des ressources lignocellulosiques, composées principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Enfin, les installations industrielles qui utilisent les résidus agricoles, des déchets urbains, ou les microalgues comme matière première constituent la troisième génération de bioraffineries[24,88].

Actuellement, les bioraffineries de première génération sont les plus développées à travers le monde, notamment aux États-Unis, au Canada et au Brésil. Néanmoins, ce type de bioraffinerie est de plus en plus contesté, pour deux raisons principales: le changement d'affectation des terres nécessaires pour une forte production de biomasse et la compétition entre la production de denrées alimentaires et de biomasse à visée énergétique.

Ainsi, les ressources lignocellulosiques font l'objet de nombreux travaux de recherche. En effet, il s'agit d'une biomasse abondante dont le prix est accessible, et qui ne génère pas les problématiques liées aux bioraffineries de première génération[89]. Les bioraffineries de deuxième génération sont principalement installées aux États-Unis, en Chine et au Canada. Ces dernières années ont révélé un intérêt croissant des pays d'Europe du Nord, fortement boisés.

Finalement, les bioraffineries de micro-algues sont actuellement en phase de recherche et de développement. Néanmoins, certaines bioraffineries de troisième génération basées sur l'utilisation de déchets (animaux, aliments et déchets urbains) existent déjà en Europe.

Un autre avantage potentiel du développement des bioraffineries est la disponibilité de matières premières locales. Ce point pourrait être essentiel pour éviter les impacts environnementaux causés par le transport, et pourrait stabiliser l'économie locale des différents pays, qui ne seraient plus dépendants des pays producteurs et exportateurs de ressources fossiles. Cela pourrait donc constituer une avancée majeure vers une plus grande durabilité des systèmes industriels[90,91].

Cependant, le choix des matières premières à utiliser est crucial, car il dictera en conséquence les produits finaux qui seront développés. En effet, les types de biomasse peuvent avoir de fortes disparités de composition, et peuvent ainsi conduire à créer des produits différents[60]. La figure 23 offre une représentation du potentiel et de la variété des produits qui peuvent être créés à partir de bioraffineries.

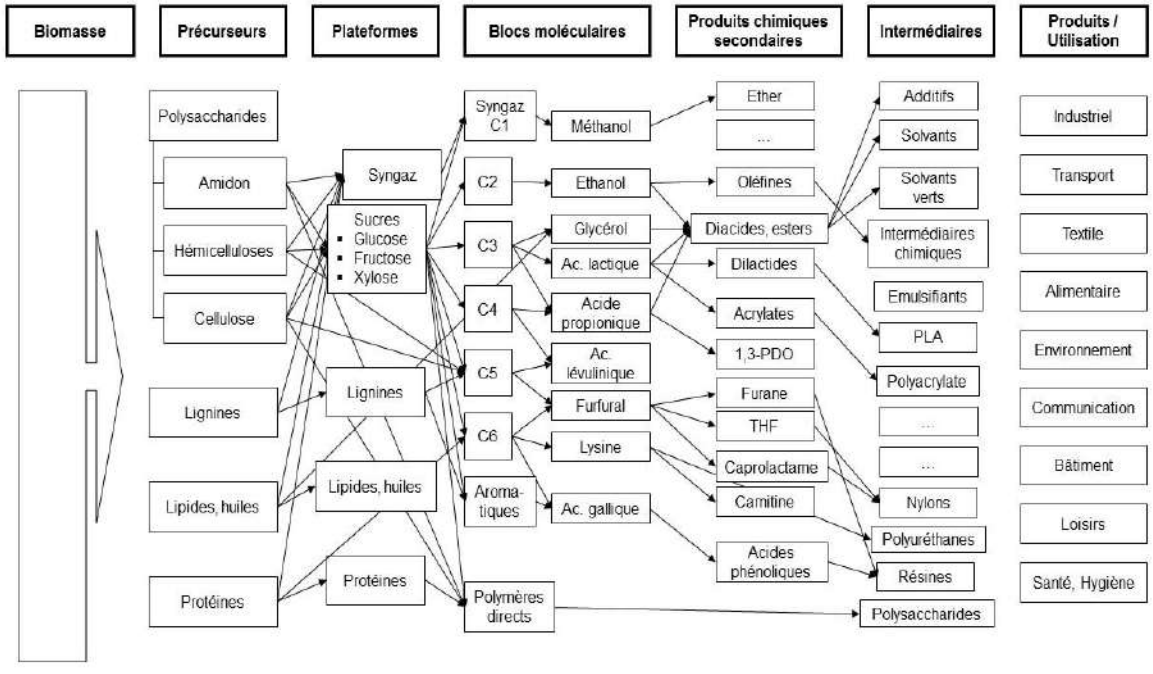


Figure 23. Modèle simplifié représentant la variété de produits biosourcés issus de la bioraffinerie[87,92].

Il est donc possible de valoriser la totalité de la biomasse pour produire des molécules (pour la chimie verte), des carburants et de l'énergie, mais aussi des spécialités chimiques telles que les biolubrifiants et les biosolvants. Le schéma de principe de la bioraffinerie est présenté figure 24,

mettant en évidence les différents types de procédés employés (chimiques, thermochimiques, biologiques principalement), ainsi que les produits potentiellement obtenus en sortie de procédé[93].

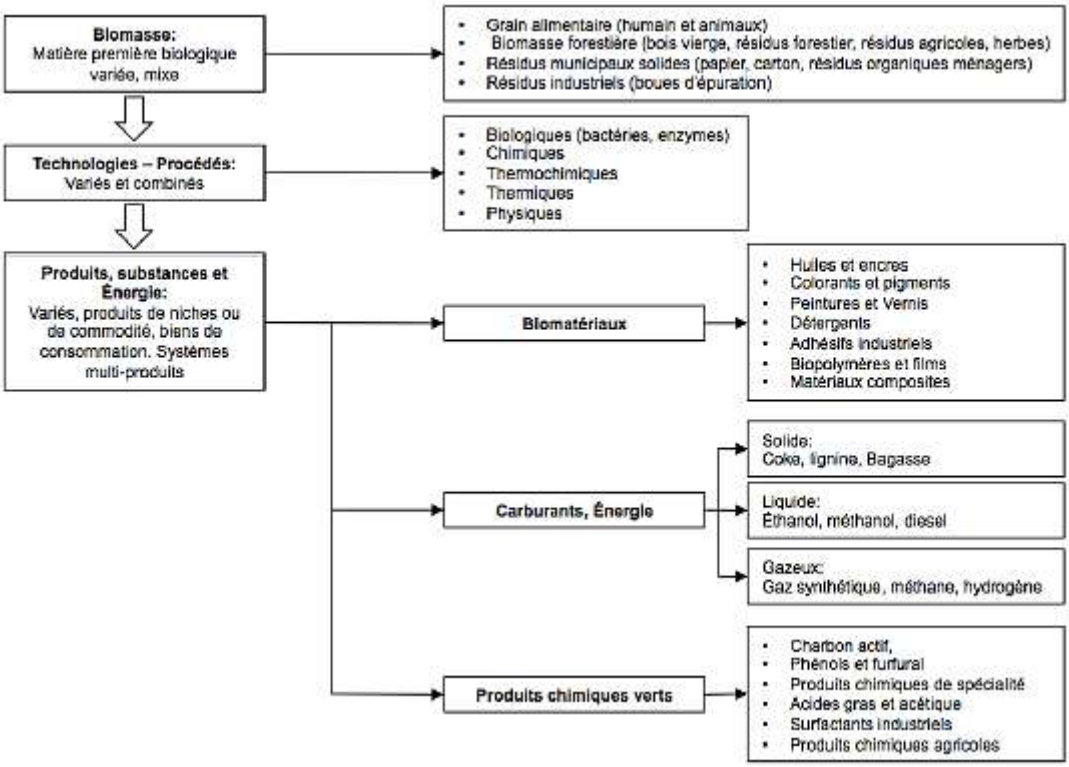


Figure 24. Principe et produits issus du bioraffinage, d'après Liard, 2011[93].

3.2 Procédés de bioraffinage

Au sein des bioraffineries, il est possible de retrouver une grande variété de procédés de production employés. En effet, il est nécessaire que ce type d'industrie ait un mode de fonctionnement adaptatif face au caractère hétérogène de la biomasse. Il existe effectivement des différences importantes de composition entre différents types de biomasse végétale[59], ainsi que des disparités au sein de la même biomasse, en fonction de paramètres tels que l'humidité, la température ou autres, qui peuvent influer sur les cultures et donc sur la composition de la biomasse en fonction des années.

Afin de transformer efficacement la biomasse, les bioraffineries sont constituées de procédés physiques, chimiques, biologiques et thermiques. De nombreux procédés de séparation différents peuvent également être retrouvés dans les bioraffineries, en fonction des propriétés et caractéristiques des divers produits intermédiaires qu'il convient de purifier et de valoriser[94]. De plus, le bioraffinage implique une optimisation des systèmes de production, d'un point de vue technique afin de maximiser la valorisation de la biomasse, mais aussi d'un point de vue économique et environnemental[43].

Actuellement, il existe essentiellement trois modes de valorisation de la biomasse: thermique, chimique et biochimique. Une bioraffinerie peut être constituée de différents types de procédés, et allier à la fois des systèmes thermochimiques et biologiques. Ce concept est représenté sur la figure 25, qui explicite le concept de bioraffinerie défini par le NREL.

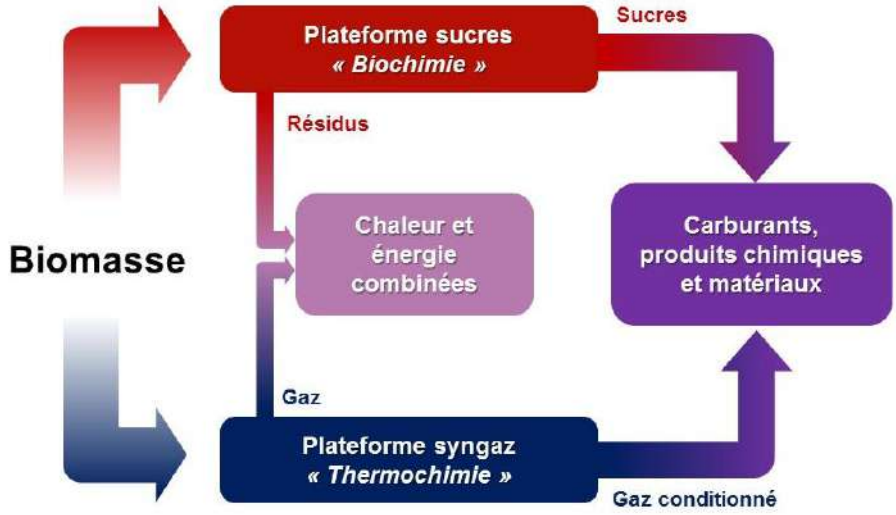


Figure 25. Concept de bioraffinerie couplant des procédés thermochimiques et biochimiques[84].

Les principaux travaux de recherche concernent surtout la voie dite thermochimique et celle dite biochimique[95,96].

La voie thermochimique consiste en une étape de décomposition, à température élevée, de la matière végétale. On obtient alors un résidu solide, liquide ou même gazeux selon le prétraitement appliqué. Un gaz de synthèse est ensuite produit puis transformé en chaînes d'hydrocarbures de longueurs variables compatibles avec une production de diesel, de kérosène, d'essence et de bases pétrochimiques.

La voie biochimique se focalise sur la dépolymérisation des constituants de la biomasse puis leur conversion sous l'action d'enzymes.

3.2.1 Procédés thermiques

Les procédés thermiques impliquent d'exposer la biomasse à valoriser à des températures élevées, en présence d'une quantité variable d'oxygène en fonction du procédé employé. Du fait des températures élevées qui sont appliquées, les procédés thermiques peuvent être appliqués à la plupart des biomasses : les biomasses fermentables (comme le maïs par exemple), et les ressources lignocellulosiques. En effet, l'exposition à des températures élevées, en présence de réactifs chimiques, va permettre l'hydrolyse et la dépolymérisation des fibres végétales. La conversion thermique de la biomasse présente un fort potentiel pour la production de chaleur, d'électricité et de biocarburants.

Les procédés thermiques les plus couramment utilisés sont la combustion, la gazéification et la pyrolyse[97].

- **La combustion** est un procédé bien établi, largement pratiqué avec de nombreux exemples d'applications au sein d'usines entièrement dédiées à la combustion, ou bien pour générer de l'énergie comme coproduit dans d'autres usines. En présence d'air, la biomasse est brûlée, à environ 100°C. Des gaz vont être libérés lors de la combustion : COV, monoxyde de carbone, méthane… L'énergie libérée est ensuite convertie en énergie mécanique ou directement restituée sous forme de chaleur. Les rendements de ce type d'installation étant moindres par rapport à la combustion du charbon, ce type de valorisation est généralement effectué dans

des pays tropicaux, afin d'exploiter au mieux des matières végétales à fort pouvoir calorifique et à croissance rapide, comme certains bois tropicaux. Afin de maximiser l'efficacité de la combustion, il est nécessaire de posséder une matière végétale à faible taux d'humidité. Des étapes de séchage peuvent donc être réalisées en amont du procédé de combustion[98].

- **La gazéification** est un procédé dans lequel la biomasse va être soumise à des températures plus élevées que pour la combustion (de l'ordre de 800 à 900°C)[98]. De plus, l'oxygène doit être présent en de plus faibles quantités. La combustion est donc incomplète, et va conduire à la formation d'un gaz de synthèse essentiellement constitué de monoxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène. La gazéification est donc un moyen efficace de conversion de la biomasse lignocellulosique de faible coût en différents gaz, ensuite utilisés pour la production combinée de chaleur, d'électricité, de carburants et de produits chimiques[60,99,100].

- **La pyrolyse** de la biomasse est quant à elle réalisée en l'absence totale d'oxygène. Les températures appliquées sont généralement comprises entre 400 et 650 °C[97]. Ce procédé mène à la formation de trois produits : du bio-charbon, un gaz de synthèse et une bio-huile. Ces trois produits sont ensuite essentiellement valorisés pour la production d'énergie ou d'électricité. De nombreux travaux sont en cours de réalisation afin de valoriser la bio-huile, également appelée huile de pyrolyse. La figure 26 montre l'étendue de son potentiel, avec des applications comme les carburants ou pour la production de produits chimiques notamment. Néanmoins, des étapes supplémentaires sont nécessaires à l'issue de la pyrolyse.

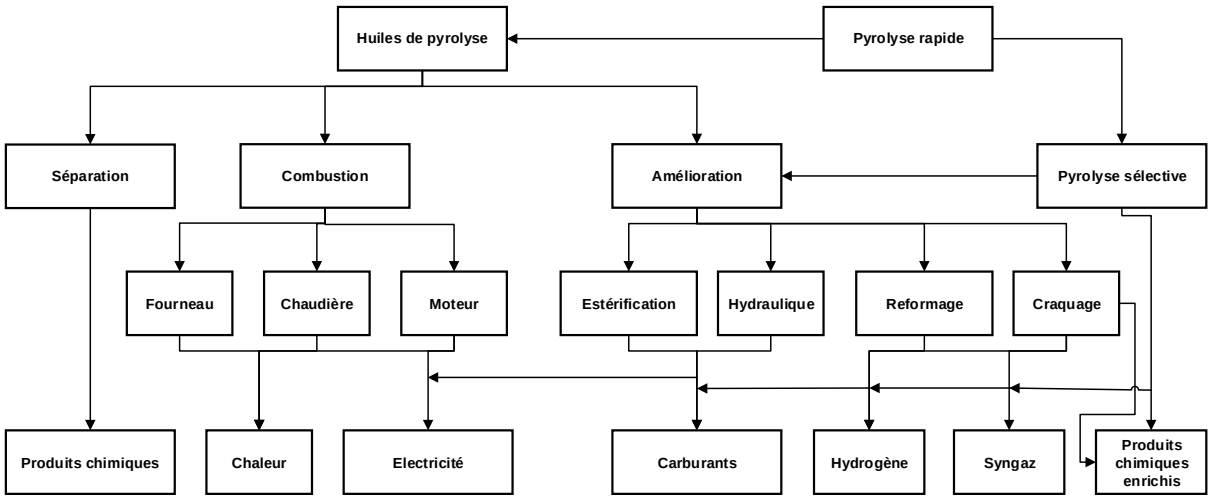


Figure 26. Représentation des différentes voies de valorisation possibles de l'huile obtenue par pyrolyse de biomasse, d'après Chen et al, 2012[97].

3.2.2 Procédés chimiques

Les procédés chimiques sont généralement utilisés à la suite de l'étape de gazéification au sein des bioraffineries. Le gaz de synthèse obtenu, composé de méthane, de monoxyde de carbone et d'hydrogène est ensuite utilisé pour la production d'électricité en tant que combustible.

Il est également possible de réaliser des traitements chimiques sélectifs sur des constituants précis de la matière végétale[101,102]. Ainsi, la cellulose peut être convertie en molécules plateformes pour la chimie verte : glucose[103] et sorbitol[104] pour l'industrie alimentaire ou bien en hydroxyméthylfurfural[105].

3.2.3 Procédés biochimiques

Les procédés biochimiques permettent de réaliser la conversion des sucres constitutifs de la biomasse végétale en plusieurs produits (alcools ou acides organiques). Il s'agit de la fermentation, rendue possible par l'action d'enzymes ou de bactéries. En fonction de la biomasse utilisée, des étapes de prétraitements, d'hydrolyse, de dépolymérisation peuvent être nécessaires afin de faciliter l'accessibilité aux polysaccharides[106] (cellulose, hémicelluloses, amidon notamment). La figure 27 représente le procédé général de conversion de la biomasse en bioéthanol.

Les hydrolyses de la biomasse peuvent se faire à l'eau sous pression, ou bien avec l'ajout d'acide sulfurique. Des traitements alcalins sont également possibles, comme appliqués en première étape du procédé Kraft, pour la libération des fibres cellulosiques du bois[107,108]. Les prétraitements physiques ou mécaniques par extrusion bi-vis notamment sont également possibles, en fonction du type de biomasse[109]. L'hydrolyse peut également être réalisée via la voie enzymatique, grâce à l'utilisation de cellulases notamment[110,111].

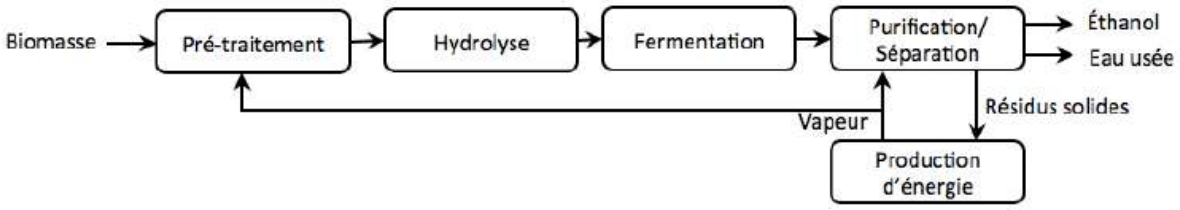


Figure 27. Procédé général de conversion de la biomasse en bioéthanol, d'après Hamelinck et al, 2005[106].

Les premières voies de valorisation des sucres par fermentation concernaient essentiellement les sucres C6, provenant de la cellulose ou de l'amidon. Plus récemment, la valorisation par fermentation des sucres C5 et C6 issus des hémicelluloses s'est également répandue[68,106,112].

Au vu des nombreux procédés et des diverses configurations possibles, la mise en place et l'élaboration d'un système de bioraffinage peut être complexe. Il convient de déterminer quelle biomasse sera utilisée, quelles sont ses spécificités, et quels sont les produits finaux qui seront obtenus.

Le principal enjeu est le remplacement de l'industrie du pétrole, et donc d'ouvrir de nouvelles voies de production à l'ensemble des produits dérivés du raffinage de ressources fossiles. La chimie des produits biosourcés doit donc s'appuyer sur le développement de procédés adaptés, avec une prise en compte de leur impact sur l'environnement.

References

1. Brundtland, G. H. *Report of the World Commission on environment and development:" our common future."*. (United Nations, 1987).

2. Peet, R. & Watts, M. *Liberation ecologies: environment, development and social movements*. (Routledge, 2004).

3. Aminuddin, A. S. A. & Nawawi, M. K. M. Investigation of the Philosophy Practised in Green and Lean Manufacturing Management. *Int. J. Cust. Relatsh. Mark. Manag. IJCRMM* **4,** 1–12 (2013).

4. Feuillette, S. *et al.* Évaluation monétaire des services écosystémiques. Un exemple d'usage dans la mise en place d'une politique de l'eau en France, Monetary valuation of ecosystem services. An example through a water policy implementation in France. *Nat. Sci. Sociétés* **23,** 14–27 (2015).

5. Hartwick, J. M. Intergenerational equity and the investing of rents from exhaustible resources. *Am. Econ. Rev.* **67,** 972–974 (1977).

6. Hartwick, J. M. Substitution among exhaustible resources and intergenerational equity. *Rev. Econ. Stud.* **45,** 347–354 (1978).

7. Hartwick, J. M. Natural resources, national accounting and economic depreciation. *J. Public Econ.* **43,** 291–304 (1990).

8. Jacobs, P. & Sadler, B. *Développement durable et évaluation environnementale: perspectives de planifications d'un avenir commun*. (Conseil candadien de la recherche sur l'évaluation environnementale= Canadian Environmental Assesment Research Council, 1990).

9. Sikdar, S. K. Sustainable development and sustainability metrics. *AIChE J.* **49,** 1928–1932 (2003).

10. Passet, R. *L'économique et le vivant*. (FeniXX, 1995).

11. Objectifs de développement durable. *Développement durable*

12. Lewandowska, A. & Kurczewski, P. ISO 14062 in theory and practice—ecodesign procedure. Part 1: structure and theory. *Int. J. Life Cycle Assess.* **15,** 769–776 (2010).

13. Kurczewski, P. & Lewandowska, A. ISO 14062 in theory and practice—ecodesign procedure. Part 2: practical application. *Int. J. Life Cycle Assess.* **15,** 777–784 (2010).

14. Conseil national de la consommation (CNC). Guide pratique des allégations environnementales à l'usage des professionnels et des consommateurs.

15. Knight, P. & Jenkins, J. O. Adopting and applying eco-design techniques: a practitioners perspective. *J. Clean. Prod.* **17,** 549–558 (2009).

16. CGPME & ADEME. *Guide pratique de l'éco-conception pour une démarche responsable*. (ADEME).

17. L'écoconception. *ADEME* Available at: http://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/ameliorer-pratiques/lecoconception. (Accessed: 9th May 2018)

18. Baumann, H., Boons, F. & Bragd, A. Mapping the green product development field: engineering, policy and business perspectives. *J. Clean. Prod.* **10,** 409–425 (2002).

19. Willems, M. L. A. & Stevels, A. L. N. A financial model for environment-friendly changes in designs of electronic products. in *International Conference on Clean Electronics Products and Technology, 1995. (CONCEPT)* 83–87 (1995). doi:10.1049/cp:19951163

20. US EPA, O. Understanding Global Warming Potentials. *US EPA* (2016). Available at: https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials. (Accessed: 10th May 2018)

21. ISO/TS 14067:2013 - Gaz à effet de serre -- Empreinte carbone des produits -- Exigences et lignes directrices pour la quantification et la communication. Available at: https://www.iso.org/fr/standard/59521.html. (Accessed: 10th May 2018)

22. ISO 14046:2014 - Management environnemental -- Empreinte eau -- Principes, exigences et lignes directrices. Available at: https://www.iso.org/fr/standard/43263.html. (Accessed: 10th May 2018)

23. Risch, E., Roux, P., Boutin, C. & Héduit, A. L'analyse de cycles de vie des systèmes d'assainissement : un outil complémentaire d'aide à la décision. *Sci. Eaux Territ. Rev. IRSTEA* 82–90 (2012).

24. Azapagic, A. Sustainability considerations for integrated biorefineries. *Trends Biotechnol.* **32,** 1–4 (2014).

25. Jolliet, O., Saadé, M. & Crettaz, P. *Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan*. (PPUR Presses polytechniques, 2010).

26. Kirchherr, J., Reike, D. & Hekkert, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resour. Conserv. Recycl.* **127,** 221–232 (2017).

27. Analyse de cycle de vie| Développement Durable | Kaori. Available at: http://www.agencekaori.com/analyse-de-cycle-de-vie/. (Accessed: 1st August 2018)

28. À quoi sert une ACV ? *ADEME* Available at: https://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/a-quoi-sert-acv. (Accessed: 1st August 2018)

29. ISO, I. 14040: Environmental management–life cycle assessment–principles and framework. (2006).

30. ISO, I. 14044: Environmental Management, Life Cycle Assessment, Requirements and Guidelines. (2006).

31. Alvarez-Gaitan, J. P., Peters, G. M., Short, M. D., Schulz, M. & Moore, S. Understanding the impacts of allocation approaches during process-based life cycle assessment of water treatment chemicals: Evaluation of Disinfection and Coagulation Chemicals. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **10,** 87–94 (2014).

32. Luo, L., van der Voet, E., Huppes, G. & Udo de Haes, H. A. Allocation issues in LCA methodology: a case study of corn stover-based fuel ethanol. *Int. J. Life Cycle Assess.* **14,** 529–539 (2009).

33. Suh, S., Weidema, B., Schmidt, J. H. & Heijungs, R. Generalized Make and Use Framework for Allocation in Life Cycle Assessment. *J. Ind. Ecol.* **14,** 335–353 (2010).

34. Weidema, B. Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. *J. Ind. Ecol.* **4,** 11–33 (2000).

35. Weidema Bo. Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. *J. Ind. Ecol.* **4,** 11–33 (2008).

36. Andrianandraina, A. Approche d'éco-conception basée sur la combinaison de l'Analyse de Cycle de Vie et de l'Analyse de Sensibilité. (Ecole Centrale de Nantes, 2014).

37. Bulle, C., Jolliet, O., Humbert, S., Rosenbaum, R. & Margni, M. IMPACT World+: a new global regionalized life cycle impact assessment method. in *International Conference on*

Ecobalance, Yokohama, Japan. IMPACT World+ method downloadable at www. impactworldplus. org (2012).

38. Gluch, P. & Baumann, H. The life cycle costing (LCC) approach: a conceptual discussion of its usefulness for environmental decision-making. *Build. Environ.* **39,** 571–580 (2004).

39. Swarr, T. E. *et al.* Environmental life-cycle costing: a code of practice. *Int. J. Life Cycle Assess.* **16,** 389–391 (2011).

40. Jørgensen, A., Le Bocq, A., Nazarkina, L. & Hauschild, M. Methodologies for social life cycle assessment. *Int. J. Life Cycle Assess.* **13,** 96–103 (2008).

41. van Haaster, B., Ciroth, A., Fontes, J., Wood, R. & Ramirez, A. Development of a methodological framework for social life-cycle assessment of novel technologies. *Int. J. Life Cycle Assess.* **22,** 423–440 (2017).

42. UNEP, SETAC & Life Cycle Initiative. *Towards a Life Cycle Sustainability Assessment*. (2011).

43. Keller, H., Rettenmaier, N. & Reinhardt, G. A. Integrated life cycle sustainability assessment – A practical approach applied to biorefineries. *Appl. Energy* **154,** 1072–1081 (2015).

44. Hoogmartens, R., Van Passel, S., Van Acker, K. & Dubois, M. Bridging the gap between LCA, LCC and CBA as sustainability assessment tools. *Environ. Impact Assess. Rev.* **48,** 27–33 (2014).

45. biomass. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (eds. Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A. & McNaught, A.) (IUPAC, 2009). doi:10.1351/goldbook.B00660

46. *Code de l'énergie - Article L211-2*. *Code de l'énergie* **L211-2,**

47. Field, C. B., Behrenfeld, M. J., Randerson, J. T. & Falkowski, P. Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. *science* **281,** 237–240 (1998).

48. Oil reserves | Oil | Statistical Review of World Energy | Energy economics | BP. *bp.com* Available at: https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/oil/oil-reserves.html. (Accessed: 7th May 2018)

49. Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A. B., Kongjan, P. & Angelidaki, I. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresour. Technol.* **100,** 2562–2568 (2009).

50. Haghighi Mood, S. *et al.* Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27,** 77–93 (2013).

51. Lim, S. & Lee, K. T. Parallel production of biodiesel and bioethanol in palm-oil-based biorefineries: life cycle assessment on the energy and greenhouse gases emissions. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **5,** 132–150 (2011).

52. Song, C. *et al.* Biodiesel production process from microalgae oil by waste heat recovery and process integration. *Bioresour. Technol.* **193,** 192–199 (2015).

53. FAO Statistical Yearbook 2013. Available at: http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e.PDF. (Accessed: 7th May 2018)

54. World Energy Council. *World Energy Council* Available at: https://www.worldenergy.org/data/resources/country/france/biomass/.

55. INSEE. Consommation de produits pétroliers en 2016 | Insee. Available at: https://www.insee.fr/fr/statistiques/2119673. (Accessed: 7th May 2018)

56. La surface forestière en France métropolitaine - INVENTAIRE FORESTIER. Available at: https://inventaire-forestier.ign.fr/spip.php?rubrique11. (Accessed: 7th May 2018)

57. Renewables in Electricity Production | Statistics Map by Region | Enerdata. Available at: https://yearbook.enerdata.net/renewables/renewable-in-electricity-production-share.html. (Accessed: 7th May 2018)

58. International Energy Agency. Available at: http://www.iea.org/countries/membercountries/france/. (Accessed: 7th May 2018)

59. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. & Vassileva, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **89,** 913–933 (2010).

60. Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **51,** 1412–1421 (2010).

61. Zheng, H. *et al.* Disruption of Chlorella vulgaris Cells for the Release of Biodiesel-Producing Lipids: A Comparison of Grinding, Ultrasonication, Bead Milling, Enzymatic Lysis, and Microwaves. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **164,** 1215–1224 (2011).

62. Zhang, L., Xu, C. (Charles) & Champagne, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers. Manag.* **51,** 969–982 (2010).

63. Fengel, D. & Wegener, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. (Walter de Gruyter, 1983).

64. Liu, R., Yu, H. & Huang, Y. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* **12,** 25–34 (2005).

65. Sun, R., Sun, X. F. & Tomkinson, J. Hemicelluloses and Their Derivatives. in *Hemicelluloses: Science and Technology* (eds. Gatenholm, P. & Tenkanen, M.) **864,** 2–22 (American Chemical Society, 2003).

66. Ebringerová, A. Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses. *Macromol. Symp.* **232,** 1–12 (2005).

67. Scheller, H. V. & Ulvskov, P. Hemicelluloses. *Annu. Rev. Plant Biol.* **61,** 263–289 (2010).

68. Christopher, L. Adding value prior to pulping: bioproducts from hemicellulose. in *Global Perspectives on Sustainable Forest Management* (InTech, 2012).

69. Jacquemin, L. *et al.* Comparison of different twin-screw extraction conditions for the production of arabinoxylans. *Carbohydr. Polym.* **116,** 86–94 (2015).

70. Jacquemin, L. *et al.* Performance evaluation of a semi-industrial production process of arabinoxylans from wheat bran. *Process Biochem.* **50,** 605–613 (2015).

71. Bouxin, F. Solvolyse des lignines: production de synthons aromatiques de faibles masses. (Reims, 2011).

72. Ragauskas, A. J. *et al.* Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* **344,** 1246843–1246843 (2014).

73. Lodish *et al.* Biologie moléculaire de la cellule. Available at: https://www.unitheque.com/Livre/de_boeck_superieur/Biologie_moleculaire_de_la_cellule-72208.html. (Accessed: 8th May 2018)

74. Latieule, S. La valorisation des protéines végétales au cœur du projet Improve. *Formule Verte*

75. Bertoldi, F. C., Sant'Anna, E., da Costa Braga, M. V. & Oliveira, J. L. B. Lipids, fatty acids composition and carotenoids of Chlorella vulgaris cultivated in hydroponic wastewater. *Grasas Aceites* **57,** 270–274 (2006).

76. Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P.-Y. & Vaca-Garcia, C. Morphology, composition, production, processing and applications of Chlorella vulgaris: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **35,** 265–278 (2014).

77. Laurent, P., Roiz, J., Wertz, J.-L., Richel, A. & Paquot, M. Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie. *Biotechnol. Agron. Société Environ.* **15,** 597–610 (2011).

78. Gwehenberger, G. & Narodoslawsky, M. Sustainable processes—The challenge of the 21st century for chemical engineering. *Process Saf. Environ. Prot.* **86,** 321–327 (2008).

79. Ghatak, H. R. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15,** 4042–4052 (2011).

80. Ragauskas, A. J. *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials. *science* **311,** 484–489 (2006).

81. Kamm, B., Kamm, M. & Soyez, K. The green biorefinery, concept of technology. in *First international symposium on green biorefinery) Neuruppin, Society of Ecological Technology and System Analysis, Berlin* (1998).

82. Kamm, B. & Kamm, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. *Ullmanns Encycl. Ind. Chem.* 659–688 (2007). doi:10.1002/14356007.l04_l01

83. Sonnenberg, A., Baars, J. & Hendrickx, P. IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery. (2007).

84. National Renewable Energy Laboratory. Conceptual biorefinery. <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> (retrieved 01.08. 05). (2005).

85. Ogier, J. C., Ballerini, D., Leygue, J. P., Rigal, L. & Pourquie, J. Ethanol Production from Lignocellulosie Biomass. *Rev. Inst. Francais Pet.* **54,** 67–94 (1999).

86. Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C. & Murali, N. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. *Energy Fuels* **20,** 1727–1737 (2006).

87. Werpy, T. *et al. Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*. (DTIC Document, 2004).

88. Parajuli, R. *et al.* Biorefining in the prevailing energy and materials crisis: a review of sustainable pathways for biorefinery value chains and sustainability assessment methodologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43,** 244–263 (2015).

89. Kamm, B. & Kamm, M. Principles of biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **64,** 137–145 (2004).

90. Van Dyne, D. L., Blase, M. G. & Clements, L. D. A strategy for returning agriculture and rural America to long-term full employment using biomass refineries. *Perspect. New Crops New Uses ASHS Press Alex. Va* 114–123 (1999).

91. Clark, J. H. *et al.* Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. *Green Chem.* **8,** 853 (2006).

92. Kamm, B. & Kamm, M. Biorefineries – Multi Product Processes. in *White Biotechnology* (eds. Ulber, R. & Sell, D.) **105,** 175–204 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).

93. Liard, G. Intégration de l'analyse du cycle de vie dans le processus de prise de décision: application à la bioraffinerie à base de triticale en Alberta. (École Polytechnique de Montréal, 2011).

94. Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U. W. & Ramarao, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep. Purif. Technol.* **62,** 1–21 (2008).

95. Mu, D., Seager, T., Rao, P. S. & Zhao, F. Comparative Life Cycle Assessment of Lignocellulosic Ethanol Production: Biochemical Versus Thermochemical Conversion. *Environ. Manage.* **46,** 565–578 (2010).

96. Jeswani, H. K., Falano, T. & Azapagic, A. Life cycle environmental sustainability of lignocellulosic ethanol produced in integrated thermo-chemical biorefineries. *Biofuels Bioprod. Biorefining* (2015).

97. *Handbook of climate change mitigation*. (Springer, 2012).

98. Goyal, H. B., Seal, D. & Saxena, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **12,** 504–517 (2008).

99. Spath, P. L. & Dayton, D. C. *Preliminary screening–technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas*. (National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US), 2003).

100. Hytönen, E. & Stuart, P. Integrating bioethanol production into an integrated kraft pulp and paper mill: techno-economic assessment. *Pulp Pap. Can.* **110,** 25–32 (2009).

101. Kunkes, E. L. *et al.* Catalytic Conversion of Biomass to Monofunctional Hydrocarbons and Targeted Liquid-Fuel Classes. *Science* **322,** 417–421 (2008).

102. Huber, G. W., Iborra, S. & Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **106,** 4044–4098 (2006).

103. Kobayashi, H. *et al.* High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from Cellulose Using Simple Activated Carbons and Trace Hydrochloric Acid. *ACS Catal.* **3,** 581–587 (2013).

104. Shrotri, A., Tanksale, A., Norberto Beltramini, J., Gurav, H. & V. Chilukuri, S. Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2,** 1852–1858 (2012).

105. N. Chheda, J., Román-Leshkov, Y. & A. Dumesic, J. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chem.* **9,** 342–350 (2007).

106. Hamelinck, C. N., Hooijdonk, G. van & Faaij, A. P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass Bioenergy* **28,** 384–410 (2005).

107. Sixta, H. & Schild, G. A new generation kraft process. *Lenzing. Berichte* **87,** 26–37 (2009).

108. Van Heiningen, A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. *Pulp Pap. Can.* **107,** 38–43 (2006).

109. Zeitoun, R., Pontalier, P. Y., Marechal, P. & Rigal, L. Twin-screw extrusion for hemicellulose recovery: Influence on extract purity and purification performance. *Bioresour. Technol.* **101,** 9348–9354 (2010).

110. Kristensen, J. B., Börjesson, J., Bruun, M. H., Tjerneld, F. & Jørgensen, H. Use of surface active additives in enzymatic hydrolysis of wheat straw lignocellulose. *Enzyme Microb. Technol.* **40,** 888–895 (2007).

111. Aden, A. *et al. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover*. (National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US), 2002).

112. Perez-Cantu, L. *et al.* Comparison of pretreatment methods for rye straw in the second generation biorefinery: Effect on cellulose, hemicellulose and lignin recovery. *Bioresour. Technol.* **142,** 428–435 (2013).

III. Sustainable design of biorefinery processes: existing practices and new methodology

R. JULIO ✉, J. ALBET, C. VIALLE, C. VACA-GARCIA, C. SABLAYROLLES

Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, Toulouse, France

Email : remi.julio@ensiacet.fr

Cette publication a été acceptée et publiée dans le journal *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*
DOI : 10.1002/bbb.1749

N.B. : Afin de structurer ce chapitre de façon cohérente, certaines parties de cette revue de la littérature ont été détaillées auparavant. C'est notamment le cas de la définition du concept de bioraffinerie et de la présentation de la méthodologie de l'Analyse du Cycle de Vie. Les parties redondantes ont donc été grisées et écrites en italique au sein de cette revue de la littérature afin d'éviter une relecture superflue.

Abstract

Nowadays, eco-designing products is increasingly practiced. The next challenge for sustainability is to optimize production processes. Biorefineries are particularly concerned with this improvement, because they use renewable resources. To identify the contribution of transformation processes to the overall environmental impacts, Life Cycle Assessment (LCA) appears as the adequate method. A literature review highlights that LCA is mainly performed on biorefineries to compare biomass feedstocks between them and to a fossil reference. Another part of environmental LCA compares the impacts of different processing routes. Nevertheless, these evaluations concern already designed processes. Generally, processes are considered as a unique operation in assessments. However, some criteria like operating conditions can notably modify environmental burdens. The eco-design of biorefinery processes can be guided by coupling process simulation to LCA. This method has been emerging in the chemical sector in recent years. Consequently, this paper proposes a new methodological approach to assessing the complete sustainability of biorefinery processes, since its first design stages. In addition to coupling process simulation and environmental LCA, the other pillars of sustainability will be assessed. Indeed, Life Cycle Costing and Social Life Cycle Assessment can be performed to obtain an integrated methodological framework. The simultaneous optimization of the environmental, economic, and social performances of the process can lead to antagonist ways of improving. Consequently, compromises should be realized. Thereby, the multi-objective optimization can be accomplished by a metaheuristic method supported by a decision-making tool. Finally, the main limits of this method and some perspectives and ways for improving are discussed.

Keywords: Life Cycle Assessment; eco-design; sustainability; modeling; process simulation; biorefinery; biomass; multi-objective optimization; decision-making process

Introduction

Since the beginning of the Industrial Revolution, worldwide development and the global economy have been based on the use of fossil resources, mainly petroleum, coal, and natural gas. For the first time in the modern history of human society, this growth is threatened. Actually, the current way of development brings out two major issues: the depletion of fossil reserves and the constant increase of environmental damages. Consequently, one of the most important challenges is to establish the future of the global industry, which has to be based on the use of renewable resources, having a long-term vision and respecting the requirements of sustainability.

In 1987, a definition of sustainable development was proposed by the World Commission on Environment and Development (WECD): sustainable development is a development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs[1]. Basically, making a system more sustainable is to make it progress simultaneously on three dimensions: economy, social, and environment[2].

To fight against the degradation of the environment, Life Cycle Assessment (LCA) seems to be the most powerful tool[3]. Indeed, sustainable development and LCA are closely linked[4,5]. Moreover, biorefineries appear as the most logical substitute of petroleum-based refineries. Indeed, this emerging concept permits to develop a wide range of bio-based products, such as chemicals, fuels, base molecules for other applications, etc. Moreover, biorefineries could be implemented everywhere, and plenty of current industries could be transformed into biorefineries, as pulp and paper plants for instance[6] or sugarcane industries[7]. However, the assessment of the environmental performances of these biorefining activities is crucial, to justify the expected benefits of such operations contrary to classical production routes.

This paper presents for the first time the biorefinery concept and the environmental LCA methodology. This section also highlights the interest of using LCA to assess biorefineries. Secondly, a state-of-the-art environmental LCA of biorefinery processes is detailed. This literature review offers the opportunity to identify improvement opportunities, and so on to propose a new methodology to perform Life Cycle Sustainability Assessments (LCSA) of high-detailed biorefining processes. This methodology is based on coupling process simulation and LCA. The three dimensions of sustainable development are assessed, and a multi-objective optimization is performed. Finally, some of the future main challenges and limits of this new methodological framework are explored.

1. Assessing biorefinery processes with LCA: a necessity

1.1 Biorefinery concept

Nowadays, there is an urgent necessity to develop alternatives to fossil resources-based industry[8]. These nonrenewable materials not only provide energy, but also a wide variety of organic chemicals. Biomass appears like the most promising option to cover these applications[9,10]. The term biomass designates renewable organic matter, like trees, agricultural crops, algae, and various residues or wastes.

The emerging concept of industries able to create a large range of products from renewable resources is called biorefining[11]. This term puts in evidence the important similarities with petroleum refineries. Indeed, multiple products can be generated from a biomass feedstock, which lead to maximize the utilization of raw materials. This analogy is represented in Figure 28.

The working field of biorefinery systems started its development since the beginning of the 1990s. The biorefinery concept was defined for the first time in 1997: green biorefineries represent complex (to fully integrated) systems of sustainable, environment and resource-friendly technologies for the comprehensive (holistic) utilization and the exploitation of biological raw materials in the form of green and residue biomass from a targeted sustainable regional land utilization[12]. A biorefinery can also be defined as sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products (food, feed, materials, and chemicals) and energy (fuels, power, and heat)[13]. The American National Renewable Energy Laboratory (NREL) published the definition: 'a biorefinery is a facility that integrates biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power, and chemicals from biomass. The biorefinery concept is analogous to today's petroleum refineries, which produce multiple fuels and products from petroleum. Industrial biorefineries have been identified as the most promising route to the creation of a new domestic bio-based industry[14].'

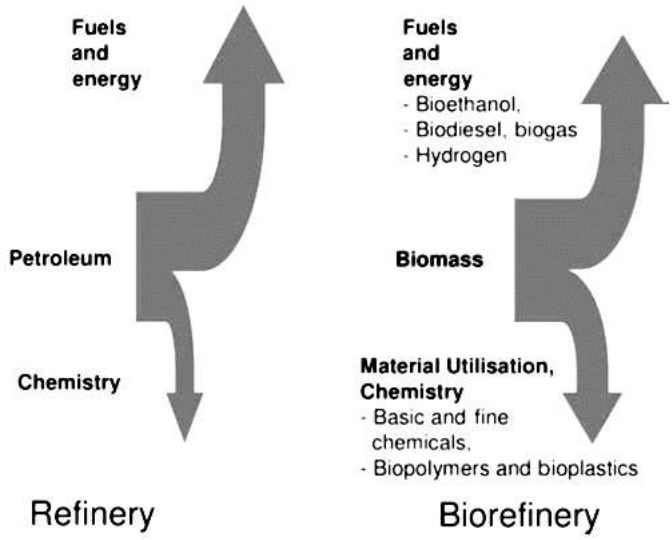


Figure 28. Analogy between petroleum refining and biorefining principles, from Kamm B. et Kamm M.[12]

Depending on the type of raw materials used to produce biofuels[15] and bio-based products[16,17], biorefineries can be classified into three generations. Therefore, first-generation biorefineries are based on the direct use of traditional forms of agricultural biomass, such as corn, maize, sugarcane, or soybean. Second-generation types use lignocellulosic feedstock, mainly composed of cellulose, hemicellulose, and lignin. Finally, industrial facilities which use agricultural residues, forestry, petroleum, and urban waste, or microalgae as feedstock biomass constitute the third generation[18,19]. In some publications, a fourth generation is described: the 'biorefinery two-platform concept', where biomass is treated simultaneously by a sugar and a syngas platform[20].

Currently, first-generation biorefineries are the most developed around the world, and particularly in the USA, Canada, and Brazil. Nevertheless, this type of biorefinery is increasingly contested, for two main reasons: change of land use and competition with food production. As a consequence, there is a growing interest for lignocellulosic feedstock, which is low-priced and abundant[21]. Second-generation biorefineries are mainly installed in the USA, China, and Canada. Nevertheless, there is a growing interest from Northern Europe countries. Microalgae biorefineries are presently at a research and development stage. Nevertheless, some third-generation biorefineries based on the use of waste (animal, food, and urban wastes) already exist in Europe. Another potential advantage of the development of biorefineries is the availability of local raw materials. This point could be essential to avoid environmental impacts caused by transportation, and could stabilize the rural economy, which will be a major step toward sustainability[22,23].

Moreover, the choice of raw materials to use is crucial, because it involves the choice of final developed products. Indeed, biomass types can have strong composition differences, and in this way lead to create different products[24]. Figure 29 offers a representation of the paramount potential of final products which can be developed in a biorefinery.

To execute the transformation of the biomass, following different steps, biorefineries are constituted of physical, chemical, biological, and thermal processes[9,18,20,25–27]. This wide variety of production processes is a necessity to transform biomass feedstock mixes, because the composition of these renewable resources can strongly vary from one sort to another[28]. Literature largely describes the biorefinery production processes. For instance, a detailed list of the different separation processes which can be found in a biorefinery has been developed by Huang et al[29]. Moreover, biorefining involves an optimization of production processes, in order to make the most efficient use of feedstocks and to maximize the economic situation of the facility[30].

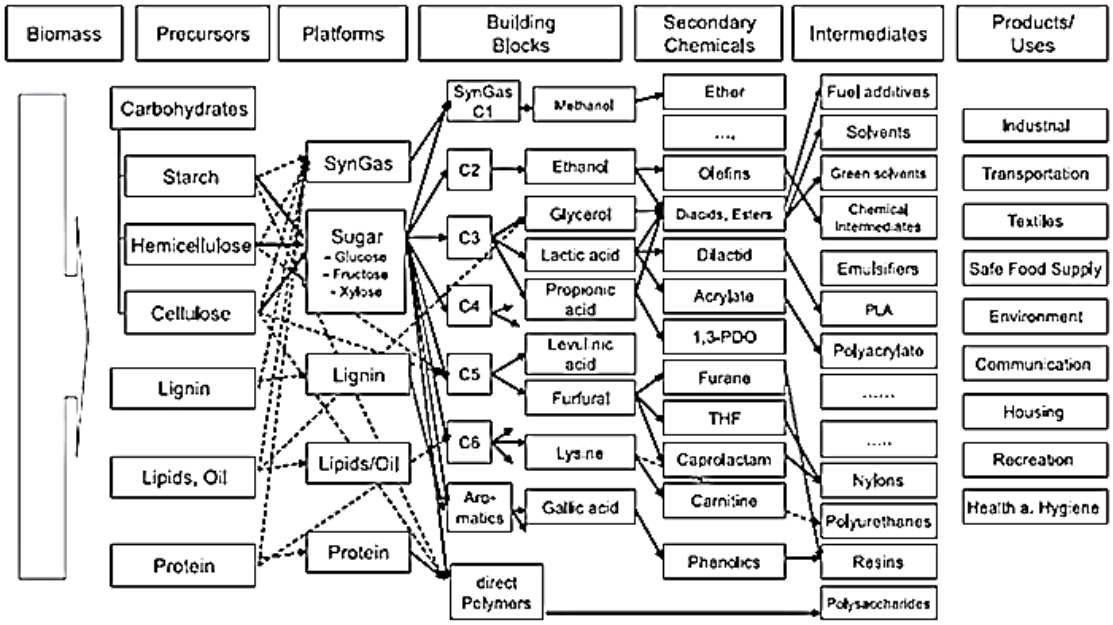


Figure 29. Simplified model of a bio-based product flow-chart for biomass feedstock[17,20].

1.2 Life Cycle Assessment (LCA) methodology

LCA, as defined by the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), is 'a process to evaluate the environmental burdens associated with a product, process, or activity by identifying and quantifying energy and materials used and wastes released to the environment; to assess the impact of those energy and material uses and releases to the environment; and to identify and evaluate opportunities to effect environmental improvements'[31,32].

A detailed report of the chronological evolution of LCA since its beginning in the 1970s, and the future challenges have been performed by Guinée et al[33]. Initially, LCA was only practiced on products, but the methodology can also be applied to a process or a service, and to all sectors such as the automotive industry, agriculture, chemical industry, construction, etc. LCA of industrial processes can be used to choose the best solution during the design stage[34,35].

The LCA methodological framework, normalized by two international standards (ISO 14040 and ISO 14044)[36,37], proposes to achieve LCA by completing four different steps:

- *Goal and scope definition: This step defines the objectives and the field of the study, the function of the system, the functional unit, and the limits of the system.*
- *Inventory analysis: This phase collects and quantifies all inputs of the studied system (renewable and non-renewable raw materials and energy) and outputs (emissions in air, water, and soil) on the whole product life cycle. Several methods to perform the life cycle inventory compilation can be found in the literature[38].*
- *Impact assessment: This stage groups inputs and outputs to determine their relative contribution to environmental burdens and damages. This step is certainly the most complex, and a wide variety of impact assessment methods have been developed: ILCD 2011[39], IMPACT 2002+,[40] ReCiPe 2008[41], etc. The impact assessment can be realized at midpoint or endpoint levels[42].*
- *Interpretation: Practitioners can identify improvement opportunities for the studied system. Moreover, a sensitivity analysis can be performed on the results of the LCA to identify the parameters or variables that have the strongest influence on environmental impacts. Knowledge of highly sensitive data or settings will guide the search for technical solutions to reduce environmental loads of the studied product[43].*

Nowadays, the LCA community constantly expands, and there is a crucial need to work with robust methods and tools. With this objective, international or European working groups are more and more developed, such as the International Reference Life Cycle Data System (ILCD) which publish series of handbooks[39], or the European Life Cycle Database, a completely free database to generalize and grant a large access to LCA. Finnveden et al.[44] proposed a synthesis of crucial developments in LCA, such as database development, methods enhancement, etc.

1.3 Interests of performing LCA on biorefinery processes

The will of biorefinery industrials to use biomass feedstock to practice an environmentally friendly manufacturing system is laudable, and a decisive step for the future. Nevertheless, producing more sustainable outputs can be complex and replacing fossils by renewable and green resources is not sufficient to enable the transition to a clean and sustainable industry. Indeed, a particular attention is crucial on several points such as the choice of biomass feedstock or transformation processes[9]. As a matter of fact, creating a product from biomass could require more energy or reagents than the fossil-based equivalent[45]. The importance of incorporating environmental considerations to Process System Engineering (PSE) field, traditionally focused on economic and technical constraints, is emphasized in perspective works since the beginning of the twenty-first century[46–48], and some environmental or socials burdens are systematically assessed during the design phases of a process. For instance, health and safety issues and the control of emissions from the plant are generally taken into account[49]. Nevertheless, plenty of crucial impacts are still neglected (acidification, eutrophication, etc.). Environment problematic is currently considered as a non-priority and their improvements are considered when the process is operating.

However, to avoid potential pollution transfers from a life cycle phase to another, a life cycle approach is essential to assess the production processes. Using the LCA method appears like the most promising method, because it permits to consider the life cycle of the process itself, closely linked to the product life cycle, as illustrated in Figure 30. Indeed, the life cycle of a process starts with research and development stage, followed by design and construction steps. The operational phase comes after. This is generally the most understood and assessed step. Finally, the end-of-life of a process is generally composed of disassembly, decommission, and restoration steps[48,50,51]. Consequently, performing an environmental LCA leads to an expansion of the boundaries of the assessed system, by taking into account upstream and downstream processes[52,53] and not only consider the operational phase.

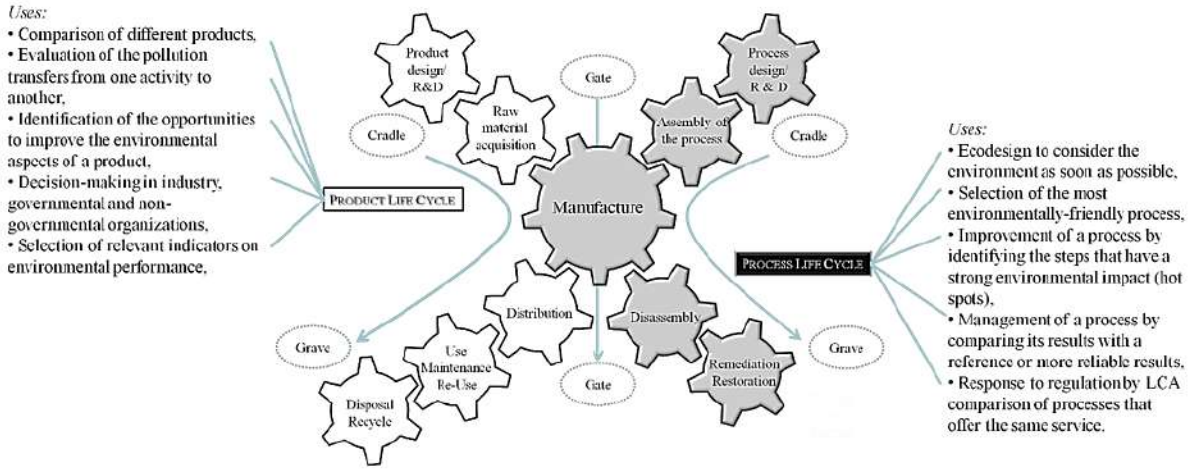


Figure 30. Links between product and process life cycles, from Jacquemin et al.[51].

2. LCA of biorefineries: literature review of existing practices

Commonly, process design only considers technical and economic criteria in most sectors, to guarantee the feasibility of a product and to maximize profit. These considerations are essential for biorefineries, too. However, environmental criteria, assessed by environmental LCA are crucial and need to be integrated to the design of modern plants[54] and particularly of biorefineries. A significant number of LCAs applied to biorefining facilities can be found in the literature. In this paper, these studies are separated into two main groups: LCA of biorefinery inputs (raw materials) and products and LCA of biorefinery processes. The first group of studies generally takes into account the impacts on the environment of plant activities, but they are considered as a unique operation, without distinguishing and separating the different processes parts encountered in the biorefinery (pre-treatments, extractions, separations, purifications, and others). The second group focus on studies which offer a higher detail level, and permit to have a better understanding of the operational phases.

2.1 Environmental LCA for biomass feedstock choice

Even more than for other industrial sectors, the inclusion of upstream activities is essential for biorefineries. Indeed, transformation processes used in the plant can operate with a large amount of different biomass feedstocks. Consequently, the choice of raw materials is a crucial step in the environmental analysis of a biorefinery. In this way, a large part of environmental LCAs of biorefineries are focused on differences on environmental impacts induced by the choice of the biomass feedstock. For instance, Jeswani et al.[55] drive a comparative LCA of lignocellulosic biorefineries which produce bioethanol using four different inputs: wheat straw, poplar, Miscanthus, and forest residue. This study also compare these scenarios to ethanol production from fossil resources. As expected, they highlighted important reductions on eight environmental impacts among 12 assessed by using biomasses instead of fossil resources. Moreover, significant variations exist between renewable feedstocks too. Indeed, ethanol from forest residue appears like the most promising option, and ethanol from wheat straw as the worst, mainly due to the important burdens generated by land use change. Undeniably, land use change effects are a crucial point[56]. The paper clearly explains that each option offers reduced environmental impacts

concerning greenhouse gas (GHG) emissions compared to fossil resources. Nevertheless, the paper puts in evidence that forest conversion to Miscanthus cultures leads to a raise of GHG emissions, because the sequestration potential of Miscanthus is less important than forests sequestration potential. In contrast, the conversion of grassland to poplar growth drives to additional GHG savings. Cherubini et al.[56] also achieved an assessment of a biorefinery based on switchgrass to produce ethanol, energy, and chemicals. This LCA compares results to a fossil reference system. In this case, too, a biorefinery facility offers better performance than the classic refinery, with gains on GHG emissions notably. Nevertheless, two impacts are superior in the biorefinery scenario: acidification and eutrophication. In the same way, Mu et al.[57] compared the environmental impacts in these cases, for different raw materials (wood chips, corn stover, waste paper, and wheat straw). Nevertheless, the assessment is focused on only three impacts: GHG emissions, water consumption and energy use, which are generally the main issues for industry. Several studies highlight the potential environmental benefits of second generation biofuels compared to first generation biofuels. For instance, Mu et al.[58] assessed the environmental burdens (energy consumption and GHG emissions) of a palmoil- based biorefinery. Third-generation biorefineries, based on the use of algal biomass, are still not very developed. However, they have a strong potential, because the cultivation of this biomass could bring to a more efficient way to capture CO2 emissions. Cherubini et al.[59] performed an LCA of a bioethanol biorefinery based on wood, but considered only GHG emissions and energy consumption. Nonetheless, this paper shows the potential of biorefineries. Indeed, this system could reduce GHG emissions by 40% and non-renewable energy savings by 84% in 2050. In addition, Uihlein and Schebek[60] performed comparative LCAs between variants of lignocellulosic biorefineries and a fossil refinery. This study exposes the significant advantages of a biorefinery compared to a classic way: a reduction of 40% of total environmental impacts for the production of lignin, ethanol and xylite instead of acrylic binder, gasoline, and sugar.

Consequently, the review of these papers highlights the importance of assessing and comparing feedstocks by LCA. Indeed, this approach permits identification of the potential benefits of using biomass instead of fossil resources. Nevertheless, it also puts in evidence the strong disparity between the different types of biomasses, some of whose cultures can lead to additional environmental burdens (eutrophication and acidification for first-generation biomass feedstocks cultures notably). However, a focus on biomass feedstock is not enough. Indeed, Singh et al.[61] proposed a review of LCA of algal biofuels. This study puts in evidence the importance of understanding and assessing the process operations too. Indeed, some key issues such as the necessity of recycling the water used for harvests, or the significant energy consumption of several unit operations such as drying and hexane extraction are identified.

2.2 Comparative LCA of alternative processing routes

Another part of LCA of biorefineries explore alternative processing routes. For example, Jeswani et al.[55] experimented with the comparison between thermochemical and biochemical conversions of biomass to ethanol. This assessment points the advantages of using a thermochemical route instead of a biochemical process to produce ethanol from poplar and forest residue. The comparison between these two alternative processing routes can be found in other publications, such as Mu et al.[57] Moreover, Cherubini et al.[62] practiced an evaluation of corn stover and wheat straw conversion by thermochemical and biochemical treatments. Furthermore, Gilani et al.[63] practiced a consequential LCA of five different processing routes for the extraction of hemicelluloses, and Kenthorai Raman et al.[64] assessed three different catalytic processes for biodiesel production. In both cases, different scenarios were modeled, as classic LCA, and then compared to identify the best solution.

Uihlein et al.[60] experimented with a different way to assess the environmental performance of a biorefinery, in an eco-design and optimization objective. Indeed, they assessed six different scenarios which represent possible variants for the processing route of the future biorefinery. These alternatives consider the possibility of adding acid or heat recoveries, or using lignin to provide heat or electricity. These assessments reveal the main hotspots, i.e., the most contributing activities to environmental impacts. So, three processes generate the major part of environmental impacts: provision of straw (80% on carcinogenics, 88% on land occupation), acid (65% on total impact score), and heat (20% of total climate change). Furthermore, comparison between the different scenarios highlight the potential gains. Finally, this LCA also underlines potential improvements thanks to the establishment of recovery systems for acid and heat: with respective recovery rates of 95% and 80%, an additional reduction of the impacts appears, from 30% to 90% depending on assessed categories compared to the base case biorefinery. In the same way, Jacquemin et al.[65] assessed the environmental impacts of a part of a biorefining process. Indeed, they determined water consumption and carbon dioxide emissions generated by the ultrafiltration step of an extraction and purification process of arabinoxylans. This study highlighted the paramount contribution of operating conditions to environmental impacts. Modahl et al.[66] accomplished an LCA of a timber and woodchips based biorefinery, which produce six different products. They avoided the allocation procedure by modeling processes at a detailed level. Consequently, they could identify the most contributive processing steps. Borrion et al.[67] reviewed the different environmental LCAs of bioethanol from lignocellulosic biorefineries. Finally, Brentner et al.[68] carried out one of the most complete LCAs applied to biomass conversion processes. Indeed, the aim was to identify the most encouraging pathways to implement an environmentally responsible plant destined to produce biodiesel from algal biomass. For this purpose, the biorefining system is separated into five processing stages: cultivation, harvesting, lipid extraction, conversion, and disposal or reuse. Moreover, different technologies are considered for each step. Consequently, there are 160 different combinations, i.e., possible paths. This cradle-to-gate study aims to identify the best design option. To simulate the plant, models are used, such as algae growth parameters, bioreactor design, harvesting, extraction and end-of-life of residue. The best promising global route is determined by assembling each unit process consuming less energy, by a single objective optimization. In a second time, a comparative LCA between the currently practiced scenario and the optimized route is achieved. Results put in evidence a global improvement of the environmental performance thanks to the establishment of the less energy consuming alternative. Indeed, the second scenario induces a reduction of 86% of greenhouse gases emissions. Moreover, water use is reduced by 48%, and land area requisitioned by 58%.

To conclude, in most cases, production processes are not modeled in LCAs. They are considered as black boxes, i.e., a global and irremovable operation. Generally, there is a unique operation, named ‘biorefinery plant’,[56] which groups all engaged processes, such as pre-treatment, hydrolysis, fermentation, combustion, etc. Nevertheless, their complexity is well above it. Plant operations are a succession of unit operations (UO), which all have inputs and outputs. All these blocks are linked, and operate with synergy: a change on a unit operation will involve changes on the linked unit operations[48]. Currently, scientific publications related to environmental LCAs does not completely highlight the specific contribution of each unit operation to environmental damages, despite the fact that it may lead to better optimizations of process chains[69]. This practice begins to emerge on some application fields: water treatment, chemical industry[70,71] or metallurgy[72] for instance. Jacquemin et al.[51] proposed a review of LCA applied to processes in various sectors; nevertheless it is still not applied to biorefineries.

2.3 Coupling LCA to process simulation tools

In this way, a preliminary LCA achieved at the first design steps could permit identification of the main potential hotspots, and then to have a particular attention to these critical points[73]. Moreover, the sustainability of a biorefining facility is actively related to an efficient use of raw materials and to an optimal mix and arrangement of processes. A biorefining process sequence can be considered as a complex organization of physical, chemical, biochemical, or thermochemical processes. In this way, it is essential to identify the most promising alternative[9]. This challenge can be performed by coupling LCA to process simulation tools like ProSimPlus®, Aspen®, Chemcad®, or SuperPro® for instance. Indeed, simulating the complete sequence of a process could allow a more detailed comprehension of industrial activities of a product life cycle. Undeniably, this innovative approach offers the opportunity to understand the impact on the environment of a process, at the scale of unit operations, and to assess the contribution of operating conditions on environmental burdens. Indeed, two variables are generally the most influent on the economic, technical and environmental performances of a process: structure and operating variables[74].

Coupling process flow-sheeting and LCA is an emerging practice. The aim is to simulate a process sequence to obtain mass and energy balances, which can after be used as data for the life cycle inventory step[75]. It could be useful to avoid the recurrent issue of collecting complete and reliable data, for LCA realization. Azapagic et al.[49] proposed a methodological framework based on these principles. Indeed, they detailed guidelines to realize Process Design for Sustainability (PDfS). The first step is the project launch. During this step, it is crucial to identify the assessed criteria, the possible alternatives, and the main stakeholders. Then, the preliminary design phase can start. Process simulation is accomplished, to obtain mass and energy balances. Then an LCA is practiced. In parallel, an economic evaluation is realized to evaluate the feasibility of the alternative. Finally, a detailed design step can be performed, with a full assessment of sustainability. Azapagic et al.[54] practiced this methodological framework to a vinyl chloride monomer plant. Chemical industry had a pioneering role in the development of this methodology, probably encouraged by high stakes and reliable process simulation software. Indeed, Alexander et al.[76] applied this new methodology to a nitric acid plant. They used Hysys® tool to model the facility, and to obtain mass and energy balance information. Then, an LCA and an economic analysis (based on capital and operating costs) are performed. A multi-objective optimization determines the most promising options and eventual trade-off s. Guillén et al.[77] assessed the hydrodealkylation (HDA) of toluene process, with the aim of minimizing costs and environmental impacts. This same process has also been optimized by Ouattara et al.[78,79] with the minimization of costs and of five environmental burdens. Furthermore, Fermeglia et al.[80] developed a similar method by using PROII® or Aspen® and applied it to chemical industry (maleic anhydride production process). A similar approach has been practiced on milk concentration processes[81]. Finally, Mery et al.[82] experiment the link between process simulation software and LCA to water-treatment processes. This assessment underlines the influence of unit operations and of operation conditions changes. A global tool has been developed by using Python programming language and the LCA software Umberto® as a basis.

The link between Process System Engineering and environmental LCA is increasingly practiced in the chemical sector, as explained by Jacquemin et al.[51] which compared 18 major research works on this field. This approach also emerges in the biorefining area, but its application is more complex, due to difficulties encountered to characterize solid biomass in software developed for chemistry. Wang et al.[83] experimented the search of an optimal and sustainable design of a biorefinery based on a gasification pathway. For this study, they performed a multi-objective optimization. The objectives are based on two aspects of sustainable development: economy and environment. Indeed, the aim of this application is to determine the optimal configuration to minimize the environmental impact and to maximize the economic viability of the company. The economic objective is represented by the net present value (NPV), and the environmental goal by the minimization of global warming potential (GWP). To perform this work, Wang et al.[83] created a

superstructure which includes a wide range of models for several alternative functional blocks, for each step of the global process. GWP is calculated by a gate-to-gate LCA. The multi-objective optimization allows the evaluation of the best technologies for each unit operation, the most advantageous operating conditions, all the ideal flow rates, and the equipment sizes to maximize NPV and to minimize GWP. Jeswani et al.[55] practiced a comparative LCA of conceptual designs of a biorefinery producing bioethanol. To accomplish this study, they implemented gasification models developed by the NREL in Aspen Plus®. They modeled four different biorefineries, depending on the dedicated feedstocks: wheat straw, forest residue, poplar, and Miscanthus. The comparison of the environmental profiles of the four biorefining options put in evidence the high potential of the ethanol production by thermochemical route applied to poplar and forest residue. Mayumi et al.[84] realized the assessment of a plant producing biomass-derived resins. They used Aspen Hysys® to simulate the process operations, and then realized an LCA-based on mass and energy balances obtained before. A similar approach have been used by Morales Mendoza et al.[85] to realize the eco-design of a bioethanol production facility, reusing waste vegetables. Indeed, this paper highlights the high interest of coupling LCA to a process simulation process. Morales Mendoza et al.[85] used AspenHysys® and Ariane® to respectively simulate the biodiesel production process and the energy plant. So, the life cycle inventory is based on mass and energy balances obtained from the process simulation. Moreover, a cost estimation is realized, and a multi-objective optimization puts in evidence the optimal configurations to minimize the environmental damages (on human health, ecosystem quality, climate change and resources depletion) and to maximize profit. Gerber et al.[86,87] also worked on the development of a superstructure to assess and improve production processes with a multi-objective optimization (minimization of global warming potential and production costs) applied to energy systems and to a Synthetic Natural Gas biorefinery[88–90]. Alvarado-Morales et al.[91] worked on the LCA of a bioethanol biorefinery, simulated on PROII®. So, a base case design is assessed first, followed by alternative designs. Finally, Pereira et al.[92] assessed a sugarcane biorefinery processes by using a process simulators to obtain mass and energy balances.

To conclude, coupling LCA and process simulation software to feed the life cycle inventory and to optimize the processing route (with the choice of unit operations and operating conditions) is an emerging and very promising method to enhance the environmental profile of industries. Increasingly practiced in the chemical sector, this approach is increasingly used for the establishment of biorefining plants. A further step seems to be the integration of the other pillars of sustainable development: social and economic considerations. Table 1 summarizes these studies.

This section highlighted the impacts of raw materials and processing routes on the environmental performance of a biorefinery. If the comparison of several biomass feedstocks is commonly performed, the high-detailed assessment of processing routes is a less-studied research topic. Commonly, the assessments of processes are performed on already in use production systems, based on plant data. This approach only allows the improvement and redesign of existing technologies. Moreover, the section put in evidence that realizing an LCA based on results of process simulation can be a powerful tool to propose an innovative solution before the process construction, and to really work on the eco-design of a process. So, it is crucial to assess environmental impacts since the beginning of a project, with technical constraints jointly, in an integrated path[93,94]. The assessment of environmental performance at each design stage would unable a better optimization of the process[48].

Source	Application field	Assessed processes	Simulation	Environmental LCA
Wang et al. (2013)[83]	Hydrocarbon biorefinery via gasification pathway	Drying of the cellulosic biomass feedstocks, air separation unit, gasification, syngas conditioning, Fischer–Tropsch synthesis, hydroprocessing, power generation, and the diesel and gasoline production	Equations representing each unit operation	Gate-to-gate GWP or a single metric, the total eco-indictor 99
Jeswani et al. (2015)[55]	Thermo-chemical biorefinery for bioethanol production	Feedstock cultivation, handling and drying, gasification, syngas cleanup and conditioning, synthesis, alcool separation	Aspen Plus®	Cradle-to-gate GWP, ADP, AP, EP, FAETP, HTP, MAETP, ODP, POCP, TETP, Land use
Mayumi et al. (2010)[84]	Biomass-derived resins (polyethylene and polypropylene)	Ethanol-route process and syngas-route process	Aspen Plus® and Aspen HYSYS®	Cradle-to-gate Greenhouse gases emissions
Morales Mendoza et al. (2014)[85]	Biodiesel Production from waste vegetable oils	Acid-catalyzed process	Aspen HYSYS® Ariane®	Cradle-to-gate Human health, ecosystem quality, climate change, resources depletion
Gerber et al. (2009-2010-2011-2013)[86-90]	Synthetic natural gas (SNG) production process from woody biomass	Thermochemical production	-	Cradle-to-gate Ecoscarcity06, Ecoindicator99, GWP
Alvarado-Morales et al. (2009)[91]	Bioethanol production	Heterogeneous catalysis, enzymes, homogeneous catalysts, fermentations, purification steps	PROII®	Gate-to-gate
Pereira et al. (2015)[92]	Butanol production in sugarcane biorefineries	Cleaning, extraction, concentration, fermentation, distillation, dehydration	-	Cradle-to-gate ADP, AP, EP, GWP, ODP, HTP, POCP

GWP, global warming potential; ADP, abiotic depletion potential of elements and fossil fuels; AP, acidification potential; EP, eutrophication potential; FAETP, freshwater aquatic ecotoxicity potential; HTP, human toxicity potential; MAETP, marine aquatic ecotoxicity potential; ODP, ozone depletion potential; POCP, photochemical ozone creation potential; TETP, terrestrial ecotoxicity potential

Table 1. Application fields and characteristics of studies dealing with LCA and simulation of biorefinery processes.

3. A new methodology to integrate sustainability considerations to the biorefinery process eco-design

The previous section put in evidence some strong improvements in process system engineering and LCA fields. Nevertheless, it also highlighted some lacks, to achieve sustainable assessments and sustainable design of biorefinery processes. The objective of this section is to propose a new methodology to facilitate the eco-design and sustainable development of biorefinery processes, dealing with possible difficulties by assessing simultaneously the three dimensions of sustainability.

3.1 Application of multi-objective optimizations to biorefineries

Nowadays, designing more sustainable processes is one of the key challenges for the development of a more environmentally friendly industry. Nevertheless, this aim can only be reached with a synergetic integration of social, economic, and environmental criteria, through a life cycle perspective. This vision should be applied to biorefineries, because this type of industry which offer greener fuels and chemicals[19] seems to be the most promising option to transit to this more sustainable society[95]. Nevertheless, the optimization of a system on multiple objectives is complex, because criteria are generally antagonist. Moreover, categories have to be optimized in the same time, and not one after the other.

Historically, multi-objective optimization has been experimented by process system engineering practitioners in order to reduce wastes[96,97], energy use and costs. Next, additional constraints, like technical and operability issues have been implemented. Finally, the adding of environmental impacts followed, with mitigate results. Indeed, one of the main challenges was to apply a life cycle approach to the environmental analysis, even if upstream and downstream activities cannot be governed by plant operators[76].

Currently, the main challenge is to develop a tool which will be a help for the choice of the best processing route. Indeed, arbitrating and choosing between different scenarios can be complex. Moreover, another crucial point is to perform a multi-objective optimization of environmental, economic, technical, and social considerations of a process. Some optimizations of one or two of these criteria already exist, and especially for biorefining activities. Economic and environmental optimizations are realized, such as the example of design of VCM plant[98], or for absorption cooling systems[99]. Some assessments of the complete sustainability of plants already exist. Indeed, Santoyo-Castelazo and Azapagic[100] accomplished the optimization of energy systems, with a life-cycle approach. Seventeen criteria have been used, such as GWP, abiotic depletion, security, and diversity of supply or capital costs. Moreover, Carvalho et al.[101] developed a tool to assess the sustainability of different chemical process alternatives, named SustainPro®. Some economic evaluations of biorefineries are available[66,102,103], such as a few attempts to integrate economic and social considerations into LCA[104]. Gassner et al. [105] practiced a multi-objective optimization of a biorefinery producing fuel by the thermochemical route. Nevertheless, this optimization is focused on thermo-economic criteria, and environmental considerations are excluded. Janssen et al[106]. realized a multi-objective optimization on both environmental and economic considerations, with a goal of retrofit process design, i.e. the transformation of a pulp and paper industry into a wood-based biorefinery. Another optimization of economy and environment has been practiced on a biorefinery[107]. The environmental consideration is not complete, because only the global warming potential is assessed. Nevertheless, the optimization model can improve a large variety of parameters, such as the production capacity, size of unit processes, operating conditions, flow rates, yields and materials and energy consumptions. You et al.[108] realized a sustainability assessment of the biofuels supply chain. The economic aspect is represented by the total annualized cost, the environmental objective by GHG emissions, and the social indicator is the

number of accrued local jobs. Even if the three pillars of sustainability are assessed, it is restrictive to reduce an aspect to a unique indicator. For instance, the environmental problematic is more complex than the climate change issue only. Finally, to introduce new perspectives, a more global vision may be applied to assess the sustainability of a biorefinery. Indeed, the whole supply chain could be analyzed, and a market analysis could be performed, such Mansoornejad et al.[109] highlight it. Table 2 summarizes these assessments.

These assessments highlight the difficulty to perform a complete evaluation of the sustainability of a process. Indeed, only a few studies consider the three pillars of sustainable development. Besides, these dimensions have to be evaluated with a life cycle approach.

3.2 A new methodological framework for the integrated assessment of the sustainability

Figure 32 exposes a global representation of the new methodology proposed for the sustainability optimization and design of biorefinery processes. This schema highlights the importance of defining the most suitable parameters for each UO, which will lead to important changes on the three areas of sustainability. The following part describes each step of the new methodological framework in detail.

First of all, to assess the complete sustainability of processes, it is essential to determine which indicators will permit to attribute a score, a mark to the various scenarios. The best option to assess the sustainability aspects is to use life cycle oriented methods: Environmental Life Cycle Assessment, Life Cycle Costing (LCC)[18,110–112], and Social Life Cycle Assessment[104,113]. A large choice of indicators to achieve these assessments is available[114,115]. For example, economic evaluation can be based on feedstocks and products costs, on capital costs or on return on investment. Internal costs such as budget for research and development or company costs can also be used as indicators[45]. Social assessment on the other hand can be assessed with metrics such as the number of jobs, health issues, land availability, gender equality, etc[19]. Exactly like environmental LCA, social LCA, and LCC require large amount of data. Environmental LCA is fed by coupling with a process simulator, to obtain the required mass and energy balance. Generally, the data gathering is easily practicable for LCC. Nevertheless, Social LCA is an emerging methodology, still on development, and acquire information can be complex. Even if the interest of applying social LCA at the earlier design stages is obvious, this methodology is in reality often practiced at the end of the development, because more data are available[45]. So, environmental LCA, LCC, and social LCA appears like the most relevant methods[116]. An integrated methodology covering the three dimensions of sustainability can be initiated, similar to the LCSA[45,117–119].

The next step of the proposed methodology is the realization of a multi-objective optimization. Indeed, when the assessment of the three pillars of sustainable development has been achieved, it is necessary to identify a solution to optimize the process on these three categories (environment, economy, and social). Nevertheless, the choice of the best solution is complex due to the conflicting objectives. Thereby, designing sustainable processes necessarily force engineers to make choices and agreements between the different stakeholders[48], because optimizing many criteria simultaneously rarely brings to an ideal solution, which reaches maximum gains for each category. In most cases, these categories are antagonist. For instance, reduction of environmental impacts can involve a diminution of the maximal realizable profit. Consequently, it is necessary to perform a multi-objective optimization[93] to identify all the possible solutions to optimize simultaneously the three assessed dimensions (environment, economy, and social).

So, the methodology consists of determining objectives functions for each criterion which needs to be optimized.

The optimization of such complex systems generally leads to an important number of practicable solutions, represented by Pareto frontiers or surfaces[75]. Pareto fronts obtained for two-objective and three-objective optimizations are represented on Figure 31.

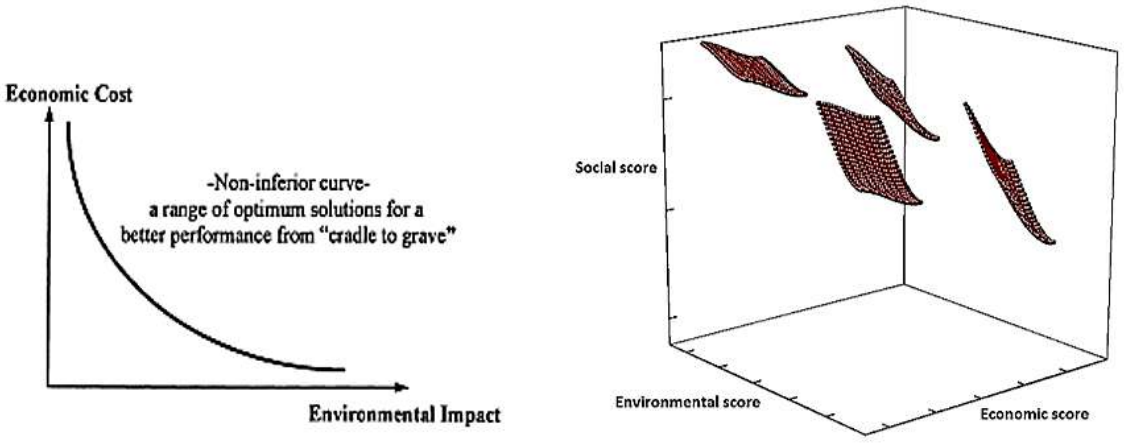


Figure 31. 2D and 3D Pareto curves obtained in multi-objective optimizations[93].

The determination of these Pareto surface can be really complex, that is why a large part of studies which relate multi-objective optimization generally consider the environmental impacts as a single score, or with one burden, often climate change. Genetic algorithms can be used in order to reduce the optimizing time[120,121]. Another method is to identify indicators which vary with the same tendencies, and to find independent variables. Indeed, Azapagic et al.[75] optimized a boron product system, and discovered a link between different impacts, such as GWP, acidification and human toxicity. Consequently, the optimization can be realized with GWP only, and related impacts will decrease too.

The last part of the innovative methodology is the choice of a solution. For this step, it is crucial that stakeholders can understand and identify gains and losses for each solution. Indeed, it is important to understand that a multi-objective optimization permits to reach optima which are different of the ones obtained with a single objective optimization. Consequently, environmental, economic, or social best scores determined separately will be unattainable by a multi-objective optimization. To facilitate the decision-making process and to permit to stakeholders to realize trade-offs, several tools can be used. A first method consists in the attribution of different weights to each criterion, depending on its importance[18,76] to calculate the best solution. Nevertheless, this method forces stakeholders to promote criteria. To avoid it, it is possible to assign the same weight to each criterion. Another solution is to choose the alternative for which all criteria differ from their optimal values with the same percentage, as mentioned by Azapagic et al. for the assessment of the boron system[75]. Decision-making can also be supported by the multi-attribute value theory method (MAVT) or by the analytical hierarchy process (AHP)[122]. Wang et al. realized a review of decision-making methods[123]. To choose between the different alternatives, it is essential for all the different stakeholders to make trade-offs, and so to base the eco-design of the process on a global understanding of the system[74].

Source	Application field	Sustainability considerations	Methodologies	Indicators
Khan et al. (2001)[98]	Vinyl chloride plant	Environment, economy	LCA, economic analysis	GWP, ADP, ODP, HTP, EP, AP, POCP, operating costs
Gebreslassie et al. (2009)[99]	Absorption cooling systems	Environment, economy	LCA, economic analysis	Eco-indicator 99 unique score, total annualized cost
Santoyo-Castelazo et Azapagic (2014)[100]	Energy systems	Environment, economy, social	LCA, LCC, social LCA	GWP, ADP, AP, EP, FAETP, HTP, MAETP, ODP, POCP, TETP, capital costs, total annualized costs, levelised costs, security and diversity of supply, public acceptability, health and safety, intergenerational issues
Carvalho et al. (2013)[101]	β-galactosidase production	Environment, economy	LCA, economic analysis	GWP, ODP, POCP, AP, EP, HTP, AETP, TETP, cumulative cash flow, purchase cost, utility cost
Lundberg (2014)[102]	Biorefinery	Economy	Economic analysis	Annual earnings, break even, profit opportunity
Wright et Brown (2007)[103]	Biorefinery	Economy	Economic analysis	Capital costs, operating costs, biomass costs
Gassner et Maréchal (2009)[105]	Biorefinery	Thermo-economic	-	Energy efficiency, exergy efficiency, operating costs, total production costs
Janssen et al. (2009)[106]	Biorefinery	Environment, economy	LCA, economic analysis	GWP, POCP, Ecotoxicity, AP, ODP, Human health non-cancer, EP, Human health cancer, Human health Particles, Profitability, Investment, Energy economics, Supply chain profit
Gebreslassie et al. (2013)[107]	Biorefinery	Environment, economy	LCA, economic analysis	GWP, net present value
You et al. (2012)[108]	Cellulosic Biofuel	Environment, economy, social	LCA, economic analysis, social input-output anaysis	Total annualized cost, greenhouse gas emissions, number of accrued local jobs
Mansoornejad et al. (2014)[109]	Biorefinery	Environment, economy	Market analysis, techno-economic study, LCA, supply chain analysis	-

GWP, global warming potential; ADP, abiotic depletion potential of elements and fossil fuels; AP, acidification potential; EP, eutrophication potential; FAETP, freshwater aquatic ecotoxicity potential; HTP, human toxicity potential; MAETP, marine aquatic ecotoxicity potential; ODP, ozone depletion potential; POCP, photochemical ozone creation potential; TETP, terrestrial ecotoxicity potential; AETP, aquatic ecotoxicity potential

Table 2. Multi-objective optimizations considering sustainability criteria.

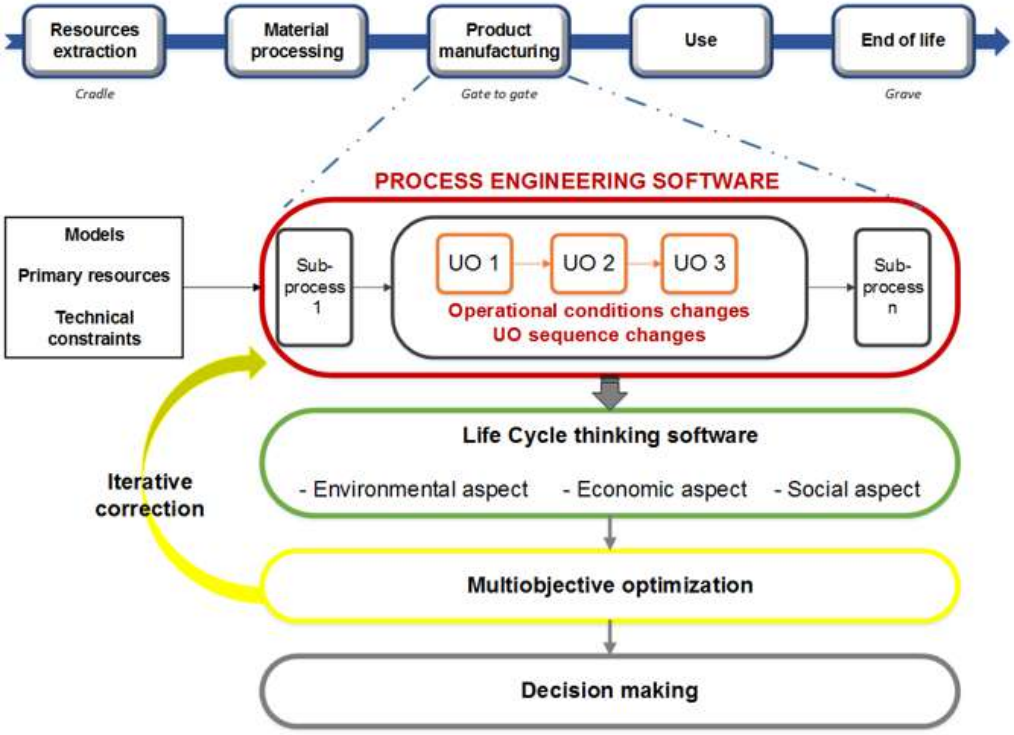


Figure 32. Methodology for Sustainable LCA coupled to process simulation software.

4. Challenges and future trends

The implementation of this new methodology and its associated tools is subject to several barriers. Indeed, these limits can be classified in several groups: barriers linked to the application of environmental LCA, limits related to biorefining processes simulation step, and concerns about the assessments of the other dimensions of sustainable development (social LCA and LCC). Finally, some reflections are formulated as an opening to link this new methodological framework with other environmentally friendly methods, such as green chemistry.

4.1 Limits linked to environmental LCA

4.1.1 Choice of the functional unit and allocation issue

Nowadays, production processes can create a large range of products or energy simultaneously. One of the main issue with the LCA of multi-products processes is the choice of an adapted functional unit (FU), and by the way, the choice of an allocation method to determine the relative contribution of each final product on the environmental burdens[124]. Assumptions are often decided, like considering one product as the main output, and all the others like co-products, wastes, or residues. However, biorefineries produce high-value goods, such as chemical compounds, which cannot be considered as wastes[125].

To identify the most suitable FU, several methods can be tested. Cherubini et al.[56] based their assessment on the amount of biomass treated per year (dry matter). A similar approach is used by Uihlein et al.[60] who base their works on the quantity of biomass entering the biorefinery. Sometimes, assessments are realized by using various functional units[18]. The choice of a FU is easier for

biorefineries producing energies exclusively. Indeed, the Renewable Energy Directive[125] bases every assessment on the same FU: 1 MJ of fuel. Nevertheless, this approach does not take into account the different types of biofuels.

Moreover, the quality of the product is an important consideration and should be specified in the functional unit. For instance, the production of a high purity cellulose at 95% will lead to different operating conditions and so on different environmental impacts than the production of 80% pure cellulose.

The choice of the allocation method is also a crucial step, because it will strongly impact the final results of the LCA[126–129]. For instance, Luo et al.[130] compared LCA results obtained with different allocation rules on a cornstover- based biorefinery. In this case, a mass and energy allocation shows a reduction of global warming potential compared to classic gasoline production. Nevertheless, the economic allocation suggests opposite conclusions. The international standards ISO 14040 and ISO 14044[36,37] advise to avoid the allocation when it is possible. The best option is to increase the level of detail of the model, to separate a multifunctional process into several subprocesses. If this method is not practicable, an expansion of the system should be considered, by substitution or by enlargement[131]. To perform the LCA of a biorefinery producing ethanol, Jeswani et al.[55] used the system expansion approach. If it is impossible, the allocation has to be based on physical properties of products (mass or energy typically), or on other links, such as an economic allocation for example. Nevertheless, an economic allocation is not fully reliable for the assessment of biorefineries, because it is still an emerging sector, and raw materials and products prices could strongly vary[132]. Cherubini et al[59]. assessed bioethanol biorefinery and proposed a comparison of results depending on the allocation procedure used. Brankatschk et al[133]. developed a new allocation method for LCA of agricultural activities. Indeed, they based this allocation procedure on the Cereal Unit, a common denominator from Germany used to compare different agricultural products. This new method leads to intermediate results between mass/energy and economic allocations results. Ahlgren et al[134]. proposed a detailed paper on the allocation issues for biorefineries. To conclude, defining a universal allocation method to apply is impossible. The allocation procedure has to be chosen and can be different for each situation[126].

4.1.2 Assessment of the whole life cycle

Designing a sustainable biorefinery process can be executed from three different perspectives. First of all, the choice of the biomass feedstock is essential, to ensure a constant and enduring supply and to minimize the environmental impacts related to the upstream agricultural activities. Secondly, the process performances have to be enhanced, based on consumptions and emissions linked to the process chain. Finally, a complete assessment of final products is compulsory, to determine its sustainability from environmental, economic, and social aspects[18]. Consequently, a biorefinery should be assessed with a cradle-to-grave approach, to take into account the complete life cycle, and not to neglect potentially primordial and significant activities, such as transportation to and from the installation site, cultivation steps, and final products end-of-life[19]. The agricultural sector is one of the main contributors to climate change, via important GHG emissions. Consequently, it is compulsory to take these significant impacts into account when assessing a plant linked to agricultural activities. A sustainable upstream agriculture must be organized, based on economic, environmental, and social considerations[135]. Nevertheless, a cradle-to-grave study is often difficult or even unrealizable, due to the wide range of final products and usages. Consequently, data collection on the future of products at the output of the plant is complex. In this way, the cradle-to- gate alternative is generally preferred to avoid this issue. For instance, Azapagic et al.[70] realized a cradle-to-gate assessment of the system processing boron ores to make five different products, to identify the key unit processes and improvement possibilities.

In the literature, cradle-to-grave assessments of pulp and paper industry can be found[136]. This kind of industry is very similar to biorefineries[137]. Indeed, pulp and paper factories can be considered as basic biorefineries, and a large part of current biorefineries are in reality former paper production plants[9,138]. Consequently, assessing a biorefinery on the whole life cycle is possible, and could permit to identify hotspots outside of the plant gates. Indeed, significant impacts are caused by transportation or by cultivation methods. Moreover, LCAs of upstream activities could be used as an argument to choose the most environmentally friendly biomass for future biorefining applications[139]. For instance, woodchips are considered as one of the most encouraging feedstocks. Nevertheless, this apparent sustainability is highly correlated to the cultivation stage. Indeed, wood can be produced by natural or artificial regeneration methods. Artificial regeneration uses fertilizers especially, and consequently generates more environmental burdens (in particular acidification and eutrophication, caused by nitrogen and phosphorous emissions). Thereby, the choice of woodchips as feedstock has to be argued, because it is not systematically the best opportunity[140]. Additionally, important divergences exist concerning the way to quantify biogenic carbon linked to crops, i.e. the carbon which is sequestrated during the plant growth[141–146]. To conclude, performing a cradle-to-grave LCA is crucial to assess a biorefinery, to avoid pollution transfers and to take into account the complexities linked to biomass feedstocks.

4.1.3 Attributional or consequential LCA

One of the main difficulties in the LCAs of industrial processes is the choice of the LCA type[18]. Indeed, an LCA can be attributional or consequential[44,147]. An attributional LCA is based on physical flows which are constant through the whole life cycle, whereas consequential LCA illustrates the change of flows to and from the environment, resulting from different potential decisions[134,148]. These two types of LCA generate important differences in the final results[149]. As biorefining is an emerging field, a consequential LCA could be interesting to determine effects of the market on the future of biorefineries. Nevertheless, a comparison with an attributional LCA, which is well-established and reliable, will be necessary to avoid aberrant results.

4.1.4 Land-use change issues

The section *Limits link to process simulation* highlighted the interest in assessing a biorefinery on the whole life cycle, and not only with a gate-to-gate approach. Indeed, a cultivation step is essential for biorefineries. Nevertheless, harvesting biomass feedstocks for industries may lead to additional impacts. A major issue is land-use changes. Indeed, the increasingly important demand for biomass in biorefineries induces the development of feedstock cultivation for first-generation biofuels mainly. However, this intensive farming causes several issues. First of all, land availability is not infinite and the continuous growth of the biofuels plant field imposes a partition of land and water between biorefineries feedstocks and food sector[55]. Moreover, intensive agriculture could decrease the soil quality and then affect production yields on a long-term approach. Finally, land-use changes can lead to a significant increase in GHG emissions. Indeed, even if the carbon sequestration effect occurs (biogenic carbon captured by the crop during its growth), additional GHG emissions can be caused. For instance, Azapagic[19] assessed the GHG emissions for different feedstocks. Thereby, a land conversion to harvest Miscanthus for ethanol production in the United Kingdom generates 3.6 times more GHG emissions than petroleum-based ethanol production. Moreover, the carbon sequestration in soils has to be assessed with a long-term vision. Indeed, C is captured into three different spheres: soil, vegetation, and wastes. A land-use change disturbs this equilibrium, which needs 20 years to be re-formed. During the first 20 years following a land-use change, there is an important gain on GHG emissions due to the CO2 sequestration in soils. Nevertheless, after 20 years, the land attains an equilibrium and cannot capture CO2 anymore[56].

Moreover, some cultures generate a reduction of GHG emissions, like switchgrass, but others can induce a significant increase of emissions.

To conclude, the development of second-generation biorefineries is essential, because land-use change issues could be avoided by the replacement of dedicated crops by woody biomass and wastes from agriculture or forestry activities. Furthermore, the effects of land-use change should be assessed systematically[134], with an appropriate indicator, like GHG benefit per unit of land[56]. Moreover, a major use of existing local renewable resources should be applied as often as possible. Indeed, this approach could permit minimization of the environmental burdens caused by raw materials transportation[150]. The benefits of local supply of biomass are well-known, especially for the pulp and paper industrial sector[151].

4.1.5 Other environmental impacts uncertainties

One of the major benefits of LCA is to avoid focusing on a unique impact (generally climate change), to assess a wide range of impacts simultaneously. This particularity applied to biorefineries highlights the quasi-systematic increase of two environmental impacts: eutrophication and acidification[60]. Fertilizers based on nitrogen and used for crop cultivation appear to be the main cause of this phenomenon[56]. Another paramount damage caused by the installation of biorefineries is a loss of biodiversity. Indeed, this phenomenon can appear, induced by land transformation and a standardization of harvested crops. Nevertheless, the opposite effect can also be detected, by transforming degraded lands into cultivated fields. This change could lead to an increase of biodiversity[19]. To go further, the water demand can be a significant and crucial issue when a biorefinery is developed. Indeed, water consumption is strongly correlated to the nature of the harvested biomass[19]. Consequently, special attention is required for this indicator. Moreover, a distinction should be made between water streams and water quality. Indeed, a comparison of the quality of input and output water of a process could be a powerful indicator. Finally, there are strong uncertainties concerning the N2O emissions mainly caused by using fertilizers. Indeed, the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPPC) guidelines advise to consider that 1.325% of N from a fertilizer is emitted as N in N2O. However, recent works suggest the use of higher factors, between 3 and 5%[56,152]. Considering the significant impacts associated with synthetic fertilizers, such a paramount uncertainty is a major issue. To conclude, it is essential to keep the paramount advantage of the environmental LCA: the multicriteria assessment. Indeed, the major part of optimizations only focus on climate change and thereby decrease the interest of LCA.

4.2 Limits linked to process simulation

4.2.1 Modeling complexities

An important barrier to the development of LCA coupled to process simulation software method is certainly complexity to represent: to modelize the biorefinery processes. Indeed, these models are still complicated to find in literature, but are more and more developed[29,105,153–157], and it is not always possible to create each model before an assessment. Nevertheless, some wood biorefineries were originally pulp and paper industries, and changed to increase revenue by producing bioenergy and biomaterials in addition to wood, pulp, and paper products[158,159]. In these cases, the original processes – a Kraft process, for example – are often enhanced in order to change the activities. So, it can be useful to use Kraft process models from the literature[160]. Moreover, another fundamental issue is the difficulty to establish models which take into account the heterogeneity of biomass raw materials. Indeed, feedstocks are generally a mix of different

species of biomass. Moreover, the major part of process simulation software was originally destined for the petrochemical industry. Consequently, they only consider liquid or gaseous flows. A major difficulty is then to model complex solid biomass feedstocks. To face this problem, Cohce et al.[161] worked on the gasification of palm oil shell. They worked with Aspen Plus®, which divides mass streams into three categories: mixed, solid, and non-conventional. Biomass is part of the third category. Non-conventional components are defined by supplying standard enthalpy of formation and the elementary composition (ultimate and proximate analyses) of the components may also be defined. This conversion of biomass into a mixture of carbon, hydrogen, oxygen, sulfur, nitrogen, and ash is used by Nikoo and Mahinpey[162] and Ramzan et al.[163] A similar approach is used by Miltner et al.[164] who consider biomass as a mixture of fixed carbon, water, and volatile compounds. To describe a solid, three properties are required: heat of formation, heat capacity, and density[165]. Another approach is to consider solid biomass as a high molecular weight hydrocarbon that is present in the Aspen library. This approximation permits to obtain the essential macroscale thermal, flow, composition, and pressure dynamics[166].

4.2.2 Influence of operating conditions

As mentioned before, LCA coupled to process simulation tools is a powerful option to select, design, and optimize a process route with the most sustainable options. This method is useful as a decision-making tool for the choice of unit operations between several alternatives. For instance, this method could help to choose a lipid extraction method from biomass between different technologies, such as solvent extraction, supercritical carbon dioxide extraction, and others. Moreover, this optimization could also allow to study the influence of operating conditions on the environmental impact scores (and on social and economic aspects). Indeed, a change of operating conditions during the process simulation will lead to a change in the obtained mass and energy balances. Consequently, a change of the environmental LCA results will occur, too. So, it is possible to directly understand and study the sensitivity of the environmental impacts to the changes of operating conditions, such as pressure, temperature, and so on. Indeed, Azapagic[93] highlighted this influence with the assessment of volatile organic compounds abatement technologies at the end-of-pipe. In this study, different LCA were compared, with xylene flow rates changes (from 1000 to 20 000 m3/h) and concentration changes (from 200 to 1200 mg/m3 for xylene). Mery et al.[82] assessed the environmental impacts linked to operation conditions. Indeed, these functioning conditions make a significant contribution to the impacts of processes, and especially for ozonation processes. Moreover, Eliceche et al.[167] solved a multi-objective optimization with GAMS to determine the optimum operating conditions to apply to minimize the environmental impacts of an ethylene plant. They found that pressure and temperature could have a strong influence on several impacts, such as global warming. Another example of the influence of operating conditions is the case of microfiltration processes assessed by Tangsubkul et al.[168] Nevertheless, this practice is still not performed for biorefineries. For instance, Mesa et al.[169] worked on the restructuring of a biorefinery based on the use of sugarcane bagasse. The study intends to optimize furfural and xylose production. In this case, operating conditions are taken into account for the optimization. Indeed, models representing furfural variations induced by temperature, acid concentration, or reaction time were used. However, this optimization was focused on technical constraints, and therefore no LCA was achieved.

4.3 Limits linked to LCC and social LCA

One of the main problems to realize the LCC of a biorefinery is the fact that is an emerging sector. Consequently, costs undergo important fluctuations. Indeed, biomass feedstocks prices strongly

vary[103,134]. Moreover, it is difficult to estimate with precision the infrastructure costs of a biorefinery installation, due to the lack of background on these new processes. Another crucial point concerns the selling prices of products and co-products, which will undeniably fluctuate during the following years, due to the increase of biorefining activities. Consequently, it is complicated to obtain reliable data to realize an LCC since the first design phases. In the same way, the realization of a social LCA will encounter the same difficulties concerning data collection. Finally, the absence of a common and harmonized framework for these two methodologies is a paramount obstacle to the development of these assessments.

4.4 Links with green chemistry

Previous section highlighted the fact that biorefineries seem to be the most appropriate and the most environmentally- friendly alternative to petroleum based refineries, on environmental and economic criteria[170]. Moreover, Life Cycle Assessment, coupled to process system engineering tools such as process simulation software, or integrated into a global methodological framework with social and economic assessments, is a powerful tool to assess the sustainability of biorefineries.

To go further, it could be really interesting to use this methodology in synergy with other techniques used for sustainable development. Thereby, producing more sustainable products should be possible by applying green chemistry principles to biorefining processes, as announced by Clark et al.[23] In fact, some principles have already been put into practice such as the raw materials savings. Indeed, wastes from the food industry can be used as feedstocks for biorefineries. The possibility to create links with other fields and industries is particularly interesting and promising. Furthermore, some green chemical technologies could be employed in biorefining process routes, such as supercritical fluid extraction, microwave processing, or catalysis. The use of these technologies could lead to a more efficient use of renewable resources. Indeed, wood contains a large variety of interesting substances: terpenes, sterols, and others which are still not valorized in biorefineries. In the same idea, lignin is often underrated, due to its complex structure[125], but microwave activation can be used to produce vanillin from lignin[23]. Other promising ways deserve to be more developed, such as process intensification, already used in the chemical industry[52]. Moreover, some green metrics are already used to assess processing routes based on biomass, and could be associated with LCA[171]. Indeed, Juodeikiene et al.[172] worked on the production of polylactic acid with biomass, and applied four paramount metrics: material efficiency, total energy efficiency, economic added value, and land use. The application of green chemistry to biorefineries could induce a substantial reduction of the environmental impacts and a maximization of potential profits[173].

Conclusion

During the last few decades, LCA has been increasingly applied to industrial products. Nevertheless, these evaluations did not highlight the exact contribution of manufacturing activities to global environmental impacts. Consequently, LCA applied to industrial processes have been tested in many sectors, mainly to chemical activities. These new considerations permitted a complete and detailed comprehension of all the UOs included in a production process, i.e., the understanding of the influence of operating conditions and of the synergistic effects between the different unit operations. Nevertheless, this approach was only achievable on already designed processes, to obtain a sufficient amount of data essential to realizing the LCA. Therefore, process simulation software has been used to predict data and obtain mass and energy balances of the processes. The constant development of new biomass-based plants and the generalization of the

application of LCA to processes presage significant changes in the industrial sector. Indeed, worldwide societies realize the necessity of a transition toward more respectful production practices.

The first part of the article is a literature review which underlined the different works and studies related to LCA of biorefineries. 39 publications have been identified and detailed. The review can be separated into three parts: LCA of biorefineries for feedstocks comparison, LCA of biorefinery process alternatives and LCA coupled to process simulation for process assessments.

In the second part of the paper, a new methodology for a sustainable eco-design of biorefining processing routes has been proposed. This promising way for improving consists in an integrated assessment of economic, environmental, and social considerations of biorefinery processes, on a life cycle perspective. Upstream of these analyses, a process simulator is used to facilitate data collection, for environmental LCA achievement. Finally, a multi-objective optimization of the process is performed, supported by a decision-making tool to identify the most sustainable designing way of a biorefinery process. Some of the main limits and ways for improving of this methodology have been identified and discussed. These locks can relate to the application of LCA to bio-based products, to the process simulation, or to the assessments of economic and social dimensions.

This new framework could facilitate and develop sustainable design of biorefinery processes and help to the construction of a more sustainable industry in the future.

References

1. Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future.

2. Sikdar SK. Sustainable development and sustainability metrics. AIChE J. 2003;49(8):1928–32.

3. Jolliet O, Saadé M, Crettaz P. Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan. PPUR Presses polytechniques; 2010. 316 p.

4. Keoleian GA, Menerey D. Sustainable Development by Design: Review of Life Cycle Design and Related Approaches. Air Waste. 1994 May;44(5):645–68.

5. Jiménez-González C, Woodley JM. Bioprocesses: Modeling needs for process evaluation and sustainability assessment. Comput Chem Eng. 2010 Jul;34(7):1009–17.

6. Sixta H, Schild G. A new generation kraft process. Lenzing Berichte. 2009;87(1):26–37.

7. Martínez-Guido SI, Betzabe González-Campos J, Ponce-Ortega JM, Nápoles-Rivera F, El-Halwagi MM. Optimal reconfiguration of a sugar cane industry to yield an integrated biorefinery. Clean Technol Environ Policy. 2015 Sep 21;

8. Laurent P, Roiz J, Wertz J-L, Richel A, Paquot M. Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie. Biotechnol Agron Société Environ. 2011;15(4):597–610.

9. Ghatak HR. Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes. Renew Sustain Energy Rev. 2011 Oct;15(8):4042–52.

10. Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, et al. The path forward for biofuels and biomaterials. science. 2006;311(5760):484–9.

11. Gwehenberger G, Narodoslawsky M. Sustainable processes—The challenge of the 21st century for chemical engineering. Process Saf Environ Prot. 2008 Sep;86(5):321–7.

12. Kamm B, Kamm M, Soyez K. The green biorefinery, concept of technology. In: First international symposium on green biorefinery) Neuruppin, Society of Ecological Technology and System Analysis, Berlin. 1998.

13. Sonnenberg A, Baars J, Hendrickx P. IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery. 2007.

14. National Renewable Energy Laboratory. Conceptual biorefinery. <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> (retrieved 01.08. 05). 2005.

15. Ogier JC, Ballerini D, Leygue JP, Rigal L, Pourquie J. Ethanol Production from Lignocellulosie Biomass. Rev Inst Francais Pet. 1999;54(1):67–94.

16. Fernando S, Adhikari S, Chandrapal C, Murali N. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. Energy Fuels. 2006 Jul;20(4):1727–37.

17. Werpy T, Petersen G, Aden A, Bozell J, Holladay J, White J, et al. Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. DTIC Document; 2004.

18. Parajuli R, Dalgaard T, Jørgensen U, Adamsen APS, Knudsen MT, Birkved M, et al. Biorefining in the prevailing energy and materials crisis: a review of sustainable pathways for biorefinery value chains and sustainability assessment methodologies. Renew Sustain Energy Rev. 2015 Mar;43:244–63.

19. Azapagic A. Sustainability considerations for integrated biorefineries. Trends Biotechnol. 2014;32(1):1–4.

20. Kamm B, Kamm M. Biorefineries – Multi Product Processes. In: Ulber R, Sell D, editors. White Biotechnology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2007. p. 175–204.

21. Kamm B, Kamm M. Principles of biorefineries. Appl Microbiol Biotechnol. 2004 Apr 1;64(2):137–45.

22. Van Dyne DL, Blase MG, Clements LD. A strategy for returning agriculture and rural America to long-term full employment using biomass refineries. Perspect New Crops New Uses ASHS Press Alex Va. 1999;114–23.

23. Clark JH, Budarin V, Deswarte FEI, Hardy JJE, Kerton FM, Hunt AJ, et al. Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. Green Chem. 2006;8(10):853.

24. Cherubini F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. Energy Convers Manag. 2010 Jul;51(7):1412–21.

25. Abels C, Carstensen F, Wessling M. Membrane processes in biorefinery applications. J Membr Sci. 2013 Oct;444:285–317.

26. da Costa Sousa L, Chundawat SP, Balan V, Dale BE. “Cradle-to-grave” assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies. Curr Opin Biotechnol. 2009 Jun;20(3):339–47.

27. Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresour Technol. 2002;83(1):1–11.

28. Pandey A, editor. Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes. 1st ed. Kidlington, Oxford ; Burlington, MA: Academic Press; 2011. 629 p.

29. Huang H-J, Ramaswamy S, Tschirner UW, Ramarao BV. A review of separation technologies in current and future biorefineries. Sep Purif Technol. 2008 Aug;62(1):1–21.

30. Kamm B, Kamm M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. Ullmanns Encycl Ind Chem. 2007;659–88.

31. Fava JA. A technical framework for life-cycle assessments. Society of Environmental Toxicology and Chemistry and SETAC Foundation for Environmental Education; 1991.

32. Consoli F. Guidelines for life-cycle assessment: a code of practice. Society of Environmental Toxicology and Chemistry; 1993.

33. Guinee JB, Heijungs R, Huppes G, Zamagni A, Masoni P, Buonamici R, et al. Life cycle assessment: past, present, and future†. Environ Sci Technol. 2010;45(1):90–6.

34. Scipioni A, Mazzi A, Niero M, Boatto T. LCA to choose among alternative design solutions: The case study of a new Italian incineration line. Waste Manag. 2009 Sep;29(9):2462–74.

35. Burgess AA, Brennan DJ. Application of life cycle assessment to chemical processes. Chem Eng Sci. 2001;56(8):2589–604.

36. ISO I. 14040: Environmental management–life cycle assessment–principles and framework. 2006.

37. ISO I. 14044: Environmental Management, Life Cycle Assessment, Requirements and Guidelines. 2006.

38. Suh S, Huppes G. Methods for Life Cycle Inventory of a product. J Clean Prod. 2005 Jun;13(7):687–97.

39. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance. Luxembourg: Publications Office; 2010.

40. Jolliet O, Margni M, Charles R, Humbert S, Payet J, Rebitzer G, et al. IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. Int J Life Cycle Assess. 2003 Nov;8(6):324–30.

41. Goedkoop M, Heijungs R, Huijbregts M, De Schryver A, Struijs J, van Zelm R. ReCiPe 2008. Life Cycle Impact Assess Method Which Comprises Harmon Categ Indic Midpoint Endpoint Level. 2009;1.

42. Hauschild MZ, Goedkoop M, Guinée J, Heijungs R, Huijbregts M, Jolliet O, et al. Identifying best existing practice for characterization modeling in life cycle impact assessment. Int J Life Cycle Assess. 2012 Sep 12;18(3):683–97.

43. Groen EA, Heijungs R, Bokkers EA, de Boer IJ. Sensitivity analysis in life cycle assessment. In: Proceedings of the Life Cycle Assessment Food Conference (LCA Food 2014). 2014. p. 482–8.

44. Finnveden G, Hauschild MZ, Ekvall T, Guinée J, Heijungs R, Hellweg S, et al. Recent developments in Life Cycle Assessment. J Environ Manage. 2009 Oct;91(1):1–21.

45. Clancy G, Fröling M, Svanström M. Changing from petroleum to wood-based materials: critical review of how product sustainability characteristics can be assessed and compared. J Clean Prod. 2013 Jan;39:372–85.

46. Grossmann IE, Westerberg AW. Research challenges in process systems engineering. AIChE J. 2000;46(9):1700–3.

47. Harold MP, Ogunnaike BA. Process engineering in the evolving chemical industry. AIChE J. 2000;46(11):2123–7.

48. Allen DT, Shonnard DR. Green engineering: environmentally conscious design of chemical processes and products. AIChE J. 2001;47(9):1906–10.

49. Azapagic A, Millington A, Collett A. A Methodology for Integrating Sustainability Considerations into Process Design. Chem Eng Res Des. 2006 Jun;84(6):439–52.

50. Chevalier J, Rousseaux P, Benoit V, Benadda B. Environmental assessment of flue gas cleaning processes of municipal solid waste incinerators by means of the life cycle assessment approach. Chem Eng Sci. 2003 May;58(10):2053–64.

51. Jacquemin L, Pontalier P-Y, Sablayrolles C. Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review. Int J Life Cycle Assess. 2012 Sep;17(8):1028–41.

52. Bakshi BR, Fiksel J. The quest for sustainability: Challenges for process systems engineering. AIChE J. 2003;49(6):1350–8.

53. Kumar D, Murthy GS. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. Biotechnol Biofuels. 2011;4(1):27.

54. Azapagic A, Millington A, Collett A. Process design for sustainability: the case of vinyl chloride monomer. Sustain Dev Pract Case Stud Eng Sci. 2004;201–49.

55. Jeswani HK, Falano T, Azapagic A. Life cycle environmental sustainability of lignocellulosic ethanol produced in integrated thermo-chemical biorefineries. Biofuels Bioprod Biorefining. 2015;

56. Cherubini F, Jungmeier G. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. Int J Life Cycle Assess. 2010 Jan;15(1):53–66.

57. Mu D, Seager T, Rao PS, Zhao F. Comparative Life Cycle Assessment of Lignocellulosic Ethanol Production: Biochemical Versus Thermochemical Conversion. Environ Manage. 2010 Oct;46(4):565–78.

58. Lim S, Lee KT. Parallel production of biodiesel and bioethanol in palm-oil-based biorefineries: life cycle assessment on the energy and greenhouse gases emissions. Biofuels Bioprod Biorefining. 2011;5(2):132–50.

59. Cherubini F, Jungmeier G, Bird DN. Greenhouse Gas (GHG) and energy analysis of a bioethanol oriented biorefinery based on wood. In: IEA Bioenergy Task. 2012.

60. Uihlein A, Schebek L. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: An assessment. Biomass Bioenergy. 2009 May;33(5):793–802.

61. Singh A, Olsen SI. A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels. Appl Energy. 2011 Oct;88(10):3548–55.

62. Cherubini F, Ulgiati S. Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study. Appl Energy. 2010 Jan;87(1):47–57.

63. Gilani B, Stuart PR. Life cycle assessment of an integrated forest biorefinery: hot water extraction process case study. Biofuels Bioprod Biorefining. 2015;9(6):677–95.

64. Kenthorai Raman J, Foo Wang Ting V, Pogaku R. Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes. Biomass Bioenergy. 2011 Oct;35(10):4221–9.

65. Jacquemin L, Zeitoun R, Sablayrolles C, Pontalier P-Y, Rigal L. Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran. Process Biochem. 2012 Mar;47(3):373–80.

66. Modahl IS, Brekke A, Valente C. Environmental assessment of chemical products from a Norwegian biorefinery. J Clean Prod. 2015 May;94:247–59.

67. Borrion AL, McManus MC, Hammond GP. Environmental life cycle assessment of lignocellulosic conversion to ethanol: A review. Renew Sustain Energy Rev. 2012 Sep;16(7):4638–50.

68. Brentner LB, Eckelman MJ, Zimmerman JB. Combinatorial Life Cycle Assessment to Inform Process Design of Industrial Production of Algal Biodiesel. Environ Sci Technol. 2011 Aug 15;45(16):7060–7.

69. Igos E, Dalle A, Tiruta-Barna L, Benetto E, Baudin I, Mery Y. Life Cycle Assessment of water treatment: what is the contribution of infrastructure and operation at unit process level? J Clean Prod. 2014 Feb;65:424–31.

70. Azapagic A, Clift R. Life cycle assessment as a tool for improving process performance: a case study on boron products. Int J Life Cycle Assess. 1999;4(3):133–42.

71. Koroneos C. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. Int J Hydrog Energy. 2004 Nov;29(14):1443–50.

72. Norgate TE, Jahanshahi S, Rankin WJ. Assessing the environmental impact of metal production processes. J Clean Prod. 2007 Jan;15(8-9):838–48.

73. Gasafi E, Meyer L, Schebek L. Using Life-Cycle Assessment in Process Design. J Ind Ecol. 2003;7(3-4):75–91.

74. Sun L, Pan J, Wang A. A multi-objective process optimization procedure under uncertainty for sustainable process design. In: Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2008 ICBBE 2008 The 2nd International Conference on. IEEE; 2008. p. 4373–6.

75. Azapagic A, Clift R. The application of life cycle assessment to process optimisation. Comput Chem Eng. 1999;23(10):1509–26.

76. Alexander B, Barton G, Petrie J, Romagnoli J. Process synthesis and optimisation tools for environmental design: methodology and structure. Comput Chem Eng. 2000 Jul 15;24(2–7):1195–200.

77. Guillén-Gosálbez G, Caballero JA, Jiménez L. Application of life cycle assessment to the structural optimization of process flowsheets. Ind Eng Chem Res. 2008;47(3):777–89.

78. Ouattara A, Pibouleau L, Azzaro-Pantel C, Domenech S, Baudet P, Yao B. Economic and environmental strategies for process design. Comput Chem Eng. 2012 Jan;36:174–88.

79. Ouattara A, Pibouleau L, Azzaro-Pantel C, Domenech S. Economic and environmental impacts of the energy source for the utility production system in the HDA process. Energy Convers Manag. 2013 Oct;74:129–39.

80. Fermeglia M, Longo G, Toma L. Computer aided design for sustainable industrial processes: Specific tools and applications. AIChE J. 2009 Apr;55(4):1065–78.

81. Madoumier M, Azzaro-Pentel C, Gésan-Guiziou G. Process simulation and life cycle analysis in the dairy industry–application to milk concentration. 2014;

82. Mery Y, Tiruta-Barna L, Benetto E, Baudin I. An integrated “process modelling-life cycle assessment” tool for the assessment and design of water treatment processes. Int J Life Cycle Assess. 2013 Jun;18(5):1062–70.

83. Wang B, Gebreslassie BH, You F. Sustainable design and synthesis of hydrocarbon biorefinery via gasification pathway: Integrated life cycle assessment and technoeconomic analysis with multiobjective superstructure optimization. Comput Chem Eng. 2013;52:55–76.

84. Mayumi, Kikuchi, Hirao. Life cycle assessment of biomass–derived resin for sustainable chemical industry. 2010;

85. Morales Mendoza L-F, Boix M, Azzaro-Pantel C, Montastruc L, Domenech S. Biodiesel Production from Waste Vegetable Oils: Combining Process Modelling, Multiobjective Optimization and Life Cycle Assessment (LCA). In: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier; 2014. p. 235–40. (24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering; vol. 33).

86. Gerber L, Mayer J, Maréchal F. A systematic methodology for the synthesis of unit process chains using Life Cycle Assessment and Industrial Ecology Principles. In: 21St European Symposium On Computer Aided Process Engineering. 2011. p. 1215–9.

87. Gerber L, Fazlollahi S, Maréchal F. A systematic methodology for the environomic design and synthesis of energy systems combining process integration, Life Cycle Assessment and industrial ecology. Comput Chem Eng. 2013 Dec;59:2–16.

88. Gerber L, Gassner M, Marechal F. Environomic optimization of SNG production from lignocellulosic biomass using Life Cycle Assessment. In: Proceedings of the 23rd international conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems. 2010.

89. Gerber L, Gassner M, Maréchal F. Integration of LCA in a thermo-economic model for multi-objective process optimization of SNG production from woody biomass. In: 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. 2009.

90. Gerber L, Gassner M, Maréchal F. Systematic integration of LCA in process systems design: Application to combined fuel and electricity production from lignocellulosic biomass. Comput Chem Eng. 2011 Jul;35(7):1265–80.

91. Alvarado-Morales M, Terra J, Gernaey KV, Woodley JM, Gani R. Biorefining: Computer aided tools for sustainable design and analysis of bioethanol production. Chem Eng Res Des. 2009 Sep;87(9):1171–83.

92. Pereira LG, Chagas MF, Dias MOS, Cavalett O, Bonomi A. Life cycle assessment of butanol production in sugarcane biorefineries in Brazil. J Clean Prod. 2015 Jun;96:557–68.

93. Azapagic A. Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation. Chem Eng J. 1999;73(1):1–21.

94. Azapagic A, Perdan S, Clift R. Sustainable development in practice. Case studies for engineers and scientists. 2004.

95. Steffens MA, Fraga ES, Bogle IDL. Multicriteria process synthesis for generating sustainable and economic bioprocesses. Comput Chem Eng. 1999;23(10):1455–67.

96. Young DM, Cabezas H. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm. Comput Chem Eng. 1999;23(10):1477–91.

97. Young D, Scharp R, Cabezas H. The waste reduction (WAR) algorithm: environmental impacts, energy consumption, and engineering economics. Waste Manag. 2000;20(8):605–15.

98. Khan FI, Natrajan BR, Revathi P. GreenPro: a new methodology for cleaner and greener process design. J Loss Prev Process Ind. 2001;14(4):307–28.

99. Gebreslassie BH, Guillén-Gosálbez G, Jiménez L, Boer D. Design of environmentally conscious absorption cooling systems via multi-objective optimization and life cycle assessment. Appl Energy. 2009 Sep;86(9):1712–22.

100. Santoyo-Castelazo E, Azapagic A. Sustainability assessment of energy systems: integrating environmental, economic and social aspects. J Clean Prod. 2014 Oct;80:119–38.

101. Carvalho A, Matos HA, Gani R. SustainPro—A tool for systematic process analysis, generation and evaluation of sustainable design alternatives. Comput Chem Eng. 2013 Mar;50:8–27.

102. Lundberg V. Chemical and biochemical biorefineries in kraft pulp mills: process integration and economics for three concepts. [Göteborg]: Chalmers Univ. of Technology; 2015.

103. Wright MM, Brown RC. Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. Biofuels Bioprod Biorefining. 2007;1(1):49–56.

104. Weidema BP. The Integration of Economic and Social Aspects in Life Cycle Impact Assessment. Int J Life Cycle Assess. 2006 Jan;11(S1):89–96.

105. Gassner M, Maréchal F. Methodology for the optimal thermo-economic, multi-objective design of thermochemical fuel production from biomass. Comput Chem Eng. 2009 Mar;33(3):769–81.

106. Janssen M, Chambost V, Stuart P. Choice of a sustainable forest biorefinery product platform using an MCDM method. In: Design for Energy and the Environment: Proceedings of the Seventh International Conference on the Foundations of Computer-Aided Process Design. 2009. p. 389.

107. Gebreslassie BH, Slivinsky M, Wang B, You F. Life cycle optimization for sustainable design and operations of hydrocarbon biorefinery via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking. Comput Chem Eng. 2013 Mar;50:71–91.

108. You F, Tao L, Graziano DJ, Snyder SW. Optimal design of sustainable cellulosic biofuel supply chains: Multiobjective optimization coupled with life cycle assessment and input-output analysis. AIChE J. 2012 Apr;58(4):1157–80.

109. Mansoornejad B, Sanaei S, Gilani B, Benali M, Stuart P. Application of Process Systems Engineering (PSE) Tools in Designing the Biorefinery. In: Computer Aided Chemical Engineering. 2014. p. 555–60.

110. Norris GA. Integrating life cycle cost analysis and LCA. Int J Life Cycle Assess. 2001;6(2):118–20.

111. Gluch P, Baumann H. The life cycle costing (LCC) approach: a conceptual discussion of its usefulness for environmental decision-making. Build Environ. 2004 May;39(5):571–80.

112. Swarr TE, Hunkeler D, Klöpffer W, Pesonen H-L, Ciroth A, Brent AC, et al. Environmental life-cycle costing: a code of practice. Int J Life Cycle Assess. 2011 Jun;16(5):389–91.

113. Jørgensen A, Le Bocq A, Nazarkina L, Hauschild M. Methodologies for social life cycle assessment. Int J Life Cycle Assess. 2008 Mar;13(2):96–103.

114. Brent A, Labuschagne C. Social Indicators for Sustainable Project and Technology Life Cycle Management in the Process Industry (13 pp + 4). Int J Life Cycle Assess. 2006 Jan;11(1):3–15.

115. Cohen J, Janssen M, Chambost V, Stuart P, others. Critical analysis of emerging forest biorefinery (FBR) technologies for ethanol production. Pulp Pap Can. 2010;111(3).

116. Hoogmartens R, Van Passel S, Van Acker K, Dubois M. Bridging the gap between LCA, LCC and CBA as sustainability assessment tools. Environ Impact Assess Rev. 2014 Sep;48:27–33.

117. UNEP, SETAC, Life Cycle Initiative. Towards a Life Cycle Sustainability Assessment. 2011.

118. Keller H, Rettenmaier N, Reinhardt GA. Integrated life cycle sustainability assessment – A practical approach applied to biorefineries. Appl Energy. 2015 Sep;154:1072–81.

119. Heijungs R, Huppes G, Guinée JB. Life cycle assessment and sustainability analysis of products, materials and technologies. Toward a scientific framework for sustainability life cycle analysis. Polym Degrad Stab. 2010 Mar;95(3):422–8.

120. Gomez A, Pibouleau L, Azzaro-Pantel C, Domenech S, Latgé C, Haubensack D. Multiobjective genetic algorithm strategies for electricity production from generation IV nuclear technology. Energy Convers Manag. 2010 Apr;51(4):859–71.

121. Dietz A, Azzaro-Pantel C, Pibouleau L, Domenech S. Multiobjective optimization for multiproduct batch plant design under economic and environmental considerations. Comput Chem Eng. 2006 Feb;30(4):599–613.

122. Schaidle JA, Moline CJ, Savage PE. Biorefinery sustainability assessment. Environ Prog Sustain Energy. 2011 Dec;30(4):743–53.

123. Wang J-J, Jing Y-Y, Zhang C-F, Zhao J-H. Review on multi-criteria decision analysis aid in sustainable energy decision-making. Renew Sustain Energy Rev. 2009 Dec;13(9):2263–78.

124. Cherubini F, Strømman AH. Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges. Bioresour Technol. 2011 Jan;102(2):437–51.

125. Maes D, Van Dael M, Vanheusden B, Goovaerts L, Reumerman P, Márquez Luzardo N, et al. Assessment of the sustainability guidelines of EU Renewable Energy Directive: the case of biorefineries. J Clean Prod. 2015 Feb;88:61–70.

126. Ardente F, Cellura M. Economic Allocation in Life Cycle Assessment: The State of the Art and Discussion of Examples. J Ind Ecol. 2012 Jun;16(3):387–98.

127. Alvarez-Gaitan JP, Peters GM, Short MD, Schulz M, Moore S. Understanding the impacts of allocation approaches during process-based life cycle assessment of water treatment chemicals: Evaluation of Disinfection and Coagulation Chemicals. Integr Environ Assess Manag. 2014 Jan;10(1):87–94.

128. Suh S, Weidema B, Schmidt JH, Heijungs R. Generalized Make and Use Framework for Allocation in Life Cycle Assessment. J Ind Ecol. 2010 Mar;14(2):335–53.

129. Singh A, Pant D, Korres NE, Nizami A-S, Prasad S, Murphy JD. Key issues in life cycle assessment of ethanol production from lignocellulosic biomass: Challenges and perspectives. Bioresour Technol. 2010 Jul;101(13):5003–12.

130. Luo L, van der Voet E, Huppes G, Udo de Haes HA. Allocation issues in LCA methodology: a case study of corn stover-based fuel ethanol. Int J Life Cycle Assess. 2009 Sep;14(6):529–39.

131. Weidema B. Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. J Ind Ecol. 2000;4(3):11–33.

132. Janssen M. Market potential of biorefinery products. 2012;

133. Brankatschk G, Finkbeiner M. Application of the Cereal Unit in a new allocation procedure for agricultural life cycle assessments. J Clean Prod. 2014 Jun;73:72–9.

134. Ahlgren S, Björklund A, Ekman A, Karlsson H, Berlin J, Börjesson P al, et al. Review of methodological choices in LCA of biorefinery systems-key issues and recommendations. Biofuels Bioprod Biorefining. 2015;

135. Carof M, Colomb B, Aveline A. A guide for choosing the most appropriate method for multi-criteria assessment of agricultural systems according to decision-makers' expectations. Agric Syst. 2013 Feb;115:51–62.

136. Lopes E, Dias A, Arroja L, Capela I, Pereira F. Application of life cycle assessment to the Portuguese pulp and paper industry. J Clean Prod. 2003;11(1):51–9.

137. González-García S, Hospido A, Agnemo R, Svensson P, Selling E, Moreira MT, et al. Environmental Life Cycle Assessment of a Swedish Dissolving Pulp Mill Integrated Biorefinery. J Ind Ecol. 2011 Aug;15(4):568–83.

138. Wising U, Stuart P, others. Identifying the Canadian forest biorefinery. Pulp Pap Can. 2006;107(6):25–30.

139. González-García S, Hospido A, Moreira MT, Romero J, Feijoo G. Environmental impact assessment of total chlorine free pulp from Eucalyptus globulus in Spain. J Clean Prod. 2009 Jul;17(11):1010–6.

140. Neupane B, Halog A, Dhungel S. Attributional life cycle assessment of woodchips for bioethanol production. J Clean Prod. 2011 Apr;19(6-7):733–41.

141. Cláudia Dias A, Arroja L, Capela I. Carbon dioxide emissions from forest operations in Portuguese eucalypt and maritime pine stands. Scand J For Res. 2007 Oct;22(5):422–32.

142. Cláudia Dias A, Louro M, Arroja L, Capela I. Comparison of methods for estimating carbon in harvested wood products. Biomass Bioenergy. 2009 Feb;33(2):213–22.

143. Dias AC, Arroja L. Environmental impacts of eucalypt and maritime pine wood production in Portugal. J Clean Prod. 2012 Dec;37:368–76.

144. Perez-Cantu L, Schreiber A, Schütt F, Saake B, Kirsch C, Smirnova I. Comparison of pretreatment methods for rye straw in the second generation biorefinery: Effect on cellulose, hemicellulose and lignin recovery. Bioresour Technol. 2013 Aug;142:428–35.

145. González-García S, Dias AC, Feijoo G, Moreira MT, Arroja L. Divergences on the environmental impact associated to the production of maritime pine wood in Europe: French and Portuguese case studies. Sci Total Environ. 2014 Feb;472:324–37.

146. Dias *Ana Cláudia, Louro M, Arroja L, Capela I. The contribution of wood products to carbon sequestration in Portugal. Ann For Sci. 2005 Dec;62(8):903–9.

147. Earles JM, Halog A. Consequential life cycle assessment: a review. Int J Life Cycle Assess. 2011 Jun;16(5):445–53.

148. Ekvall T, Weidema BP. System boundaries and input data in consequential life cycle inventory analysis. Int J Life Cycle Assess. 2004;9(3):161–71.

149. Thomassen MA, Dalgaard R, Heijungs R, de Boer I. Attributional and consequential LCA of milk production. Int J Life Cycle Assess. 2008 Jun;13(4):339–49.

150. Steubing B, Ballmer I, Gassner M, Gerber L, Pampuri L, Bischof S, et al. Identifying environmentally and economically optimal bioenergy plant sizes and locations: A spatial model of wood-based SNG value chains. Renew Energy. 2014 Jan;61:57–68.

151. Weaver PM. An Environmental Life Cycle Optimization Model for the European Pulp and Paper Industry. 1995;

152. Crutzen PJ, Mosier AR, Smith KA, Winiwarter W. N 2 O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. Atmospheric Chem Phys. 2008;8(2):389–95.

153. Kokossis AC, Tsakalova M, Pyrgakis K. Design of integrated biorefineries. Comput Chem Eng. 2015 Oct 4;81:40–56.

154. Liu S, Lu H, Hu R, Shupe A, Lin L, Liang B. A sustainable woody biomass biorefinery. Biotechnol Adv. 2012 Jul;30(4):785–810.

155. Gassner M, Maréchal F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. Biomass Bioenergy. 2009 Nov;33(11):1587–604.

156. Huang H-J, Lin W, Ramaswamy S, Tschirner U. Process Modeling of Comprehensive Integrated Forest Biorefinery—An Integrated Approach. Appl Biochem Biotechnol. 2009 May;154(1-3):26–37.

157. Huang H-J, Ramaswamy S, Al-Dajani WW, Tschirner U. Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study. Bioresour Technol. 2010 Jan;101(2):624–31.

158. Van Heiningen A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. Pulp Pap Can. 2006;107(6):38–43.

159. Ragauskas AJ, Nagy M, Kim DH, Eckert CA, Hallett JP, Liotta CL. From wood to fuels: Integrating biofuels and pulp production. Ind Biotechnol. 2006 Mar;2(1):55–65.

160. Agarwal N, Gustafson R. A contribution to the modeling of kraft pulping. Can J Chem Eng. 1997;75(1):8–15.

161. Cohce MK, Dincer I, Rosen MA. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification. Int J Hydrog Energy. 2010 May;35(10):4970–80.

162. Nikoo MB, Mahinpey N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. Biomass Bioenergy. 2008 Dec;32(12):1245–54.

163. Ramzan N, Ashraf A, Naveed S, Malik A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. Biomass Bioenergy. 2011 Oct;35(9):3962–9.

164. Miltner M, Makaruk A, Harasek M, Friedl A. Computational fluid dynamic simulation of a solid biomass combustor: modelling approaches. Clean Technol Environ Policy. 2008 May;10(2):165–74.

165. Wooley RJ, Putsche V. Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components. 1996.

166. Robinson PJ, Luyben WL. Simple Dynamic Gasifier Model That Runs in Aspen Dynamics. Ind Eng Chem Res. 2008 Oct 15;47(20):7784–92.

167. Eliceche AM, Corvalán SM, Martínez P. Environmental life cycle impact as a tool for process optimisation of a utility plant. Comput Chem Eng. 2007 May;31(5-6):648–56.

168. Tangsubkul N, Parameshwaran K, Lundie S, Fane AG, Waite TD. Environmental life cycle assessment of the microfiltration process. J Membr Sci. 2006 Nov 1;284(1-2):214–26.

169. Mesa L, Morales M, González E, Cara C, Romero I, Castro E, et al. Restructuring the processes for furfural and xylose production from sugarcane bagasse in a biorefinery concept for ethanol production. Chem Eng Process Process Intensif. 2014 Nov;85:196–202.

170. Luo L, van der Voet E, Huppes G. Biorefining of lignocellulosic feedstock – Technical, economic and environmental considerations. Bioresour Technol. 2010 Jul;101(13):5023–32.

171. Tabone MD, Cregg JJ, Beckman EJ, Landis AE. Sustainability metrics: life cycle assessment and green design in polymers. Environ Sci Technol. 2010;44(21):8264–9.

172. Juodeikiene G, Vidmantiene D, Basinskiene L, Cernauskas D, Bartkiene E, Cizeikiene D. Green metrics for sustainability of biobased lactic acid from starchy biomass vs chemical synthesis. Catal Today. 2015 Jan;239:11–6.

173. Clark JH. Green chemistry for the second generation biorefinery—sustainable chemical manufacturing based on biomass. J Chem Technol Biotechnol. 2007 Jul;82(7):603–9.

Conclusion du chapitre I

Cette synthèse bibliographique, organisée en trois parties, permet de cerner les enjeux et les limites de ces travaux de thèse.

Tout d'abord, la **première partie** de cet état de l'art permet d'offrir une base à ces travaux de thèse en explicitant le concept de développement durable. Ainsi, l'historique, la définition et les enjeux actuels en matière de durabilité sont mis en évidence. La problématique de non équilibre entre les trois sphères de la durabilité permet d'opposer les concepts de durabilité faible et de durabilité forte. Au cours de cette première partie, le concept d'éco-conception est également mis en exergue, au travers de définitions et de références normatives. La distinction entre la conception classique et l'éco-conception fait apparaitre la notion de pensée cycle de vie. Ainsi, les différentes approches méthodologiques permettant d'appliquer le concept d'éco-conception sont détaillées et distinguées en diverses catégories : les cadres méthodologiques, les méthodes analytiques, les lignes directrices, les systèmes experts, les méthodes de notation et les méthodes organisationnelles. Un focus est réalisé sur la méthodologie de l'Analyse du Cycle de Vie, qui apparait comme la méthode de référence pour l'éco-conception des produits et procédés, de par son aspect multi-acteurs, multi-étapes et multi-indicateurs. Les quatre phases de l'ACV sont ainsi détaillées afin de mettre en évidence les aspects méthodologiques fondamentaux de la méthode.

La **deuxième partie** traitée au cours de cette synthèse bibliographique met en évidence le potentiel que représente le domaine de la valorisation de la biomasse végétale en identifiant notamment les ressources disponibles, le caractère renouvelable de cette matière première et les nombreux produits qu'il est possible d'obtenir à partir de la matière végétale. Un état des lieux de la valorisation actuelle de la biomasse et des forts enjeux au niveau mondial et français est également présenté. Cette partie recense également les différentes fractions d'intérêt qu'il est possible d'extraire à partir de la biomasse, distinguées en trois fractions : la fraction structurale de la plante, la fraction de réserve et les métabolites secondaires. Les compositions chimiques ainsi que les principales utilisations des différentes fractions de la matière végétale sont ainsi détaillées. Par la suite, le concept et les différentes définitions de la bioraffinerie, permettant d'extraire et de valoriser simultanément les différents constituants clés de la biomasse végétale, sont présentés, ainsi qu'un aperçu des produits finaux potentiellement générés par une bioraffinerie. Enfin, les différents procédés qu'il est possible de retrouver au sein des bioraffineries sont détaillés, en distinguant les voies thermiques, chimiques et biochimiques.

Enfin, un article de revue relatif à l'éco-conception durable des procédés de bioraffinerie est présenté lors de la **troisième partie** de l'état de l'art, permettant de mettre en commun les deux premières parties de la synthèse bibliographique. En effet, les concepts de bioraffinerie et d'éco-conception sont intrinsèquement liés. Si les activités industrielles humaines basées sur la matière végétale permettent de se substituer aux ressources fossiles et de lutter contre le changement climatique notamment, il est important de s'assurer que les procédés de transformation et de valorisation de cette matière végétale présentent des impacts environnementaux minimisés. La revue de la littérature détaille les différents travaux entrepris en rapport avec l'Analyse du Cycle de Vie de bioraffineries. Ainsi, sont distinguées les comparaisons de différentes biomasses utilisées comme matières premières, mais également les différentes voies de procédés envisageables lors de la conception d'une bioraffinerie. Cette revue de la littérature expose également les différents travaux de recherche effectués sur le couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie. A partir de ces données, une approche méthodologique permettant de travailler sur l'éco-conception durable (prenant en compte des considérations économiques, sociales et environnementales) des procédés de bioraffinerie est proposée. Les différentes limites et verrous relatifs à la mise en place de cette méthodologie sont ensuite détaillés et commentés.

Au cours de ces travaux de thèse, l'ensemble des verrous méthodologiques et opérationnels identifiés dans cet article de revue ne sont pas tous traités. En effet, l'évaluation de la composante sociale n'est pas réalisée, par manque de données. De plus, seule l'étape d'extrusion de paille et de son de blé, présentée au chapitre IV, est concernée par la prise en compte de l'aspect économique. Enfin, le changement d'utilisation des sols et l'ACV conséquentielle ne sont pas étudiés.

* * *

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est de développer et de tester une **méthodologie d'éco-conception des procédés agro-industriels et de bioraffinerie, en couplant les domaines du Génie des Procédés et de l'Analyse du Cycle de Vie**.

Les choix fondamentaux lors de l'éco-conception d'un procédé de bioraffinerie sont :

- le choix des technologies employées pour chaque opération unitaire ;
- le choix de la biomasse utilisée comme matière première ;
- l'identification des conditions opératoires optimales (sur le plan environnemental).

Ce manuscrit de thèse présente les travaux effectués en ce sens, en cinq chapitres. Une présentation du matériel et méthodes employés fait suite à la synthèse bibliographique. Puis, trois chapitres de résultats se succèdent, basés sur des cas d'études différents, afin de mettre en avant l'apport de la méthode développée, mais également les avancées permettant de lever certains des verrous scientifiques (méthodologiques) et opérationnels qui y sont associés. Ces verrous peuvent être spécifiques à un champ disciplinaire en particulier) ou bien transversaux.

Les travaux effectués et présentés lors des chapitres III, IV et V permettent de répondre aux principales questions de recherche issues de la synthèse bibliographique, à savoir :

- ► Comment intégrer les spécificités de la biomasse et des procédés de bioraffinerie dans les simulateurs de procédés actuels?
- ► Comment prendre en compte les verrous spécifiques liés à l'ACV de procédés multifonctionnels et du secteur agricole?
- ► Comment coupler des outils de Génie des Procédés et de mesure d'impact environnemental afin d'automatiser la démarche?

De ces questions de recherche, des verrous apparaissent concernant :

- le Génie des Procédés :
  - la modélisation de la biomasse et le choix du modèle thermodynamique appliqué
  - la modélisation et la simulation des procédés de bioraffinerie
  - le couplage entre des opérations unitaires créées et existantes

- l'Analyse du Cycle de Vie :
  - le choix de l'unité fonctionnelle
  - l'éventualité d'une allocation pour l'ACV de procédés multifonctionnels
  - la prise en compte des impacts associés à l'amont agricole (pensée cycle de vie)
  - l'arbitrage entre différentes alternatives (étapes de procédé, biomasses)

- le couplage des deux champs disciplinaires :
  - la faisabilité du couplage simulation de procédés / ACV
  - l'établissement du lien entre conditions opératoires et impacts environnementaux

En ce sens, le chapitre III permet de tester l'application et de démontrer la **faisabilité de la méthode**, et notamment du couplage entre la modélisation/simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie. C'est au cours de ce chapitre que les inventaires « dynamiques » sont mis en évidence, puisque le couplage permet une réécriture automatique de l'ensemble des données d'inventaire lors de la modification des conditions opératoires appliquées au procédé. A partir de ces inventaires dynamiques, des Analyses du Cycle de Vie comparatives sont réalisées afin d'identifier les conditions opératoires à appliquer au procédé afin de minimiser son impact environnemental. Enfin, les problématiques liées à **l'évaluation de procédés multifonctionnels** (notamment l'allocation d'une partie de la charge environnementale aux différents coproduits ou l'extension du système) sont traitées dans ce chapitre.

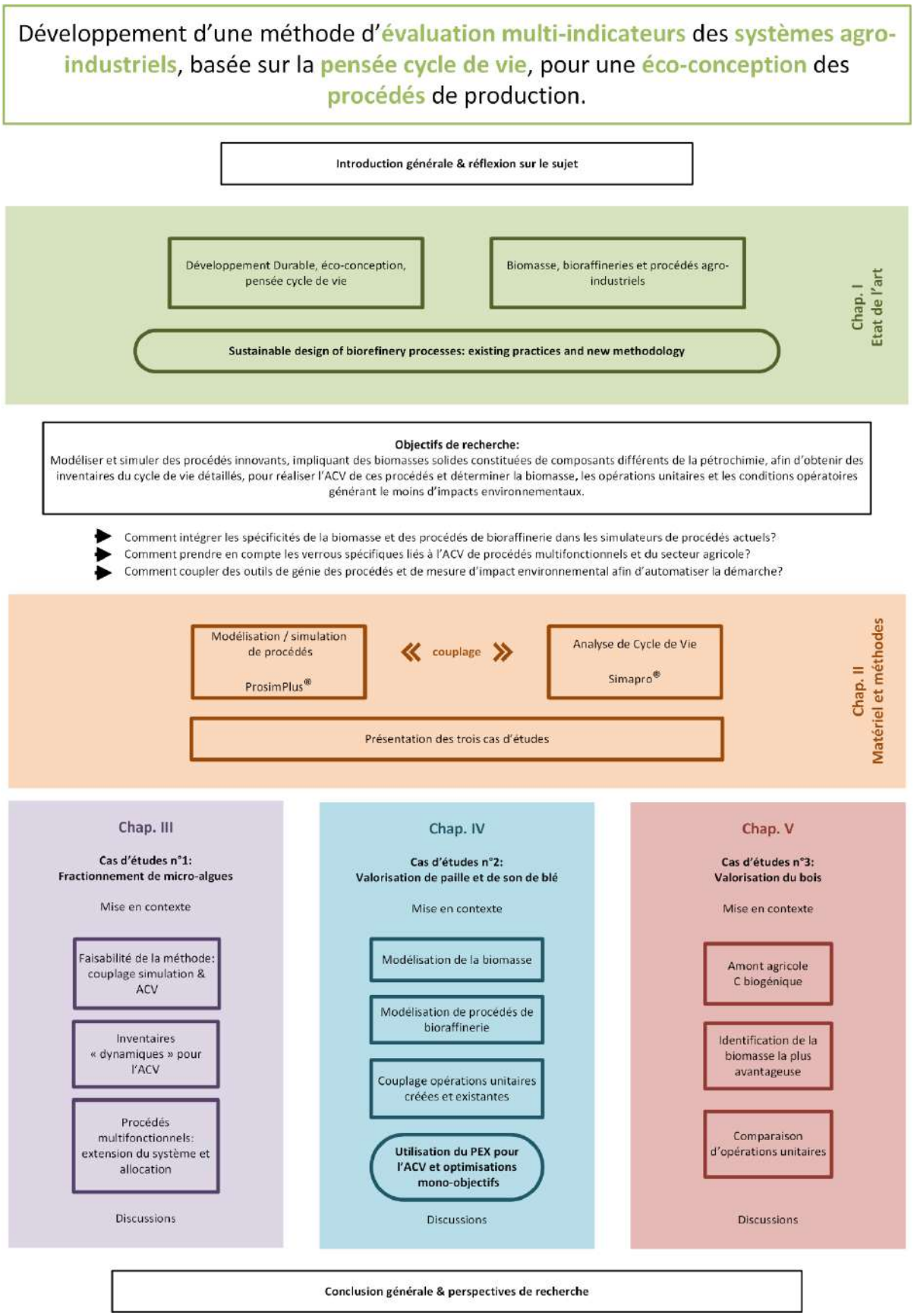
Le chapitre IV s'intéresse plus particulièrement à la **modélisation de la biomasse** en prenant en compte son caractère hétérogène et complexe. Au cours de ce chapitre, la façon dont les **procédés de bioraffineries** peuvent être **modélisés**, notamment à partir de modèles semi-empiriques est explicitée. Le couplage lors de la conception d'un procédé entre des **opérations unitaires créées et des opérations unitaires déjà existantes** au sein du simulateur de procédés est également présenté. Enfin, un focus est réalisé au sein de ce chapitre sur une opération unitaire bien précise : l'extrusion de paille et de son de blé. Cette étude détaille les potentialités d'optimisation mono-objectif d'un procédé de bioraffinerie selon des considérations techniques, économiques ou environnementales en identifiant les conditions opératoires optimales selon l'objectif souhaité. Au cours de ces travaux, **l'apport de la méthodologie des plans d'expériences au domaine de l'Analyse du Cycle de Vie** est également mis en avant.

Enfin, le chapitre V met en avant l'importance d'étudier un procédé en **pensée cycle de vie**. Ainsi, les **activités agricoles** et forestières en amont du procédé sont évaluées. Pour cela, cinq itinéraires sylvicoles différents sont modélisés afin de prendre en compte des aspects méthodologiques essentiels tels que le **carbone biogénique**, stocké puis relâché, générant donc des émissions décalées de gaz à effet de serre. Cette étude détaillée des activités forestières permet également d'identifier la **biomasse** étant **la plus avantageuse** d'un point de vue environnemental, dans l'optique de minimiser les impacts du procédé. Le **choix d'une technologie particulière** pour une opération unitaire lors de la conception du procédé est également travaillé, en se basant sur une évaluation comparative de différentes technologies d'hydrolyse. Enfin, des **études de sensibilité à l'unité fonctionnelle et à la méthode d'évaluation des impacts** sont réalisées.

L'organigramme méthodologique présenté en suivant permet d'avoir une vision d'ensemble de la structure de ce manuscrit de thèse et d'identifier les apports de chaque chapitre à la résolution des problématiques de recherche.

Organigramme méthodologique de l'élaboration du manuscrit

Légende : ovales = publications scientifiques ; rectangles = travaux de recherches non publiés



CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

- Présentation de la méthodologie appliquée pour les travaux de recherche de la thèse.

- Description de la modélisation et de la simulation des procédés de bioraffinerie.

- Description des choix méthodologiques liés à l'Analyse du Cycle de Vie.

- Description du couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie.

- Présentation des trois cas d'études destinés à tester et valider la méthodologie.

Sommaire

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES 78
Introduction **81**
I. Méthodologie **81**
II. Modélisation et simulation de procédés de bioraffinerie **84**
III. Analyse du Cycle de Vie **88**
1. Définition des périmètres des études réalisées 88
2. Réalisation des inventaires du cycle de vie 91
3. Choix des bases de données d'ACV utilisées 92
4. Choix des méthodes d'évaluation des impacts environnementaux 96
5. Analyse statistique par la méthode de Monte Carlo 99
6. Logiciels d'Analyse du Cycle de Vie 100
IV. Couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie **100**
V. Présentation des différents cas d'études **103**
1. Procédé de fractionnement de micro-algues 103
2. Procédé de valorisation de coproduits de blé 104
3. Conversion d'une industrie papetière en bioraffinerie de bois 105
Conclusion **108**
Références **109**

Introduction

Il est donc acquis que l'éco-conception des procédés de bioraffinerie est menée en se basant sur la méthodologie de l'Analyse du Cycle de Vie. Néanmoins, la fiabilité d'une Analyse du Cycle de Vie est liée à plusieurs facteurs. Les principaux sont :

- les différents choix méthodologiques (choix du périmètre de l'étude, de l'unité fonctionnelle, de la méthode éventuelle d'allocation ou de la méthode d'évaluation des impacts environnementaux) ;
- l'exhaustivité et la précision de l'inventaire du cycle de vie.

Ainsi, il est essentiel de travailler sur l'éco-conception de procédés en se basant sur des inventaires de cycle de vie de chaque opération unitaire, les plus complets possibles. De plus, il est important de se baser sur des données spécifiques et non pas des données génériques ou de technologies similaires mais tout de même différentes.

Afin de pallier ces limites éventuelles, l'ensemble des procédés étudiés vont être simulés à l'aide d'un logiciel de simulation de procédés industriels, afin d'obtenir des bilans matière et énergie les plus représentatifs possibles du fonctionnement des procédés de bioraffinerie, et ainsi obtenir des résultats présentant le moins d'incertitudes possibles sur la performance environnementale des procédés étudiés, contrairement aux évaluations environnementales de bioraffinerie réalisées à partir de données bibliographiques.

Ce chapitre détaille la méthodologie mise en place, et le matériel nécessaire à son application. Ainsi, les bases relatives à la modélisation et la simulation des procédés sont explicitées. De plus, les choix méthodologiques et les logiciels liés à l'ACV sont également détaillés (méthodes et bases de données d'ACV utilisées, etc.). Enfin, les cas d'études permettant de tester cette méthodologie sont présentés.

I. Méthodologie

Le schéma méthodologique présenté dans le **chapitre I, section III – 3 - 3.2 (*A new methodological framework for the integrated assessment of the sustainability*)** à l'aide de la figure 32 propose une évaluation complète de la durabilité des systèmes de bioraffineries. Néanmoins, l'ensemble des composantes de cette méthodologie n'a pas été appliqué au sein de ces travaux de thèse. En effet, les aspects sociaux n'ont pas été étudiés. De plus, l'évaluation économique et l'optimisation multi-objectif n'ont pas été réalisées sur l'ensemble des cas d'études mais uniquement sur le procédé d'extrusion de blé.

Ainsi, la méthodologie mise en œuvre au cours de ces travaux de recherche se focalise sur le couplage entre la modélisation/simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie. Cet axe de recherche est d'ailleurs énoncé dans le livre blanc du Génie des Procédés en France 2017[1], où la modélisation des procédés de valorisation des agro-ressources et leur évaluation environnementale via l'ACV sont mises en avant.

La figure 1 schématise l'approche méthodologique adoptée pour ces travaux de thèse.

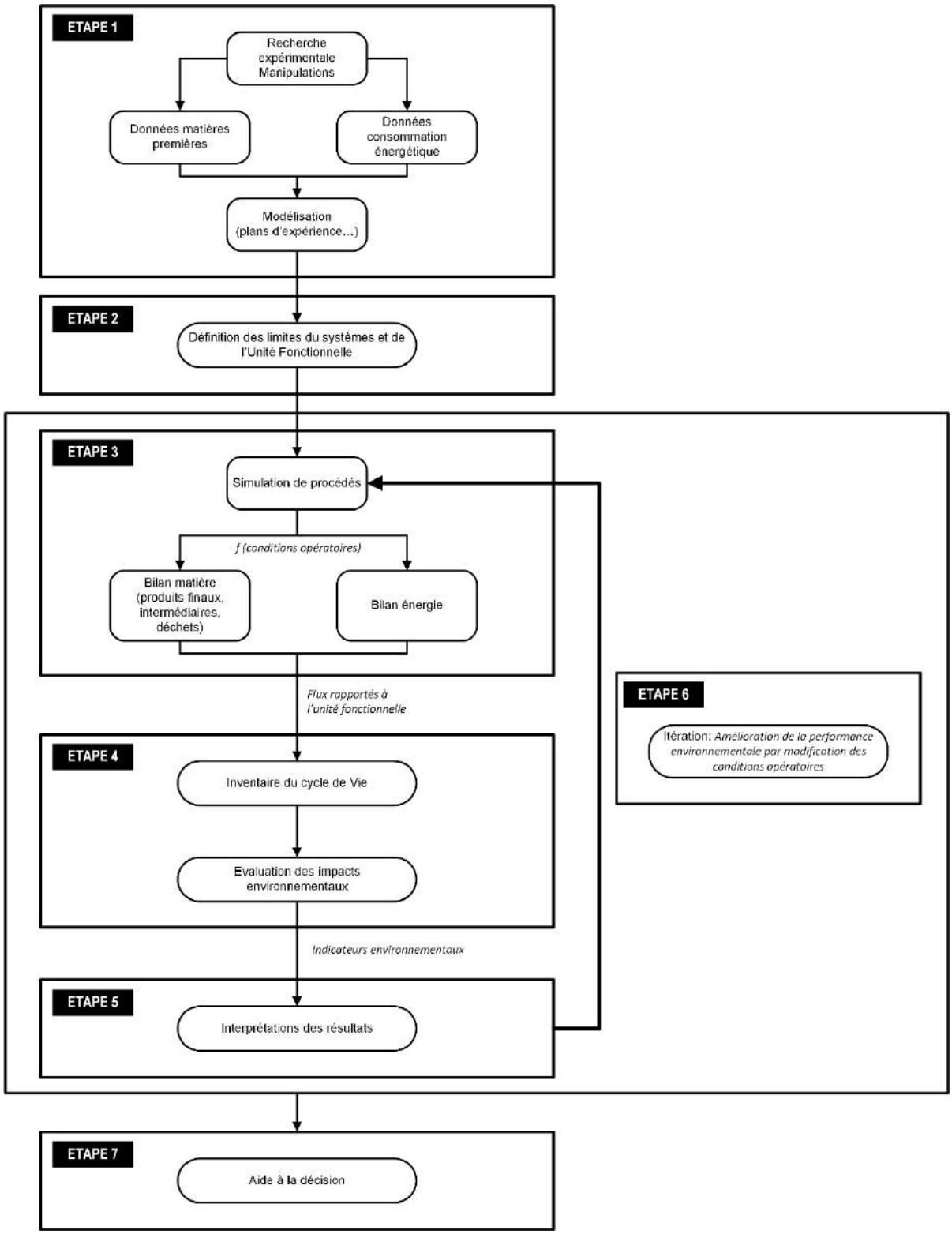


Figure 1. Méthodologie du couplage entre simulation de procédés et Analyse du Cycle de Vie.

La modélisation des procédés est la première étape de la méthodologie mise en œuvre. A partir de résultats expérimentaux obtenus à la suite d'expériences à l'échelle pilote, des modèles semi-empiriques ou mathématiques peuvent être déduits des résultats. Ensuite, les limites du système et l'unité fonctionnelle à laquelle l'ensemble des flux du système sont rapportés sont définis. Puis, les modèles développés précédemment permettent d'obtenir des bilans matière et énergie pour chaque opération unitaire composant le procédé global, en fonction des conditions opératoires imposées. Il convient toutefois de définir correctement les domaines de validité des modèles utilisés, afin de ne pas générer des flux matière potentiellement erronés.

La simulation des procédés permet d'utiliser une interface afin de faciliter l'utilisation des modèles déterminés précédemment. De plus, les simulateurs de procédés vont permettre de coupler les opérations créées à partir des modèles à des opérations unitaires et étapes de procédés déjà existantes. Le logiciel de simulation de procédés permet également de renseigner la composition de la biomasse et de choisir un modèle thermodynamique afin d'étudier et de représenter le plus fidèlement possible le comportement de la biomasse végétale au sein des procédés d'extraction, de transformation et de purification. C'est au cours de la simulation de procédés que les opérations unitaires modélisées sont reliées afin de former le procédé global qui sera analysé par ACV. Lors de l'étape de simulation, l'ensemble des conditions opératoires souhaitées est défini et fourni au simulateur. Il est également possible de fixer des contraintes, comme par exemple l'obtention d'un certain débit en sortie de procédé.

L'inventaire du Cycle de Vie puis l'évaluation des impacts environnementaux du procédé sont ensuite réalisés en se basant sur les données fournies par la simulation, ramenées à l'unité fonctionnelle, et qui constituent le système de premier plan. Les données d'arrière-plan sont quant à elles obtenues à l'aide de bases de données d'ACV.

De plus, il est important de souligner qu'il s'agit d'une approche méthodologique itérative. En effet, les bilans obtenus lors de la simulation de procédés sont dépendants des paramètres de fonctionnement des procédés étudiés, telles que les conditions opératoires appliquées à chaque opération unitaire qui constitue un procédé (débits, vitesses de rotation, pressions, etc.). Ainsi, les conditions opératoires définies lors de la première simulation d'un procédé peuvent être modifiées afin de réduire les impacts sur l'environnement du procédé tout en conservant une production viable, représentée par l'unité fonctionnelle qui reste inchangée.

Les trois paramètres essentiels qui sont traités afin de travailler sur l'éco-conception des procédés de bioraffinerie (représentés par la figure 2) sont :

- le choix entre plusieurs opérations unitaires opérant la même fonction ;
- l'identification du meilleur agencement d'opérations unitaires ;
- la détermination des conditions opératoires optimales.

Ce schéma méthodologique réalise un focus sur l'évaluation environnementale du procédé (de la porte à la porte ou *from gate to gate*). Néanmoins, ce procédé est étudié dans une vision élargie du cycle de vie (du berceau à la porte ou *from cradle to gate*). En effet, les étapes de l'amont agricole font partie du cycle de vie du produit, et les intrants et sortants de ce sous-système sont calculés en fonction de la quantité de matière première (biomasse végétale) nécessaire en entrée du procédé afin d'obtenir des débits en sortie conformes à l'unité fonctionnelle définie. De plus, traditionnellement, l'amélioration de la performance environnementale des procédés se limite à la minimisation des flux, notamment de ceux considérés comme des déchets. Or, le but d'une bioraffinerie est de valoriser toutes les fractions de la biomasse végétale. L'ACV permet donc de comparer différentes voies de valorisations possibles telles que l'incinération à visée énergétique ou la production d'éventuels coproduits.

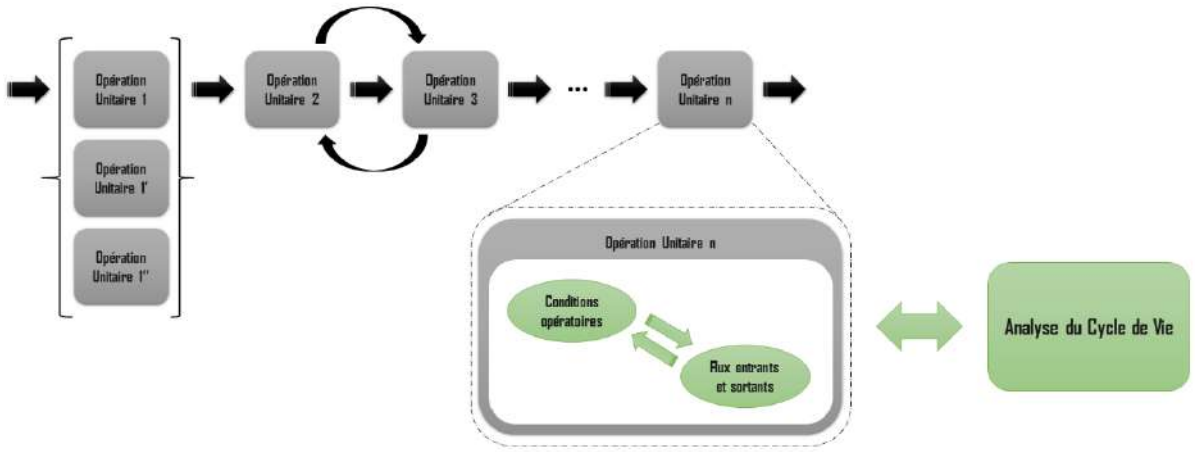


Figure 2. Actions d'éco-conception des procédés de bioraffinerie, inspiré de Jacquemin et al. (2012)[2].

II. Modélisation et simulation de procédés de bioraffinerie

Les simulateurs de procédés industriels sont fréquemment utilisés dans l'optique d'obtenir les bilans matière et énergie détaillés de l'ensemble des opérations unitaires constitutives d'un procédé global et pour simuler les diverses opérations de transformation de la matière pouvant se produire. Ces simulateurs fournissent également des informations détaillées sur les différentes caractéristiques des flux constituant le système étudié, comme les débits, la composition des différents courants, la température, etc. Toutes ces données peuvent ensuite être utilisées dans un but de conception, de développement ou d'optimisation d'un procédé. La plupart des outils de simulation de procédés offrent également la possibilité de calculer des données économiques. Néanmoins, les considérations environnementales ne sont que très peu prises en compte, et la plupart du temps résumées à des réductions de flux de matière et une meilleure intégration énergétique du procédé.

Il existe de nombreux logiciels disponibles pour la simulation de procédés : Aspen Plus®, Chemcad®, Superpro®, Pro/II®, UsimPac®, COCO® ou encore ProsimPlus®. La plupart de ces simulateurs de procédés sont destinés à une utilisation pour la pétrochimie. UsimPac® a quant à lui été développé dans un but de simulation de procédés miniers. Le tableau 1 dresse un rapide comparatif de certains logiciels de simulation de procédés.

Ainsi, ces logiciels n'ont pas été conçus initialement pour développer des procédés de bioraffinerie. La modélisation et la simulation de systèmes agro-industriels est complexe, et se heurte à des verrous différents.

Logiciel	Ajout de constituants	Nombre d'OU	Nombre de modèles thermodynamiques	Nombre de corps purs	Création d'OU
ProsimPlus®	Oui	78	70	2330	Oui
Aspen®	Oui	52	60	1500	Oui
Pro/II®	-	50	40	1700	Oui
COCO®	-	35	100	430	-
ChemCad®	Oui	55	-	2000	Oui
SuperPro®	Oui	140	-	2300	Oui

Tableau 1. Comparatif de divers logiciels de simulation de procédés. (OU : opérations unitaires).

Le premier verrou est que ces logiciels ont été développés pour satisfaire les besoins de l'industrie pétrolière. Ainsi, les logiciels de simulation de procédés les plus couramment utilisés tels qu'Aspen Plus® ou ProsimPlus® ne considèrent que deux états de la matière : liquide et gazeux. Lors de ces premiers traitements, la matière végétale se trouve à l'état solide. Il est donc nécessaire de prendre en compte cette limite. L'extraction potentielle des différents composants de la biomasse est fortement altérée par des propriétés dépendantes du solide telles que la granulométrie, le taux d'humidité ou les propriétés mécaniques du solide.

La modélisation des procédés réalisée au cours de ces travaux de thèse répond aux caractéristiques d'une approche boîte grise[3], c'est-à-dire une combinaison d'opérations unitaires de types boîte noire, basées sur des données semi-empiriques, et des opérations unitaires de type boîte blanche, basées sur l'utilisation de lois physiques pour prédire le fonctionnement du procédé. Les modèles de type boîte noire sont obtenus par la méthodologie des plans d'expérience, et permettent donc de connaitre les bornes de validité du modèle utilisé. De plus, l'approche de la modélisation basée sur des données expérimentales issues de manipulations à l'échelle pilote permet de reproduire avec plus de fidélité le comportement de la matière première hétérogène au sein du procédé. Enfin, l'échelle pilote permet de limiter les incertitudes (notamment énergétiques) liées aux effets de changement d'échelle (généralement le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle).

Le deuxième verrou concerne les constituants de la matière végétale. En effet, les constituants de base que sont la cellulose, les hémicelluloses ou la lignine notamment ne sont pas présents dans les bases de données de corps purs présentes dans les logiciels de simulation de procédés. De plus, les travaux d'éco-conception de procédés industriels nécessitent la connaissance préalable de données telles que les propriétés thermodynamiques des composés intervenant au sein du procédé. Il est donc important de générer au sein des bases de données existantes ces nouveaux constituants et d'identifier les modèles thermodynamiques qui représenteront le plus fidèlement possible le comportement de la matière végétale et de ses composants au sein du procédé simulé.

Ces travaux de recherche ont été réalisés à l'aide du logiciel ProsimPlus® (version 3.5.18). En plus de son utilisation historique au sein de Toulouse INP - ENSIACET et du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, qui permet de se baser sur de nombreux retours d'expériences, ce simulateur offre de nombreuses possibilités. En effet, il s'agit d'un programme de simulation en régime permanent de procédés chimiques continus qui permet notamment de :

- résoudre les équations de bilans matière et énergie pour l'ensemble des opérations unitaires du procédé ;
- calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) de tous les courants constituant le système étudié ;
- optimiser les conditions de fonctionnement du procédé selon les critères souhaités (coût, débits de production...).

Pour cela, le logiciel s'appuie notamment sur des bases de données de propriétés de corps purs, des modèles thermodynamiques et des modèles d'opérations unitaires.

ProsimPlus® s'appuie sur la base de données des corps purs développée par la société savante de génie chimique des Etats-Unis (AIChE[4]) : la DIPPR (*Design Institute for Physical Properties)*, dans sa version DIPPR L16+[5]. Il s'agit de l'une des meilleures bases de données mondiales connues pour les données de propriétés thermodynamiques évaluées de manière critique, à partir de données expérimentales, ce qui signifie que toutes les données disponibles sont évaluées en termes de précision, de cohérence thermodynamique et de fiabilité. Lorsqu'aucune donnée expérimentale n'est disponible, des méthodes établies sont utilisées pour prédire la valeur de la propriété recherchée.

La base de données DIPPR contient 34 constantes thermodynamiques et 15 propriétés dépendant de la température pour 2330 substances.

D'autres bases de données de corps purs et de mélanges sont disponibles, notamment DETHERM[6], fournie par la société savante de génie chimique Allemande (DECHEMA[7]). Cette base de données contient des données concernant plus de 60 000 corps purs.

Une large gamme de modèles thermodynamiques est également disponible, permettant de traiter les systèmes les plus complexes. Au total, ProsimPlus® intègre plus de 70 modèles de calculs de propriétés thermodynamiques et d'équilibres entre phases différents, qu'il est possible de classer en quatre catégories : les modèles homogènes (approche par équations d'état), les modèles hétérogènes (calcul des coefficients d'activité), les modèles combinés (équation d'état avec règles de mélanges complexes) et les modèles spécifiques (figure 3).

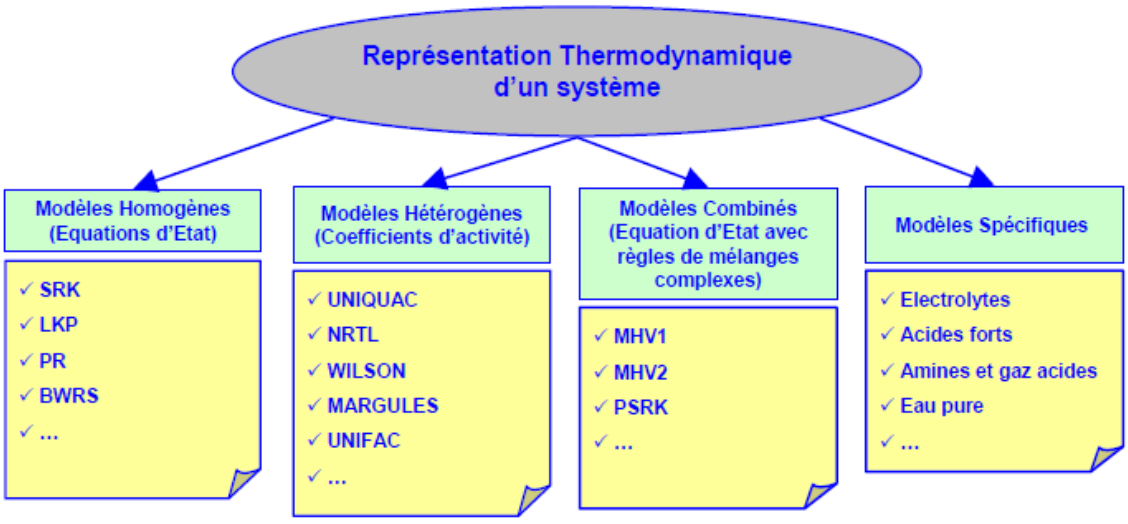


Figure 3. Classification des différents groupes de modèles thermodynamiques disponibles au sein de ProsimPlus®, d'après Simulis Thermodynamics®[8].

ProsimPlus® offre la possibilité de simuler de nombreuses opérations unitaires différentes : distillation, absorption, extraction, séparation multiphasique (liquide-liquide, liquide-vapeur, liquide-solide...), réaction chimique (en phase homogène, catalytique, en milieu biologique...), compression, filtration, etc. Au total, ProsimPlus® contient des modèles permettant de simuler environ 80 opérations unitaires différentes.

En plus de cela, des modules de gestion des recyclages et des contraintes, d'optimisation (mathématique, stochastique) et d'évaluation économique sont également disponibles.

Cet outil logiciel offre la possibilité de créer de nouvelles opérations unitaires à partir d'un module de calcul utilisateur. De plus, il est possible de faire intervenir plusieurs paramètres utilisés lors du calcul des flux relatifs à l'appareil simulé. Dans le cadre de cette thèse, ces paramètres sont les variables d'action, comme les conditions opératoires, pouvant être optimisées afin de réduire l'impact environnemental du procédé. Enfin, dans une vision à plus long terme, il est possible de sauvegarder les opérations unitaires créées et de les réutiliser directement dans d'autres projets. Ainsi, il est possible de créer une banque de modèles d'opérations unitaires, permettant par la suite d'intervertir des opérations ou bien de moduler de nouveaux procédés. De plus, ProsimPlus® offre la possibilité de générer de nouveaux constituants. Cette fonctionnalité permet de créer les différentes fractions d'intérêt de la matière végétale. Enfin, ce logiciel intègre de nombreux modèles thermodynamiques, permettant de déterminer et d'identifier celui qui représente le plus fidèlement possible le comportement réel de la biomasse végétale au sein des procédés étudiés.

Chaque opération unitaire modélisée puis simulée permet d'obtenir des flux entrants et sortants. Lorsque le procédé est simulé dans sa globalité, le flux de matière principal sortant de l'opération unitaire *n* est ensuite considéré comme le flux principal entrant dans l'opération unitaire *n+1*. Le flux de matière principal issu de la dernière étape du procédé permet ensuite de rapporter les impacts environnementaux à l'unité fonctionnelle choisie (qui correspond à la production donnée du produit principal valorisé en fin de procédé).

III. Analyse du Cycle de Vie

Les différentes Analyses du Cycle de Vie réalisées lors de ces travaux de thèse sont dites attributionnelles, dans la mesure où elles évaluent les impacts environnementaux des procédés sans étudier les potentielles conséquences d'une généralisation du système étudié sur le marché industriel. Néanmoins, une étude de Guinée et al. (2018)[9] permet de classer avec plus de précision les ACV réalisées. Ainsi, de par l'évaluation de technologies émergentes qui est réalisée lors de l'ACV de procédés de bioraffinerie, les études présentées au sein de ce manuscrit de thèse peuvent être qualifiées d'ACV anticipatoires ou prospectives. En effet, elles sont basées sur l'utilisation de modèles prédictifs, ont un objectif temporel axé vers le développement futur d'une technologie et permettent de répondre à la question « quels sont les impacts environnementaux attendus de cette technologie émergente ? ».

1. Définition des périmètres des études réalisées

Il est important de bien définir le périmètre d'une ACV, afin de déterminer quels processus et donc quels flux d'inventaire sont pris en compte lors de l'évaluation des impacts environnementaux. Il existe communément trois périmètres distincts lors de la réalisation d'une Analyse du Cycle de Vie :

- « du berceau à la tombe » *(from cradle to grave)* : l'extraction des matières premières et la fin de vie du produit sont prises en compte. Il s'agit de l'ACV la plus exhaustive possible, où toutes les étapes du cycle de vie sont comptabilisées.
- « du berceau à la porte » *(from cradle to gate)* : les étapes du cycle de vie situées en aval des activités de l'usine ne sont pas prises en compte. Ce périmètre est notamment utilisé lorsque l'on veut étudier la performance environnementale d'un procédé mais que le produit issu de ce procédé n'est qu'un intermédiaire destiné à intégrer le cycle de vie d'un produit terminé.
- « de la porte à la porte » *(from gate to gate)* : l'ACV se limite aux activités au sein de l'usine.

La figure 4 permet de visualiser les principales étapes du cycle de vie d'un produit de bioraffinerie, et de différencier les différents périmètres applicables lors de la réalisation de l'ACV.

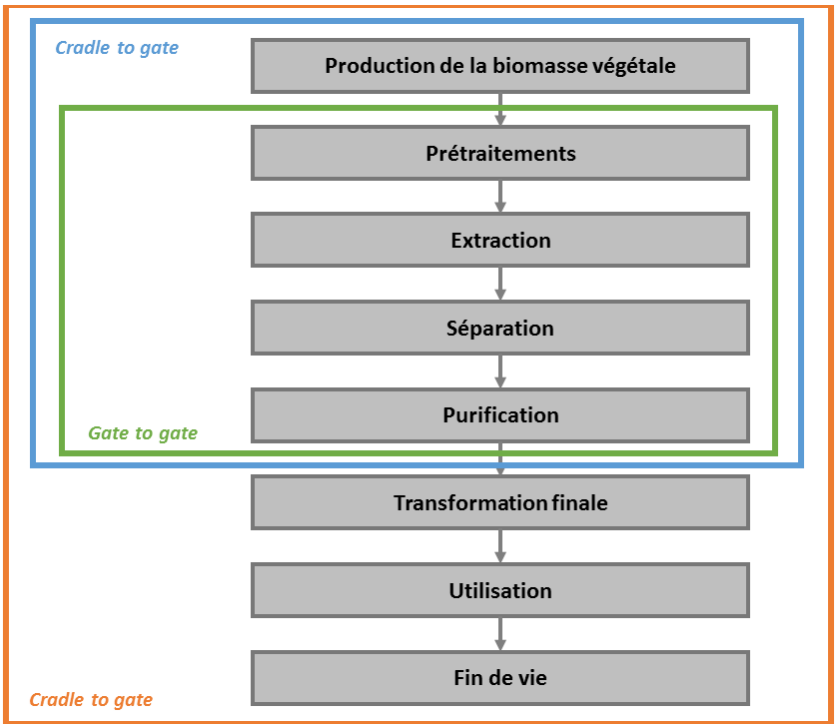


Figure 4. Cycle de vie général d'un produit issu du bioraffinage. Représentation des périmètres applicables lors de la réalisation de l'ACV.

Le périmètre étendu aux activités liées à l'amont agricole permet de travailler sur certaines spécificités de l'Analyse du Cycle de Vie de produits biosourcés, comme la prise en compte du carbone biogénique et notamment le dioxyde de carbone stocké lors de la phase de croissance de la biomasse végétale. Cela permet de comparer éventuellement des produits biosourcés à des produits équivalents issus de la pétrochimie et ainsi de s'assurer que les produits biosourcés ont réellement un impact plus faible sur le changement climatique et des émissions de gaz à effet de serre moindres (jusqu'à leur réémission lors de la fin de vie du produit). La figure 5, qui reprend les résultats d'une étude menée par Azapagic (2014)[10], représente ce cas de figure. Ce graphique compare les émissions de gaz à effet de serre engendrées par la production d'éthanol, d'origines pétrochimique ou biosourcées. La comparaison entre des biocarburants de première et de deuxième génération souligne les importantes disparités qui peuvent exister, pour la production d'un même produit final, parfois à partir des mêmes matières premières. Ainsi, il est important de constater que certains carburants biosourcés génèrent plus d'impact que l'éthanol issu du pétrole. C'est notamment le cas de l'éthanol issu du maïs aux Etats-Unis. Cela est dû notamment aux émissions de N_2O provenant de l'application d'engrais pendant la culture du maïs. On remarque également que tous les carburants biosourcés ne sont pas neutres sur le bilan absorptions/émissions de dioxyde de carbone, hypothèse pourtant souvent pratiquée lors de la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie de produits biosourcés. Enfin, cette étude souligne les importantes différences engendrées par la prise en compte ou non d'un changement d'affectation des sols. En effet, la production d'éthanol issu du miscanthus au Royaume-Uni met en évidence l'importance de ce phénomène. L'histogramme bleu représente les effets du passage de sols forestiers à des sols utilisés pour des cultures pérennes. Il en résulte une importante augmentation des émissions de gaz à effet de serre, passant de -11 g CO_2 éq/MJ à +310 g CO_2 éq/MJ.

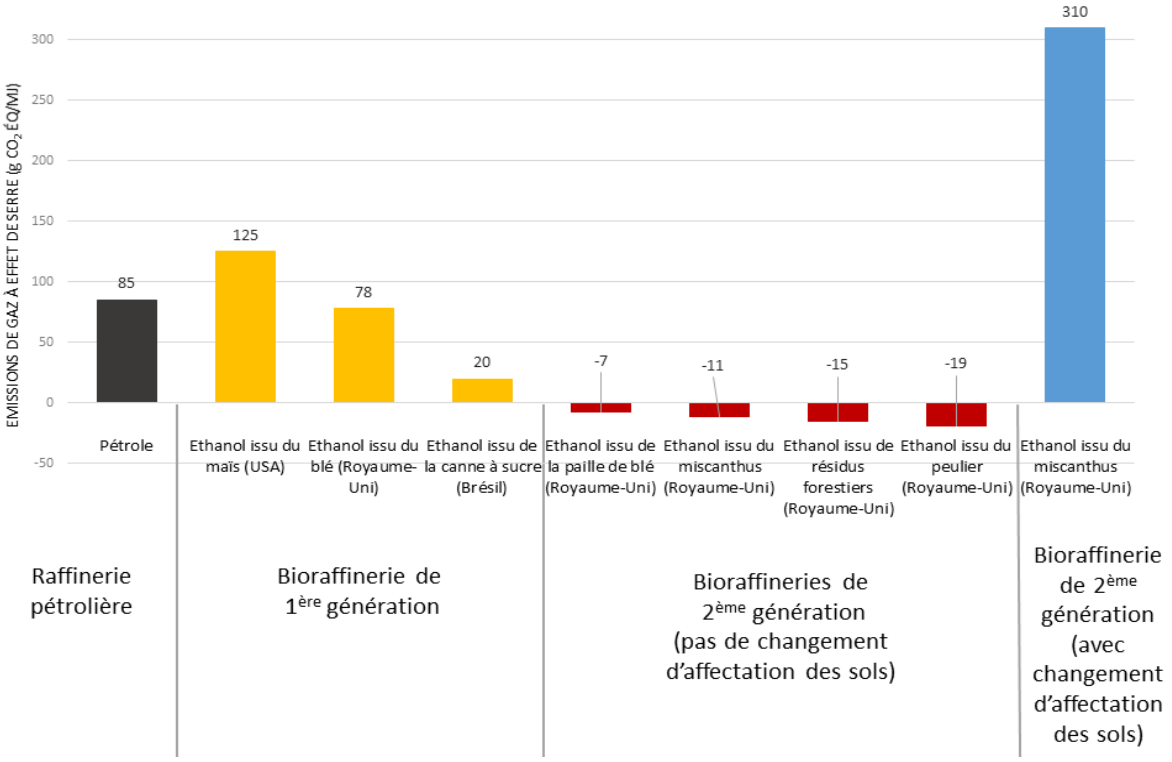


Figure 5. Comparaison des émissions de gaz à effet de serre liées à la production d'éthanol par raffinerie pétrolière et bioraffineries de 1ère et 2ème générations, d'après Azapagic (2014)[10].

De plus, il est également important de prendre en compte les activités de production de la biomasse car elles peuvent avoir des impacts significatifs sur la qualité des cours d'eau et des sols notamment, en engendrant des phénomènes d'eutrophisation et d'acidification, essentiellement liés à l'utilisation de fertilisants. Une étude de Pereira et al. (2015)[11], mise en évidence à l'aide de la figure 6, compare les différents impacts environnementaux liés à la production de butanol. Une production pétrochimique a été comparée à quatre butanols basés sur la biomasse végétale (canne à sucre du Brésil). Les différences entre les quatre scénarios biosourcés 1GRS, 1GMS, 1G2GRS et 1G2GMS résident sur les différentes proportions allouées à la production d'éthanol, de sucres et de butanol ainsi qu'à la nature des souches de canne à sucre utilisées (souche naturelle ou génétiquement modifiée). Les résultats de ces travaux de recherche mettent en évidence la nécessité de ne pas se focaliser que sur le changement climatique, point focal des politiques environnementales actuelles et des communications destinées au grand public. En effet, cette étude expose que le butanol pétrochimique génère plus d'impacts sur l'environnement que les butanols biosourcés en matière de changement climatique, d'épuisement de ressources, de destruction de la couche d'ozone ou d'oxydation photochimique. Néanmoins, ces travaux soulignent également que les butanols d'origine végétale causent plus d'eutrophisation, d'acidification et d'impacts en termes de toxicité humaine. Cet exemple permet de bien comprendre la nécessité d'employer des méthodes systémiques multi-indicateurs comme l'ACV pour baser les prises de décisions sur des données scientifiques exhaustives et ne pas omettre des aspects fondamentaux.

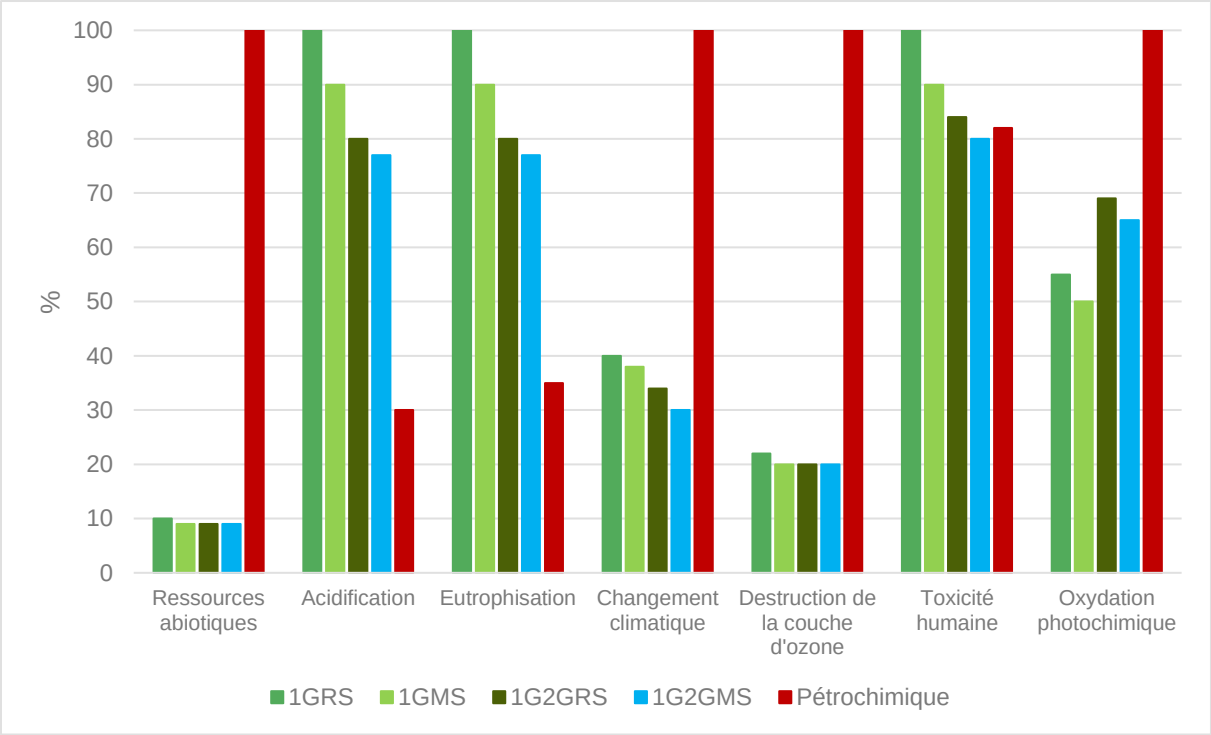


Figure 6. Comparaison des impacts environnementaux liés à la production de butanols biosourcés de 1ère et 2ème générations et de butanol d'origine pétrochimique, d'après Pereira et al. (2015)[11].

Ces travaux de recherche sont axés autour de trois cas d'études différents. Ces trois cas d'études font intervenir des biomasses végétales d'origines différentes (micro-algues, blé et bois). Certaines des Analyses du Cycle de Vie réalisées en lien avec ces trois sujets incluent les activités et donc les impacts liés à la production de la matière végétale. Cependant, le périmètre des ACV est limité à l'extraction et la purification de fractions d'intérêt de la biomasse. Ainsi, le périmètre s'arrête à la sortie du procédé (ou de l'usine), et ne comporte donc pas les étapes de transformation finale, d'utilisation et de fin de vie du produit potentiellement liées à ces fractions d'intérêt. Ainsi, il s'agit d'Analyses du Cycle de Vie du « berceau à la porte » (*from cadle to gate*).

En ce qui concerne la problématique de la multifonctionnalité des procédés, les Analyses du Cycle de Vie réalisées lors des chapitres IV et V ne considèrent qu'un seul produit, obtenu en bout de chaine de procédé. Les flux sortants intermédiaires (raffinat, gâteau de centrifugation, etc.) sont alors considérés comme des déchets. Lors du chapitre III, l'extension du système est privilégiée afin d'étudier la performance environnementale du procédé générant trois coproduits. De plus, une analyse de sensibilité sur les différentes allocations est réalisée pour ce cas d'études. Les différences méthodologiques entre les différentes approches sont donc précisées lors de cette étude, dans le **chapitre III, section III**.

2. Réalisation des inventaires du cycle de vie

L'inventaire du cycle de vie consiste donc à lister l'ensemble des flux élémentaires du système, c'est-à-dire l'ensemble des extractions et des émissions. Il existe actuellement deux méthodes

permettant la réalisation et le calcul de l'inventaire du cycle de vie : l'approche processus et l'approche input-output (I/O)[12].

L'approche input-output calcule l'inventaire à partir de données économiques, en se basant sur le rapport entre les flux économiques nécessaires pour l'activité ou le produit étudié et les flux générés par cette activité ou ce produit dans l'économie globale. L'approche par processus quant à elle se base sur les flux physiques constitutifs du système (matière et énergie). Tous les intrants et sortants sont associés à des facteurs d'émissions ou d'extraction.

L'approche par processus est majoritairement utilisée ; c'est celle qui sera utilisée pour les trois cas d'études présentés dans ce manuscrit de thèse. En effet, une approche économique est potentiellement plus complexe à mettre en œuvre pour des travaux d'éco-conception car de nombreuses incertitudes peuvent exister, dues à l'état peu avancé du projet. De plus, l'industrie basée sur la biomasse végétale et sur les ressources renouvelables est encore très récente et en développement. Par conséquent, les données économiques liées à ce secteur d'activités peuvent être particulièrement fluctuantes.

Ainsi, il est nécessaire d'utiliser les bilans matière et énergie générés par la simulation de procédés pour compléter les inventaires du cycle de vie des procédés étudiés. En plus de ces données spécifiques, des données issues de bases de données d'ACV spécialisées sont utilisées (pour le système d'arrière-plan), ainsi que des informations issues de rapports techniques relatifs aux systèmes étudiés (itinéraires sylvicoles, puissance des machines utilisées, etc.) ou encore des données expérimentales.

L'ensemble des flux collectés lors de la phase d'inventaire sont rapportés à l'unité fonctionnelle utilisée pour chacun des cas d'études. L'ensemble des données d'inventaire des différentes étapes du procédé de chaque cas d'études sont répertoriées en annexe.

3. Choix des bases de données d'ACV utilisées

Lors de la réalisation de l'inventaire du cycle de vie d'un produit ou d'un procédé, il est important de faire la distinction entre les systèmes/données dits de premier plan ou primaires (foreground system/data) et les systèmes/données d'arrière-plan ou secondaires (background system/data). Cette distinction peut permettre de différencier les règles de modélisation et les exigences en termes de qualité des données.

Le système de premier plan est constitué de processus qui sont sous le contrôle des parties prenantes pour lesquelles l'ACV est effectuée. Ils sont appelés processus de premier plan. Les données associées sont appelées données de premier plan. Le système d'arrière-plan est composé des processus sur lesquels aucune influence directe ne peut être exercée par les parties prenantes pour lesquelles l'ACV est effectuée. De tels processus sont appelés processus d'arrière-plan. Les données associées sont appelées données d'arrière-plan[13].

Le système de premier plan est donc constitué de toutes les données primaires en lien avec les procédés qui sont en lien direct avec la conception du produit final étudié. Ce sont des données précises fournies par les différentes parties prenantes reliées au système étudié. Les données issues du système d'arrière-plan sont des données moyennes représentant le mix qui constitue le marché auquel est lié le produit. A titre d'exemple, les données liées à la production d'utilités (produits chimiques généraux, électricité, etc.) sont des données d'arrière-plan. Si les données de

premier plan doivent être le plus précises et spécifiques possibles, il est possible de déterminer les données d'arrière-plan à l'aide de bases de données spécialisées en ACV.

Ces travaux de thèse sont réalisés en utilisant les données issues de la simulation de procédés comme données de premier-plan tandis que les données d'arrière-plan sont issues des bases de données d'ACV.

Il existe de nombreuses bases de données permettant de faciliter la phase de réalisation de l'inventaire du cycle de vie. Néanmoins, il convient de choisir soigneusement quelle base de donnée utiliser, car il existe de nombreuses différences entre deux fiches d'inventaire de procédés ou de produits identiques, mais provenant de deux bases de données différentes. La figure 7, basée sur des travaux réalisés par Corrado et al. (2018)[14], dresse une comparaison des systèmes de premier plan et d'arrière-plan de trois fiches d'inventaires équivalentes mais provenant de bases de données différentes. Les fiches comparées représentent la préparation d'un terrain en vue d'une culture agricole. Les fiches d'inventaire proviennent de deux bases de données spécialisées du secteur agricole (Agribalyse[15,16] et Agri-footprint[17]) et de la base de données généraliste Ecoinvent[18,19]. Il est important de noter que la base de données Agri-footprint ne considère pas les impacts environnementaux causés par les infrastructures, les machines, ni ceux générés par la production des semences agricoles et par les pesticides. Les bases de données Agribalyse et Ecoinvent prennent, quant à elles, ces processus en compte dans leur fiche d'inventaire. Cet exemple illustre donc la nécessité de choisir avec soin les fiches d'inventaire issues de bases de données d'inventaires de cycles de vie et de connaitre avec précision les processus impliqués ou non dans ces fiches d'inventaire afin de ne pas omettre des étapes potentiellement génératrices d'impacts sur l'environnement.

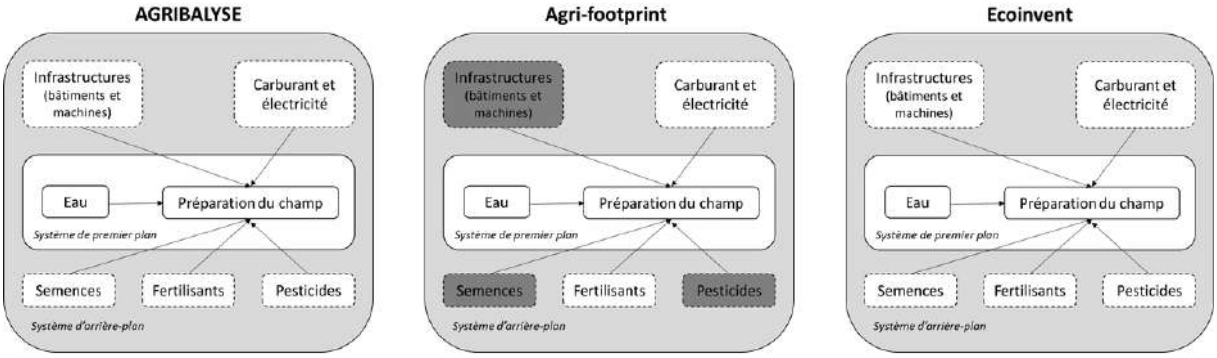


Figure 7. Comparaison des systèmes de premier plan et d'arrière-plan de la préparation d'un champ issus des bases de données Agribalyse, Agri-footprint et Ecoinvent. Les cases blanches représentent les processus inclus dans la fiche d'inventaire à l'inverse des cases grises. Inspiré de Corrado et al. (2018)[14].

Il existe de nombreuses bases de données spécifiques, qui peuvent être classées selon des régions ou des secteurs d'activités (World Food LCA database pour les ACV d'aliments, Quantis water database pour les consommations d'eau, etc.). Il existe également des bases de données généralistes, plus globales.

Le tableau 2 présente une comparaison des différentes bases de données généralement utilisées lors de la réalisation d'inventaires du cycle de vie. Les caractéristiques principales de ces bases de données, telles que leur région de validité ou bien le secteur industriel qu'elles représentent sont également détaillés.

Au cours de ces travaux de thèse, deux bases de données ont été utilisées : Ecoinvent v3.3 et 3.4 et Agribalyse v1.3. En effet, Ecoinvent est la base de données la plus utilisée, qui réunit le plus grand nombre de fiches d'inventaire à ce jour. De plus, de nombreuses données spécifiques au territoire français et aux marchés européens sont accessibles. Lors de la réalisation des Analyses de Cycle de Vie, les données françaises ont été utilisées lorsqu'elles étaient disponibles. Sinon, les données issues du marché européen ou mondial ont été utilisées. Enfin, les processus unitaires ont été utilisés plutôt que les processus systèmes, afin d'obtenir un plus grand niveau de détail lors de l'interprétation des résultats et de l'identification des étapes les plus génératrices d'impacts. En effet, pour les données systèmes, les données d'arrière-plan sont aggrégées, à la différence des données unitaires. La base de données Ecoinvent comprend 3 systèmes de données différents[19,20] :

- **APOS** : Il s'agit du système par défaut. Ce modèle de données repose sur l'utilisation des données moyennes d'approvisionnement d'un produit (du marché) et sur l'allocation pour convertir des jeux de données multi-produits en jeux de données mono-produit. Le modèle attribue économiquement les produits et les sous-produits de référence, en fonction de la valeur marchande des produits. APOS alloue une partie des impacts de la production et du traitement des déchets aux matériaux recyclés.
- **Cut-off** : La différence avec le modèle APOS est que le modèle Cut-off ne prend en compte aucun avantage lié au recyclage d'un matériau. Dans ce modèle, les matériaux recyclables sont mis à la disposition des processus de recyclage, ce qui signifie que les matériaux secondaires (recyclés) ne supportent que les impacts des processus de recyclage. Le modèle n'accorde aucun crédit lié au recyclage aux systèmes ayant produit initialement les déchets recyclés par la suite.
- **Conséquentiel** : utilise différentes hypothèses de base pour évaluer les conséquences d'un changement dans un système existant.

Ces trois systèmes sont basés sur les mêmes données issues de processus industriels mais bénéficient de différents choix de modélisation. Ces travaux de thèse sont intégralement réalisés à partir du système de données APOS.

Jolliet et al. (2010)[12] estiment qu'il est préférable de ne pas utiliser simultanément plusieurs bases de données, couvrant des périmètres géographiques différents, afin de ne pas générer d'incertitudes supplémentaires. Toutefois, le choix d'utiliser également la base de données Agribalyse a été fait. Il s'agit d'une base de données spécialisée sur les impacts environnementaux liés aux productions agricoles Françaises. Les impacts liés aux pesticides et fertilisants ont été actualisés et documentés. Ainsi, face à l'enjeu crucial des impacts environnementaux de l'amont agricole lors de la mise en place d'une bioraffinerie, il nous est apparu pertinent d'utiliser les fiches de données d'inventaire les plus conformes à la réalité.

Nom de la base de données	Version	Périmètre géographique	Secteur d'activités	Nombre de processus	Remarques
Agri-footprint[17]	4.0	Mondial	Agriculture Elevage	2 918	3 versions différentes selon l'allocation (massique, énergétique, économique).
Agribalyse[15]	1.3	France	Agriculture Elevage	1 662	Allocation économique par défaut, sauf pour la production animale (allocation biophysique). Base de données publique.
Ecoinvent[18,19]	3.4	Mondial	Généraliste	17 628	3 versions différentes (Apos, Cut-off et conséquentielle). Distinction entre fiches System et Unit. Nombreuses données spécifiques par pays.
ELCD[21]	3.2	Européen	Généraliste	662	Distinctions entre Europe des 15, des 25, des 27, reste de l'Europe. Base de données publique.
EU & DK Input Output Database[22]	1.0	Européen	Généraliste	277	2 choix de fiches d'inventaire : Danemark et Europe des 27. Base de données pour approche Input-Output.
Industry Data 2.0	2.0	Mondial	Généraliste	322	Précision à l'échelle continentale (Europe, USA, Asie…).
LCA Food DK[23]	1.0	Danemark	Agriculture	671	Pas de distinction entre les différents types de terrain. Les produits chimiques, les pesticides et métaux lourds ne sont pas pris en compte.
Swiss Input Output Database[24]	1.0	Suisse	Généraliste	154	Base de données pour approche Input-Output.
USA Input Output Database	1.0	Etats-Unis	Généraliste	424	Base de données pour approche Input-Output.
USLCI[25]	2.7	Etats-Unis	Généraliste	5 224	Base de données publique.

Tableau 2. Comparaison des principales bases de données (disponibles sur Simapro®) d'ACV.

4. Choix des méthodes d'évaluation des impacts environnementaux

L'inventaire du cycle de vie terminé, l'ensemble des flux entrants et sortants du système sont classifiés puis convertis en différents impacts sur l'environnement à l'aide de facteur de caractérisation. Ces facteurs sont fournis par des méthodes d'évaluation des impacts environnementaux. Il est donc essentiel de bien choisir la méthode qui est utilisée pour évaluer ces impacts environnementaux.

Il existe de nombreuses méthodes. Certaines sont mono-indicateur (empreinte eau via AWARE[26], empreinte carbone via IPCC 2013[27]), d'autres se focalisent sur les impacts liés à la toxicité (USETox[28]). Au sein des méthodes multi-indicateurs, les catégories d'impacts étudiées peuvent différer, de même que les facteurs de caractérisation et les façons d'évaluer un impact environnemental. En effet, l'évaluation de l'eutrophisation d'un cours d'eau pourra différer si elle est réalisée avec la méthode ReCiPe 2016[29] ou bien avec la méthode Impact 2002+[30]. Ceci peut être dû aux différences de facteurs de caractérisation, ou au nombre de substances prises en compte par les méthodes. A titre de comparaison, la méthode ReCiPe 2016 possède une base de données de plus de 50 000 substances, tandis que la méthode Impact World+ n'en référence que 26 000.

Il existe des méthodes de niveau intermédiaire (ou *midpoint*), orientées problèmes et des méthodes de niveau dommages ou sphères de protection (ou *endpoint*). Selon les indicateurs que l'on souhaite évaluer, ce degré d'agrégation des données d'inventaire doit être pris en compte.

Lors du choix d'une méthode d'évaluation à utiliser, il est important de vérifier les conditions de validité de la méthode. Ainsi, certaines méthodes ont été conçues spécifiquement par rapport aux activités industrielles ou aux écosystèmes d'un pays ou d'une région en particulier.

Les impacts d'une substance sur l'environnement vont dépendre de plusieurs critères, notamment géographiques et spatiaux. En effet, une substance qui aura une persistance de plusieurs années dans le compartiment dans lequel elle est relâchée n'aura pas le même impact sur l'environnement qu'une substance dégradée en quelques heures. Ce phénomène d'effets à plus ou moins long terme ne doit pas être négligé lors de la réalisation d'une Analyse du Cycle de Vie. A titre d'exemple, le changement climatique et donc les effets de serre de gaz tels que le dioxyde de carbone sont évalués par défaut pour un horizon temporel de 100 ans. Néanmoins, il s'agit d'une décision arbitraire, décidée car proche de la durée d'une vie humaine et donc facilement assimilable et perceptible. D'un point de vue strictement scientifique, un horizon temporel de 500 ans est plus correct. Certaines méthodes, comme ReCiPe, proposent différents horizons temporels. En outre, ReCiPe permet de mesurer les impacts environnementaux d'un produit via trois sous-méthodes :

- Individualist : vision à court terme (20 ans pour le potentiel de réchauffement global), basée sur la prédiction que les avancées technologiques pourront minimiser les impacts et éviter des problèmes dans le futur.
- Hierarchist : modèle qui fait consensus. Actuellement considéré comme le modèle par défaut, le plus rencontré dans les publications scientifiques. Il se base sur les principes politiques les plus courants en ce qui concerne les questions temporelles (100 ans pour le potentiel de réchauffement global).
- Egalitarian : modèle basé sur une vision à long terme, afin d'appliquer le principe de précaution (1000 ans pour le potentiel de réchauffement global).

De plus, l'aspect géographique ne doit pas non plus être négligé. En effet, l'endroit où une substance est relâchée va définir potentiellement des chaines de causes à effets différentes. Ainsi, il faut prendre en compte la capacité de certaines substances à quitter le compartiment dans lequel elles ont été relâchées (air, eau, sol) pour passer dans un autre compartiment. A titre d'exemple, le dioxyde de carbone relâché dans l'air va agir comme un gaz à effet de serre et générer des changements climatiques. Toutefois, cette substance peut passer dans le compartiment eau si des pluies surviennent sur le lieu où la substance a été relâchée. Ces pluies, devenues acides, peuvent causer une acidification des sols ou des cours d'eau. Une substance libérée à proximité de forêts ou de cours d'eau n'aura donc pas le même impact sur l'environnement. Néanmoins, lors de la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie, ces précisions géographiques ne sont pas appliquées actuellement, de par la complexité de la modélisation.

Le tableau 3 propose une comparaison des principales méthodes d'évaluation des impacts environnementaux.

Au cours de ces travaux de recherche, la méthode ReCiPe 2016 est celle qui a été utilisée par défaut. En effet, il s'agit de la méthode la plus complète à ce jour, qui considère le plus grand nombres de substances. De plus, les catégories intermédiaires et de dommages sont représentatives des impacts environnementaux qu'il est important d'évaluer pour l'ACV de procédés de bioraffineries (changement climatique, usage des sols, eutrophisation, acidification, etc.). La figure 8 propose une vue d'ensemble des catégories d'impact couvertes dans la méthodologie ReCiPe 2016 et leur relation avec les zones de protection.

Un tableau récapitulant les différentes catégories d'impacts et les unités associées, en *midpoint* et *endpoint* est présenté en annexe.

Enfin, les méthodes ILCD 2011 et IMPACT 2002 +, fiables et très largement utilisées, sont appliquées afin de réaliser une analyse de sensibilité sur la robustesse et la fiabilité des résultats par rapport à la méthode utilisée.

Méthodes	Version	Périmètre géographique	Niveau d'évaluation	Indicateurs midpoints	Indicateurs endpoints	Substances	Etapes supplémentaires
ReCiPe 2016[29]	1.01	Mondial	Problèmes et Dommages	17	3	53 655	/
CML IA	3.05	Européen	Problèmes	11	/	3 944	Normalisation
IMPACT 2002 +[30]	2.14	Européen	Problèmes et Dommages	15	4	11 751	Normalisation et Pondération
IMPACT World +[31]	1.04	Mondial	Problèmes et Dommages	10	3	26 466	Normalisation et Pondération
ILCD 2011	1.10	Européen	Problèmes	16	/	26 152	Normalisation et Pondération
TRACI 2.1[32]	1.04	Etats-Unis	Problèmes	10	/	33 713	Normalisation
LIME[33]	/	Japon	Problèmes et Dommages	11	4	/	Pondération
USETox 2[28]	1.00	Mondial	Problèmes	3	/	22 410	/
IPCC 2013[34]	1.03	Mondial	Problèmes	1	/	212	/
AWARE	1.01	Mondial	Problèmes	1	/	1767	/
Ecological footprint	/	Mondial	Problèmes	1	/	/	/

Tableau 3. Comparaison des principales caractéristiques des méthodes d'évaluation les plus utilisées en ACV.

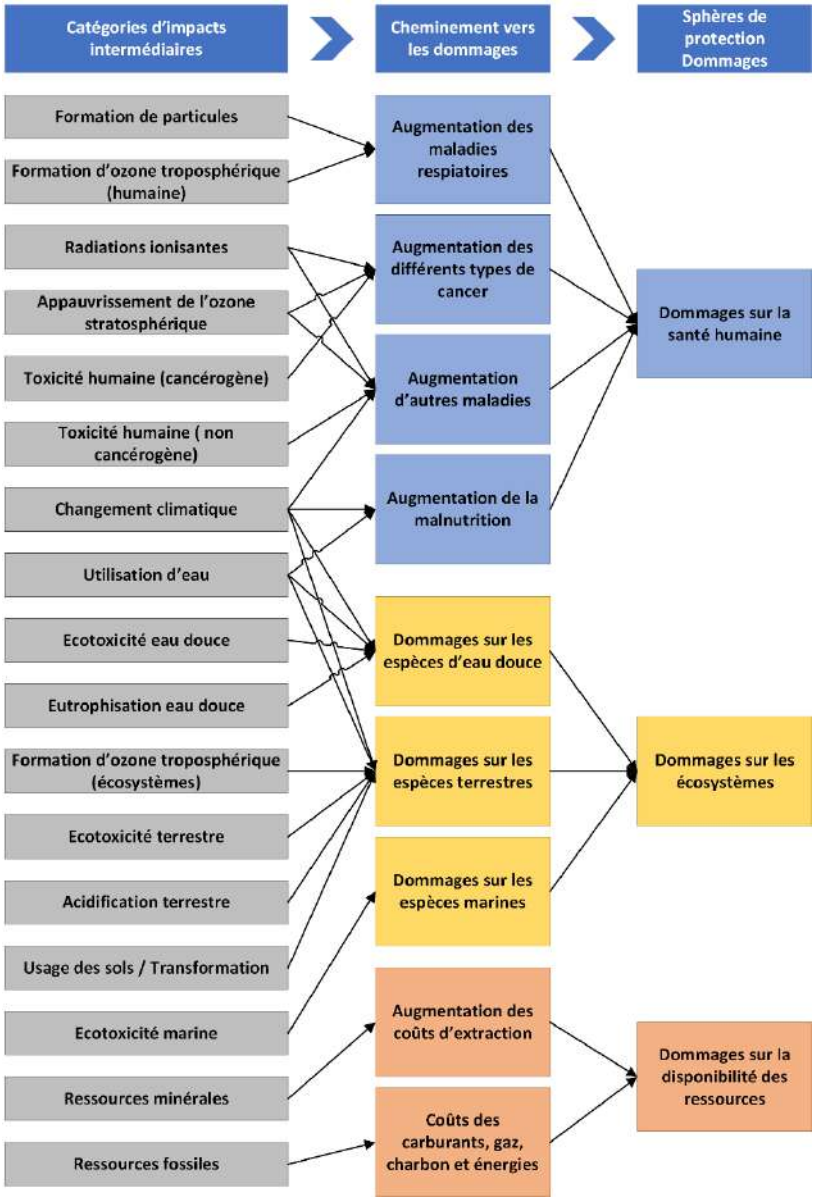


Figure 8. Représentation de la méthodologie ReCiPe 2016 (catégories intermédaires et sphères de protection), d'après Huijbregts et al. (2017)[29].

5. Analyse statistique par la méthode de Monte Carlo

La comparaison de deux scénarios peut être réalisée à l'aide de la méthode de Monte Carlo. Cette méthode est particulièrement utilisée lorsque les résultats obtenus à l'issue d'une évaluation des impacts environnementaux sont proches et qu'il est difficile de statuer si la différence d'impacts est inférieure à l'incertitude sur les résultats. Il s'agit d'une méthode statistique utilisée afin de déterminer l'incertitude sur un résultat final en fonction des incertitudes liées aux données d'entrée. Cette méthode permet donc d'évaluer si des différences de résultats entre deux scénarios sont significatives ou non. Des valeurs d'entrée sont choisies aléatoirement dans la limite des valeurs disponibles en fonction de la loi de distribution de probabilité de la donnée. En fonction de ces données, le résultat de l'évaluation environnementale est calculé. Cette opération est réalisée un grand nombre de fois (supérieur à 1000 généralement), afin de réaliser une analyse statistique sur

l'ensemble des résultats obtenus, et de pouvoir statuer quant aux conclusions finales et à l'arbitrage entre deux scénarios.

6. Logiciels d'Analyse du Cycle de Vie

D'un point de vue strictement théorique, il est tout à fait possible de réaliser des Analyses du Cycle de Vie à l'aide d'un logiciel comme Excel®. Néanmoins, les calculs matriciels complexes qui sont à réaliser peuvent être grandement facilités par l'utilisation de logiciels spécifiques. Il existe de nombreux logiciels permettant de réaliser des ACV. Les plus couramment utilisés sont GaBi® (PE International), Umberto® (ifu Hamburg GnbH) et Simapro® (Pré Consultants). Ces trois logiciels sont ceux qui proposent le plus de fonctionnalités (Analyses de Monte Carlo, etc.) et sont fournis avec de nombreuses bases de données d'ACV facilitant grandement la réalisation d'ACV. Un autre logiciel peut être cité : OpenLCA®. Son principal avantage est qu'il s'agit d'un logiciel open source, qui se veut donc fortement modulable et améliorable.

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'aide du logiciel Simapro® Developer v8.0 à 8.5. Cette version permet d'extraire automatiquement des données d'inventaire à partir de fichiers Excel®. Cette manipulation permet donc de grandement faciliter la modification des données d'inventaire, puisque ces données sont modifiées à chaque simulation du procédé faisant intervenir des conditions opératoires différentes ou un réarrangement des opérations unitaires. De plus, la version Simapro® Developer offre la possibilité de créer des interfaces directes entre différents logiciels. Cette fonctionnalité pourrait être utilisée pour lier Simapro® à un simulateur de procédés.

IV. Couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie

Le développement de l'outil d'application de la méthode est donc basé sur deux logiciels essentiellement : un logiciel de simulation de procédés industriels, ProsimPlus®, et un logiciel d'Analyse du Cycle de Vie, Simapro®, couplés via Excel®, utilisé comme intermédiaire.

Le schéma fonctionnel présenté figure 9 décrit le principe de fonctionnement du couplage logiciel. La première étape consiste à créer le procédé à optimiser sur le logiciel de simulation ProsimPlus®. Lors de cette étape, les opérations unitaires constitutives du procédé sont donc modélisées en se basant sur les équations pseudo-empiriques de chaque étape, codées dans la section « modèles », en fonction des paramètres désirés, comme les conditions opératoires (dans la section « paramètres ») (étape 2). Une feuille de calcul Excel® est également générée par un script Visual Basic codé au sein du procédé simulé sur ProsimPlus® (section « écriture Excel® »). L'ensemble des flux entrants et sortants, intermédiaires et finaux, matière et énergie apparaissant au cours de la simulation sont donc générés automatiquement à la fin de la simulation sur l'interface Excel®, dans des cellules spécifiques (étape 3).

Une mise en forme de la feuille Excel® utilisée est possible, lors de l'étape 4 afin d'ajouter toutes les informations utiles autres que les valeurs des débits : noms des courants, unités, etc. Cette mise en forme n'est réalisée que lors de la première itération, puisqu'elle sera conservée lors des itérations suivantes. Puis, ces flux sont rapportés à l'unité fonctionnelle choisie. Le calcul des flux rapportés à l'unité fonctionnelle peut également être réalisé dès la simulation (étape 1), par l'ajout d'un module de gestion des contraintes, ou lors de l'étape 5 au sein du logiciel Simapro®.

Ensuite, l'ensemble des valeurs d'inventaire dans Simapro® sont récupérées depuis la feuille de calcul Excel®. Il s'agit de l'étape 5. Lors de la première modélisation d'ACV, il est nécessaire de spécifier pour chaque flux sur quelle cellule de la feuille Excel® utilisée se trouve la valeur correspondant à la quantité de matière ou d'énergie. Il n'est pas nécessaire de retraiter les données, ceci est fait de façon automatique et Excel® n'est utilisé que comme un intermédiaire Le flux final du produit recherché est également issu de la simulation et donc du fichier Excel®. Cela permet de connaitre l'ensemble des flux du système pour un volume de production donné.

Lors des itérations suivantes, les conditions opératoires sont modifiées, en fonction des étapes du procédé qui ont été considérées comme générant le plus d'impacts sur l'environnement. La modification des conditions opératoires au sein du simulateur de procédés entraine une modification de l'ensemble des flux du système. Les nouvelles valeurs sont alors automatiquement régénérées. Les valeurs de tous les flux d'inventaire sont donc mises à jour automatiquement au sein du logiciel Simapro®.

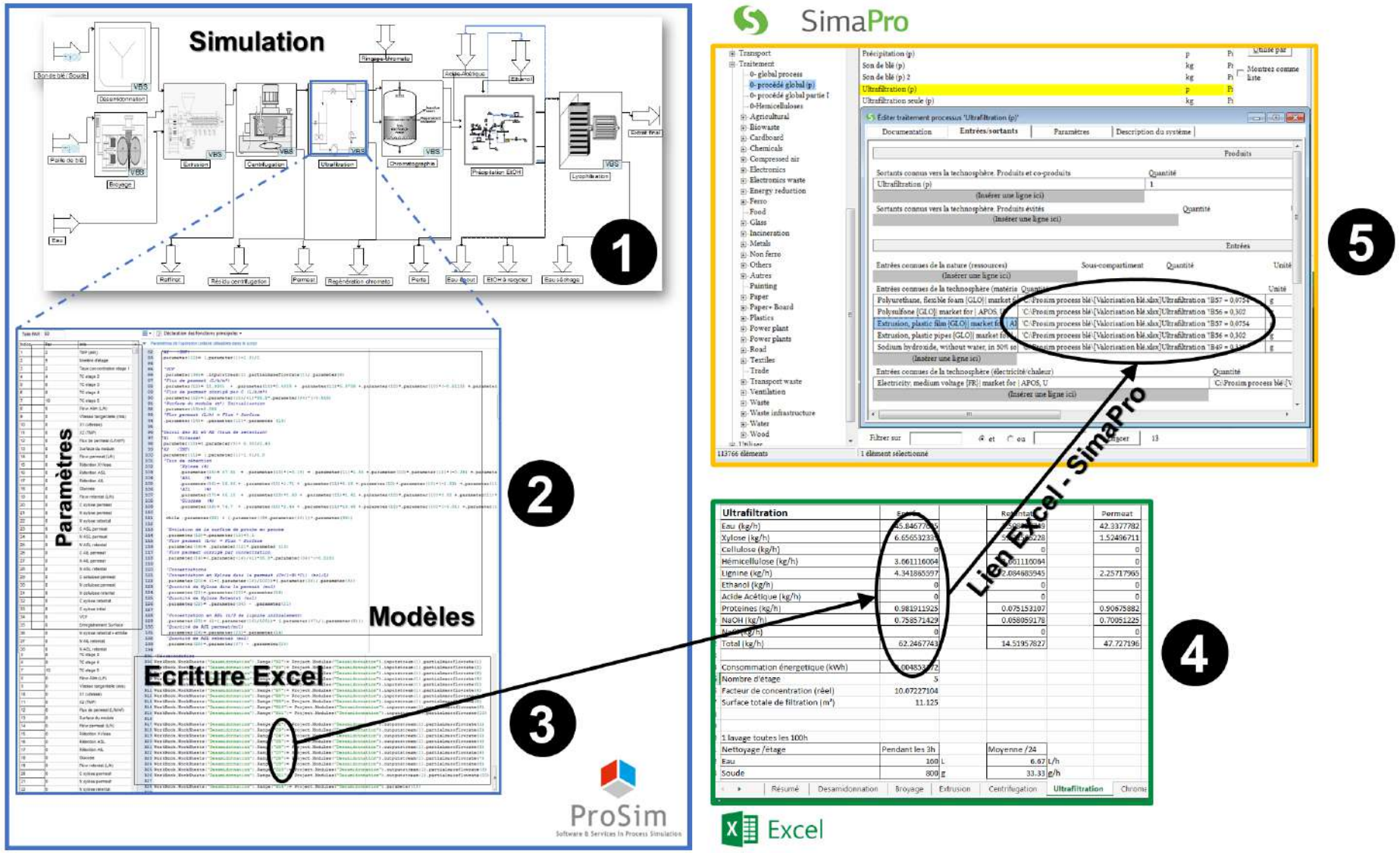


Figure 9. Schéma fonctionnel de l'outil logiciel (couplage ProsimPlus® - SimaPro®) pour l'application de l'approche méthodologique.

V. Présentation des différents cas d'études

1. Procédé de fractionnement de micro-algues

La valorisation des micro-algues constitue une des pistes de recherche et de développement des bioraffineries de troisième génération. Les micro-algues représentent un potentiel important. Tout d'abord, parce que leur production est facile à mettre en œuvre. En effet, les micro-algues ont un taux de croissance rapide et ne nécessite que peu de surface au sol à la différence des cultures vivrières ou lignocellulosiques. De plus, cette alternative permettrait d'éviter de potentiels conflits avec la production alimentaire, et de lutter contre la déforestation. Un autre atout potentiel des micro-algues est leur capacité à capter des éléments présents dans les eaux usées, tels que le phosphore et l'azote, utilisés comme nutriments pour favoriser la croissance de l'algue. Cette caractéristique pourrait être utilisée dans le domaine du traitement des eaux. Enfin, les micro-algues possèdent bien évidement un fort potentiel photosynthétique, et captent donc du CO_2.

Les premières recherches sur la valorisation des micro-algues datent des années 1980. En effet, leur forte teneur en lipides et la possibilité de produire du biodiesel à partir des micro-algues avait attiré l'attention de la communauté scientifique dans le but de trouver une alternative aux ressources fossiles suite à la hausse des prix constante. Cependant, les procédés de mise en œuvre et de production du biodiesel se sont avérés trop coûteux, et ce domaine de recherche avait donc été abandonné.

Il existe un grand nombre de variétés de micro-algues différentes. Pour mener à bien ces travaux, l'espèce qui a été retenue est *Chlorella Vulgaris*, une des espèces de micro-algues les plus étudiées. Le tableau 4 détaille la composition classique de cette micro-algue (en pourcentage de matière sèche).

Chlorella Vulgaris (en % MS)	
Lipides	14-22 %
Protéines	48-58 %
Polysaccharides	8-17 %
Pigments	2-3 %

Tableau 4. Composition moyenne de la micro-algue Chlorella Vulgaris, en % matière sèche.

Dans l'optique du bioraffinage, le potentiel des micro-algues a été ré-exploité. Il est maintenant question de valoriser l'ensemble des fractions d'intérêt des micro-algues, afin de rentabiliser les investissements liés aux coûts de production. Les micro-algues sont essentiellement constituées de quatre fractions valorisables[35] :

- Les lipides : utilisés pour la production de biodiesel, d'acides gras insaturés et de dérivés du glycérol.
- Les protéines : utilisées pour l'alimentation animale, dans le domaine pharmaceutique et comme additif alimentaire.
- Les polysaccharides : utilisés pour produire du bioéthanol, des molécules plateformes pour la chimie verte ou encore des biomatériaux.

- Les pigments : (carotène, chlorophylle) utilisés à des fins cosmétiques, pharmaceutiques ou pouvant entrer dans la formulation de peintures et de teintures.

Il est donc nécessaire de développer un procédé permettant de récupérer l'ensemble de ces fractions d'intérêt. C'est dans cette optique que le principe du procédé présenté figure 10 a été développé.

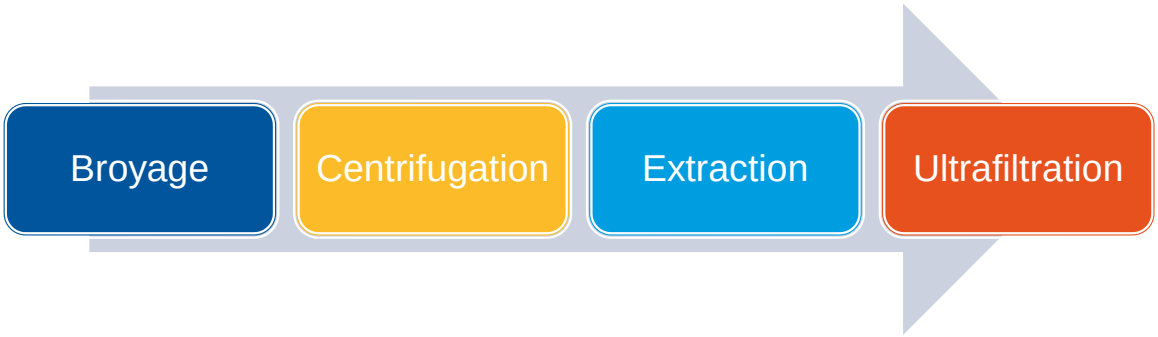


Figure 10. Procédé de fractionnement de micro-algues.

La première étape de broyage va permettre la rupture cellulaire et la migration des fractions d'intérêt de la phase solide vers la phase liquide. La seconde étape est une centrifugation, afin de séparer la phase liquide, enrichie en fractions d'intérêts, de la phase solide. Ensuite, une extraction liquide-liquide est effectuée afin de récupérer les lipides. Enfin, une ultrafiltration à plusieurs étages est réalisée pour isoler des protéines, les polysaccharides et les pigments.

Les travaux réalisés sur ce cas d'études sont présentés dans le **chapitre III**.

2. Procédé de valorisation de coproduits de blé

Le but du procédé est de valoriser les coproduits de l'industrie du blé, à savoir la paille et le son de blé. Ce procédé vise à extraire et purifier les hémicelluloses présentes dans ces deux fractions du blé, afin de les valoriser éventuellement par la production de films d'emballage biosourcés à visée alimentaire et biodégradables[36]. Le tableau 5 ci-dessous présente la composition de la paille et du son de blé, en pourcentages exprimés par rapport à la matière sèche.

(en % MS)	Son de blé	Paille de blé
% hémicelluloses	62,3	31,7
% cellulose	18,7	40,8
% lignines	3,8	10
% protéines	15,2	17,5

Tableau 5. Composition de la paille et du son de blé, d'après la méthode de Van Soest et Wine (1967)[37] et les travaux de Maréchal (2001)[38].

Le procédé permettant la récupération et la purification des hémicelluloses du blé est détaillé à l'aide de la figure 11. Les impacts environnementaux associés à l'amont agricole sont pris en compte. La matière première végétale subit tout d'abord un prétraitement : un broyage de la paille et un retrait de l'amidon présent dans le son de blé. Ensuite, une étape d'extrusion combinée de la

paille et du son est pratiquée, afin de récupérer la majeure partie des hémicelluloses, par réaction avec la soude. L'extrait obtenu est ensuite centrifugé afin d'isoler les résidus solides. Puis, une ultrafiltration est réalisée afin d'isoler les hémicelluloses des autres composants restants. Une étape de chromatographie permet ensuite de purifier les hémicelluloses. La précipitation et la lyophilisation permettent finalement l'obtention d'hémicelluloses sous forme de poudre.

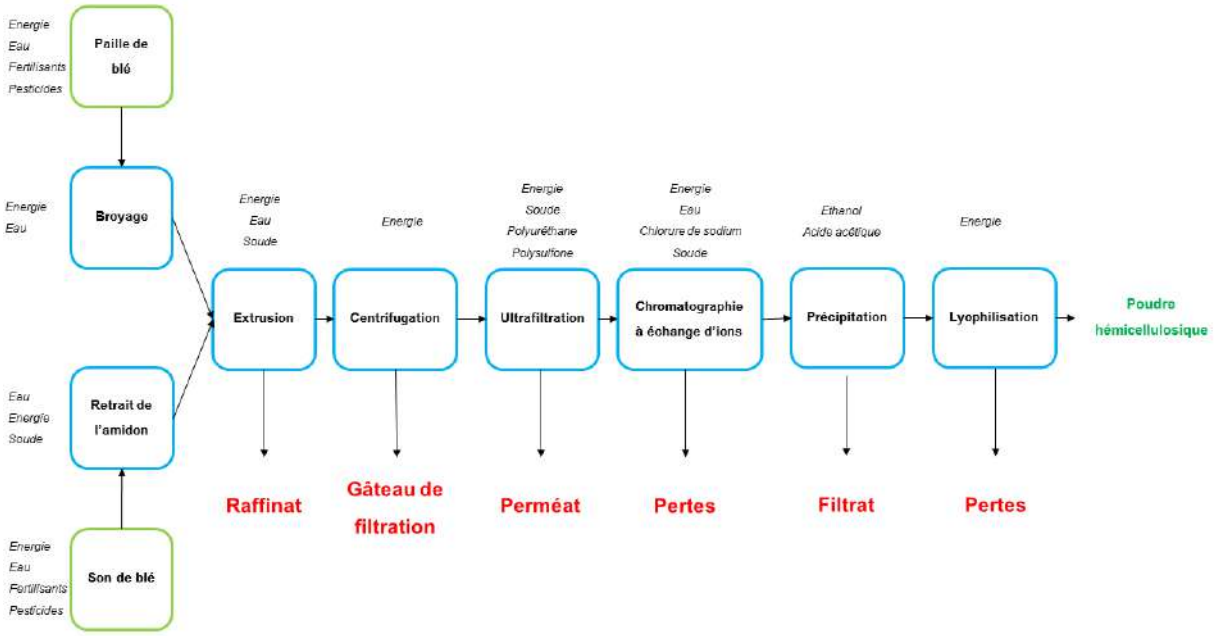


Figure 11. Procédé d'extraction et de valorisation des hémicelluloses de blé.

Les travaux réalisés sur ce cas d'études sont présentés dans le **chapitre IV**.

3. Conversion d'une industrie papetière en bioraffinerie de bois

Ce cas d'études permet de modéliser la transformation d'une industrie papetière, basée sur le procédé Kraft, en une bioraffinerie de bois. Traditionnellement, seule la cellulose est extraite du bois et valorisée en pâte à papier. Les autres fractions du bois sont incinérées.

Ici, l'objectif est d'implanter un nouveau procédé d'extraction et de valorisation des hémicelluloses et des tanins de bois. Ce cas d'études est basé sur trois sous-systèmes :

- une modélisation détaillée des différents itinéraires sylvicoles correspondant aux proportions des différentes essences de bois utilisées lors du fonctionnement d'une usine de pâte à papier ;
- le procédé Kraft (dont les impacts ne sont pas présentés dans cette thèse);
- la modélisation et simulation du procédé d'extraction et de purification des hémicelluloses et composés phénoliques (tanins).

La figure 12 permet d'avoir une vision de l'imbrication des trois sous-systèmes.

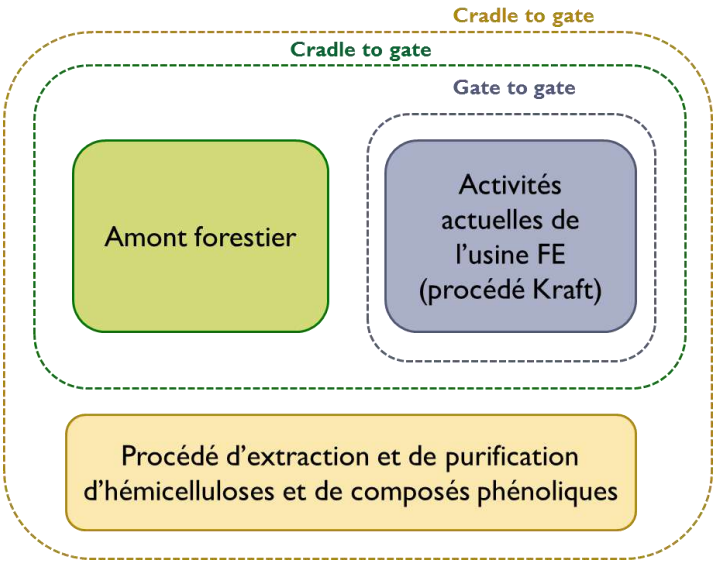


Figure 12. Représentation du système global et des trois sous-systèmes de l'ACV d'une bioraffnerie de bois.

Le tableau 6 détaille la composition des différentes essences de bois de feuillus étudiées, ainsi que du mix représentatif des activités d'une industrie papetière. Ces données sont exprimées par rapport à la matière sèche.

	Essences				
	Peuplier	Hêtre	Chêne	Châtaignier	Mix étudié
% Cellulose	61	55	50	52	55
% Hemicelluloses	17	21	20	15	21
% Lignines	18	21	17	16	17
% Glucose	43	47	38	40	42
% Xylose	16	21	17	16	17
% Arabinose	0,5	0	0,9	0	0,4
% Galactose	0,7	1,2	1,6	1,2	1
% Mannose	2,4	1,3	1,8	2,1	2,2
% Hydrosolubles	4	2,8	9,2	11,2	2,4
% Popyphénols totaux hydrosolubles	1	1,3	6,1	8,7	2,2

Tableau 6. Composition d'essences de bois (en % de matière sèche), d'après Van Soest et Wine (1967)[37].

L'amont forestier a été modélisé en cinq schémas de procédés (ou arbres des processus) différents, en fonction des itinéraires techniques recommandés pour l'exploitation forestière des différentes essences. De plus, le cycle de croissance de la forêt, avec la prise en compte des scénarios de régénération artificielle a également été modélisé.

Le procédé Kraft n'a été modélisé. En effet, il s'agit d'un procédé bien connu et déjà opérationnel et optimisé. Les options d'éco-conception pour ce procédé sont donc limitées et complexes à mettre en œuvre.

Le procédé de valorisation des hémicelluloses et des composés phénoliques comporte différentes étapes :

- l'hydrolyse des copeaux de bois, à l'eau, afin d'extraire de façon douce les hémicelluloses et tanins du bois, tout en préservant la structure des copeaux pour leur réintégration dans le procédé Kraft ;
- une centrifugation afin de réaliser la séparation liquide-solide ;
- une ultrafiltration permettant d'isoler les fractions d'intérêt ;
- une chromatographie sur résine permettant de purifier les fractions isolées.

La figure 13 représente le principe de ce procédé.

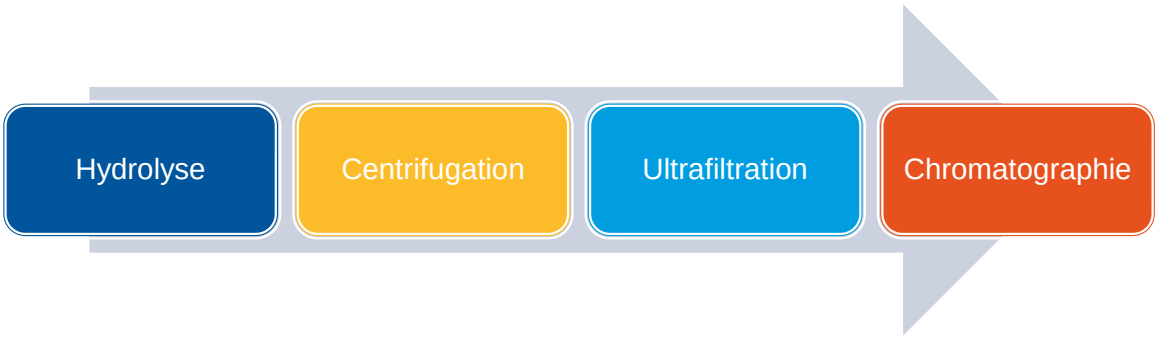


Figure 13. Procédé de valorisation d'hémicelluloses et de tanins de bois.

Les travaux réalisés sur ce cas d'études sont présentés dans le **chapitre V**.

Conclusion

En conclusion, l'éco-conception des systèmes agro-industriels est réalisée en couplant des outils de Génie des Procédés (simulateurs de procédés) à l'Analyse du Cycle de Vie. D'un point de vue logiciel, ProsimPlus® et Simapro® ont été choisis et communiquent via Excel®. Des spécificités méthodologiques et opérationnelles sont à considérer lors des travaux de recherche sur les deux champs disciplinaires concernés.

Ainsi, dans un premier temps, il convient de tester la mise en application de la méthode, et de travailler sur un procédé simple, afin de pouvoir comprendre les fondements du couplage entre simulation de procédés et Analyse du Cycle de Vie. Le premier cas d'études traité est donc le procédé de fractionnement de micro-algues. Ce cas d'études permet de travailler sur la simulation de procédés, la réalisation d'inventaires dynamiques et la multifonctionnalité des procédés.

Ensuite, les travaux se poursuivent à travers le deuxième cas d'études : le procédé de valorisation des coproduits de blé. La modélisation de la biomasse végétale, la modélisation des procédés par plan d'expériences, leur simulation et le couplage entre opérations unitaires créées et existantes sont les axes principalement développés. L'ACV du procédé complet est réalisée, afin de tester le caractère itératif de la méthode, en réduisant les impacts environnementaux du procédé par modification des conditions opératoires.

Enfin, les spécificités de l'ACV de l'amont agricole, la prise en compte du carbone biogénique et la prise de décision quant au choix d'une technologie pour une opération unitaire du procédé sont analysés via le troisième cas d'études, le procédé de valorisation des hémicelluloses de bois.

Références

1. Livre Blanc du Génie des Procédés – SFGP.ASSO.FR.

2. Jacquemin, L., Pontalier, P.-Y. & Sablayrolles, C. Life cycle assessment (LCA) applied to the process industry: a review. *Int. J. Life Cycle Assess.* **17,** 1028–1041 (2012).

3. Banga, J. R., Balsa-Canto, E., Moles, C. G. & Alonso, A. A. Improving food processing using modern optimization methods. *Trends Food Sci. Technol.* **14,** 131–144 (2003).

4. AIChE | The Global Home of Chemical Engineers. Available at: https://www.aiche.org/. (Accessed: 3rd August 2018)

5. Rowley, R. L. *et al.* DIPPR data compilation of pure compound properties. *Des. Inst. Phys. Prop.* (2003).

6. Westhaus, U., Dröge, T. & Sass, R. DETHERM®—a thermophysical property database. *Fluid Phase Equilibria* **158,** 429–435 (1999).

7. DECHEMA | Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. Available at: http://www.dechema.de/. (Accessed: 3rd August 2018)

8. Simulis Thermodynamics - Calculs de propriétés de mélanges et d'équilibres entre phases, propriétés de transfert, enthalpie, entropie, analyse exergie, propriétés de compressibilité, propriétés d'écar. Available at: http://www.prosim.net/fr/logiciels-simulis-thermodynamics-calculs-proprietes-melanges-equilibres-entre-phases--3.php. (Accessed: 3rd August 2018)

9. Guinée, J. B., Cucurachi, S., Henriksson, P. J. G. & Heijungs, R. Digesting the alphabet soup of LCA. *Int. J. Life Cycle Assess.* 1–5 (2018). doi:10.1007/s11367-018-1478-0

10. Azapagic, A. Sustainability considerations for integrated biorefineries. *Trends Biotechnol.* **32,** 1–4 (2014).

11. Pereira, L. G., Chagas, M. F., Dias, M. O. S., Cavalett, O. & Bonomi, A. Life cycle assessment of butanol production in sugarcane biorefineries in Brazil. *J. Clean. Prod.* **96,** 557–568 (2015).

12. Jolliet, O., Saadé, M. & Crettaz, P. *Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan*. (PPUR Presses polytechniques, 2010).

13. Life Cycle Terminology – Life Cycle Initiative.

14. Corrado, S., Castellani, V., Zampori, L. & Sala, S. Systematic analysis of secondary life cycle inventories when modelling agricultural production: A case study for arable crops. *J. Clean. Prod.* **172,** 3990–4000 (2018).

15. Colomb, V. *et al.* AGRIBALYSE®, the French LCI Database for agricultural products: high quality data for producers and environmental labelling. *Oilseeds Fats Crops Lipids* **22,** (2015).

16. Van Der Werf, H. M. G. *et al.* Creation of a public LCA database of French agricultural raw products : agriBALYSE. *7th International Conference on Life Cycle Assessment in the Agri-Food Sector, September 22-24, 2010* (2010). Available at: http://agritrop.cirad.fr/561228/. (Accessed: 29th June 2017)

17. Durlinger, B. *et al.* Agri-Footprint; a Life Cycle Inventory database covering food and feed production and processing. in *Proceedings of the 9th International Conference on Life Cycle Assessment in the Agri-Food Sector* 310–7 (2014).

18. Frischknecht, R. & Rebitzer, G. The ecoinvent database system: a comprehensive web-based LCA database. *J. Clean. Prod.* **13,** 1337–1343 (2005).

19. Wernet, G. *et al.* The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *Int. J. Life Cycle Assess.* **21,** 1218–1230 (2016).

20. System Models in ecoinvent 3. Available at: https://www.ecoinvent.org/database/system-models-in-ecoinvent-3/system-models-in-ecoinvent-3.html. (Accessed: 2nd August 2018)

21. European Life Cycle Database. Available at: http://eplca.jrc.ec.europa.eu/ELCD3/. (Accessed: 21st May 2018)

22. Forwast - Overview. Available at: http://forwast.brgm.fr/Overview.asp. (Accessed: 21st May 2018)

23. Nielsen, P. H., Nielsen, A. M., Weidema, B. P., Dalgaard, R. & Halberg, N. LCA food data base. *Represent. Inventory Resour. Use Environ. Impact Dan. Farms Food Prod. Available -Line T Httpwww Lcafood Dk* (2003).

24. Jungbluth, N., Stucki, M. & Leuenberger, M. *Environmental impacts of Swiss consumption and production: a combination of input-output analysis with life cycle assessment*. (BAFU, 2011).

25. NREL: U.S. Life Cycle Inventory Database Home Page. Available at: https://www.nrel.gov/lci/. (Accessed: 21st May 2018)

26. ISO 14046:2014 - Management environnemental -- Empreinte eau -- Principes, exigences et lignes directrices. Available at: https://www.iso.org/fr/standard/43263.html. (Accessed: 10th May 2018)

27. ISO/TS 14067:2013 - Gaz à effet de serre -- Empreinte carbone des produits -- Exigences et lignes directrices pour la quantification et la communication. Available at: https://www.iso.org/fr/standard/59521.html. (Accessed: 10th May 2018)

28. Rosenbaum, R. K. *et al.* USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int. J. Life Cycle Assess.* **13,** 532–546 (2008).

29. Huijbregts, M. A. J. *et al.* ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *Int. J. Life Cycle Assess.* **22,** 138–147 (2017).

30. Jolliet, O. *et al.* IMPACT 2002+: A new life cycle impact assessment methodology. *Int. J. Life Cycle Assess.* **8,** 324–330 (2003).

31. Bulle, C., Jolliet, O., Humbert, S., Rosenbaum, R. & Margni, M. IMPACT World+: a new global regionalized life cycle impact assessment method. in *International Conference on Ecobalance, Yokohama, Japan. IMPACT World+ method downloadable at www. impactworldplus. org* (2012).

32. Bare, J. TRACI 2.0: the tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts 2.0. *Clean Technol. Environ. Policy* **13,** 687–696 (2011).

33. Itsubo, N. & Inaba, A. A new LCIA method: LIME has been completed. *Int. J. Life Cycle Assess.* **8,** 305–305 (2003).

34. Fifth Assessment Report - Climate Change 2013. Available at: http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/. (Accessed: 21st May 2018)

35. Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P.-Y. & Vaca-Garcia, C. Morphology, composition, production, processing and applications of Chlorella vulgaris: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **35,** 265–278 (2014).

36. Jacquemin, L. Production d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle pilote. Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un agro-procédé. (2012).

37. Van Soest, P. und & Wine, R. H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **50,** 50–55 (1967).

38. Marechal, P. *Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agro-matériaux*. (Toulouse, INPT, 2001).

CHAPITRE III : PROCEDE DE FRACTIONNEMENT DE MICRO-ALGUES

- Modélisation et simulation de la biomasse algale et du procédé de fractionnement.

- Etude de différents scénarios par simulation du procédé. Etude de l'influence des conditions opératoires du procédé sur les rendements d'extraction.

- Analyse du Cycle de Vie comparative de divers scénarios, basés sur différents jeux de conditions opératoires. Faisabilité de la méthode.

- Analyse de sensibilité sur le choix de la méthode d'allocation pour l'Analyse du Cycle de Vie de procédés multifonctionnels.

Sommaire

CHAPITRE III : PROCEDE DE FRACTIONNEMENT DE MICRO-ALGUES 112

Introduction **115**

I. Modélisation et simulation de la biomasse algale et du procédé **116**

1. Modélisation de la biomasse algale 116

2. Modélisation du procédé de fractionnement 117

2.1 Etape de broyage 118

2.2 Etape de centrifugation 119

2.3 Etape d'extraction liquide-liquide 119

2.4 Etape d'ultrafiltration 120

3. Simulation du procédé de fractionnement des micro-algues pour la génération de bilans matière et énergie 121

3.1 Simulation de la biomasse algale 121

3.2 Simulation du procédé de fractionnement 122

II. ..... Analyse du Cycle de Vie du procédé : comparaison des impacts environnementaux associés à différents jeux de conditions opératoires **130**

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude 130

2. Inventaire du cycle de vie 131

3. Evaluation des impacts environnementaux et interprétations 133

III. .....ACV de procédés multifonctionnels : étude de sensibilité sur la problématique de l'allocation **138**

1. Extension du système 139

2. Allocation massique 142

3. Allocation économique 143

4. Sensibilité sur le choix de la méthode d'allocation 144

Conclusions **149**

Références **150**

Introduction

Les travaux de recherche présentés au sein de ce chapitre sont basés sur l'étude d'un procédé de fractionnement de micro-algues. Cette biomasse est essentiellement composée de quatre fractions d'intérêt, à fort potentiel valorisable[1,2] :

- Les lipides
- Les polysaccharides
- Les protéines
- Les pigments (chlorophylle, caroténoïde…)

Comme expliqué au cours du **chapitre II, section V.1**, le fractionnement de la biomasse algale est réalisé à l'aide de quatre opérations unitaires successives :

- Une étape de broyage, pour faciliter la rupture cellulaire et le passage des fractions d'intérêt dans la phase liquide[3] ;
- Une étape de centrifugation, afin de séparer la phase solide de la phase liquide ;
- Une extraction liquide-liquide, en utilisant un mélange de solvants chloroforme-méthanol, basée sur la méthode de Bligh et Dyer[4], afin de récupérer les lipides ;
- Une étape d'ultrafiltration, pour isoler les protéines et les polysaccharides.

Ainsi, trois des quatre fractions potentiellement valorisables sont récupérées à l'aide de ce procédé. Les pigments, présents en de faibles quantités (2 à 3 % de la matière sèche initiale dans le cas de la micro-algue *Chlorella Vulgaris*), ne sont pas isolés des autres fractions, et sont essentiellement extraits en même temps que les lipides, lors de l'extraction liquide-liquide.

Ce cas d'études permet plus particulièrement de mettre en évidence trois axes de recherche. Tout d'abord, les travaux sur la modélisation de la biomasse algale au sein du simulateur de procédés sont détaillés. Ensuite, la modélisation, puis la simulation des différentes opérations unitaires du procédé de fractionnement sont explicitées. Une étude détaillée de la simulation du procédé permet d'analyser l'influence des différentes conditions opératoires applicables au procédé sur les rendements d'extraction des fractions d'intérêt.

Dans un second temps, l'évaluation environnementale du procédé de fractionnement de micro-algues est mise en évidence, en s'appuyant sur la méthodologie de l'Analyse du Cycle de Vie. Différents scénarios, basés sur des conditions opératoires différentes appliquées aux étapes du procédé, sont comparés, afin de démontrer le potentiel de cette méthodologie d'éco-conception. En effet, il est possible de réaliser des inventaires du cycle de vie dits « dynamiques », qui évoluent en fonction des modifications apportées au procédé (ici, les conditions opératoires).

Enfin, une étude de sensibilité est présentée afin d'apporter une réflexion méthodologique sur la problématique de l'allocation lors de l'Analyse du Cycle de Vie des procédés dits multifonctionnels, c'est-à-dire des procédés permettant de créer plusieurs produits simultanément.

I. Modélisation et simulation de la biomasse algale et du procédé

1. Modélisation de la biomasse algale

La première étape consiste à générer les constituants de la biomasse végétale, et plus particulièrement ceux qui constituent la micro-algue *Chlorella Vulgaris*. Ces composés ne sont pas présents au sein des bases de données des corps purs intégrées au logiciel de simulation ProsimPlus®. Pour cette étude, les composants modélisés sont :

- Les lipides
- Les protéines
- Les polysaccharides
- Les pigments

En plus de ces composants qui ont été générés, des composants déjà existants sont également utilisés :

- Eau
- Chloroforme
- Méthanol

Les modèles prédictifs permettant de déterminer les flux de sorties des différentes opérations unitaires étant basés sur des équations de calcul de rendements d'extraction, le choix du modèle thermodynamique n'intervient pas dans le calcul des bilans des constituants des micro-algues. Toutefois, afin d'offrir des perspectives de recherche à ce cas d'études, les différents constituants de la biomasse algale ont été générés dans l'optique d'une utilisation potentielle d'autres procédés de transformation des micro-algues.

Il existe de grandes disparités dans les proportions relatives des différents constituants de la micro-algue considérée. En effet, en fonction de l'environnement de culture des micro-algues, des différences significatives peuvent être remarquées. A titre d'exemple, en présence limitée d'azote et de phosphore et dans un milieu à forte teneur en CO_2, les micro-algues *Chlorella Vulgaris* et *Neochloris Oleoabundans* connaissent une augmentation significative de leur contenu en lipides et en polysaccharides[5,6]. Au contraire, un milieu fortement concentré en azote permet de favoriser le contenu protéique de *Chlorella Vulgaris*[7].

Pour l'étude de ce procédé, la composition détaillée de la micro-algue *Chlorella Vulgaris* est basée sur les travaux de recherche de Spolaore et al. (2006)[8] et de Postma et al. (2015)[9], présentée à l'aide du tableau 3 du **chapitre II, section V.1**.

La problématique majeure concernant la modélisation de la biomasse algale au sein d'un simulateur de procédé est que les constituants clés qui peuvent être extraits grâce au procédé étudié ne sont pas des constituants unitaires, mais des familles de constituants. En effet, il existe une grande variété de protéines différentes au sein de la micro-algue *Chlorella Vulgaris* (16 ont été identifiées et quantifiées par Safi et al. (2014)[7]) telles que l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, etc[10]. De même, les pigments sont variés (β-carotène, chlorophylle-a, chlorophylle-b, etc.), tout comme les lipides[11–13] (acide palmitique, acide oléique, etc.) et les polysaccharides (glucose, galactose, rhamnose, etc.)[14]. De plus, les constituants varient d'une espèce de micro-algues à une autre. Il est donc important de préciser qu'une modélisation universelle de la biomasse algale n'est pas envisagée, mais uniquement une modélisation de la variété *Chlorella*

Vulgaris. Tous les sous-composants des composants principaux (protéines, lipides, polysaccharides et pigments) n'ont pas été pris en compte dans cette étude.

Ainsi, les familles de constituants ont été représentées à l'aide d'un composant clé, majoritairement présent au sein du groupe de constituants dont il fait partie. L'acide glutamique, le triacylglycérol, le rhamnose et la chlorophylle ont été utilisés, en se basant sur leurs masses molaires.

Groupe de constituants	Constituant clé	Masse molaire
Protéines	Acide glutamique	147
Lipides	Triacylglycerol	831
Polysaccharides	Rhamnose	164
Pigments	Chlorophylle	893

Tableau 1. Constituants clés utilisés et générés sous ProsimPlus® afin de représenter les groupes de fractions d'intérêt des micro-algues.

Cette approche, qui consiste à diviser le produit à modéliser (dans notre cas les micro-algues) en plusieurs composés, représentant les catégories principales de composés chimiques du produit, est appelée l'approche par pseudo-composés et est décrite par French-Mccay (2004)[15]. Cette méthodologie est dérivée de simulations de procédés pétroliers, où les mélanges complexes comme les coupes pétrolières étaient modélisés via l'approche par pseudo-composés.

Ainsi, dans notre cas, la biomasse algale est considérée comme étant un mélange des pseudo-composés générés (protéines, lipides, polysaccharides et pigments) dans des proportions données, constituant la matière sèche. En plus de ces quatre pseudo-composés, la modélisation des micro-algues fait intervenir leur constituant principal : l'eau. Les propriétés de ce mélange sont donc calculées à partir des propriétés unitaires des pseudo-composés.

Certaines hypothèses sont nécessaires à la modélisation de la biomasse algale :

- Ainsi, les possibles interactions chimiques entre les différents constituants des micro-algues ne sont pas considérées dans cette étude.
- De même, ce procédé de fractionnement des micro-algues ne faisant pas intervenir d'équilibre, le choix du modèle thermodynamique lors de la simulation du procédé n'a pas d'influence sur le résultat final de la simulation.

Il est à noter que dans l'hypothèse où une étude d'un procédé agissant sur des micro-algues faisant intervenir des transformations chimiques et des équilibres serait réalisée, il serait intéressant de modéliser avec précision la biomasse algale. Si les données associées sont disponibles, il serait recommandé de modéliser les différentes fractions d'intérêt (les pseudo-composés) à partir de chaque corps purs qui les constituent afin d'obtenir les propriétés calculées avec la plus grande fiabilité possible.

2. Modélisation du procédé de fractionnement

L'objectif est de modéliser chacune des étapes unitaires constitutives du procédé de fractionnement de micro-algues. Elles sont modélisées une à une, séparément à l'aide de modules

utilisateur sur ProsimPlus®. Ces modèles visent à prédire les performances du procédé, en termes de flux générés ou de composition détaillée des différents produits obtenus.

Pour chaque opération unitaire, les équations permettant de calculer les bilans matière et énergie sont dépendantes de plusieurs facteurs, dont certains sont des conditions opératoires qu'il est possible d'appliquer à l'opération unitaire en question.

Les modèles utilisés sont purement empiriques et n'ont pas été validés par des travaux expérimentaux. Il ne s'agit pas de modèles physiques, mais simplement d'équations faisant intervenir les conditions opératoires ayant un rôle important dans les performances d'extraction du procédé de fractionnement de micro-algues. Des modèles prédictifs faisant intervenir tous ces paramètres, identifiés lors des travaux de thèse de Safi (2013)[14], n'ont pu être trouvés dans la littérature. Ainsi, pour démontrer la faisabilité de la méthode et le couplage entre le Génie des Procédés et l'Analyse du Cycle de Vie, des équations faisant intervenir tous les paramètres sont utilisées bien qu'elles ne reposent sur aucune validité physique. Des travaux au sein du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle sont en cours afin d'améliorer ces modèles. Les modèles utilisés sont présentés en annexe.

2.1 Etape de broyage

La première étape du procédé, le broyage de la biomasse algale, est une opération unitaire composée d'une entrée, l'introduction de micro-algues, et d'une sortie matière : les micro-algues broyées. La figure 1 permet de mettre en évidence la simulation de cette étape à l'aide du logiciel de simulation de procédés ProsimPlus®.

Le broyage est modélisé à partir d'équations permettant le calcul des rendements d'extraction des différents constituants de la matière première en fonction de certaines conditions opératoires du broyage et de certains facteurs de caractérisation des micro-algues.

Ainsi, les facteurs qu'il est possible de moduler sont :

- Le temps de broyage (t) (en minutes)
- Le diamètre des billes utilisées pour le broyage (D) (en mètres)
- La masse volumique de la matière première à broyer (ρ) (en kg/m^3)
- La vitesse de rotation au sein du broyeur (v) (en tour/s)
- Le taux de remplissage du broyeur (τ) (en %)

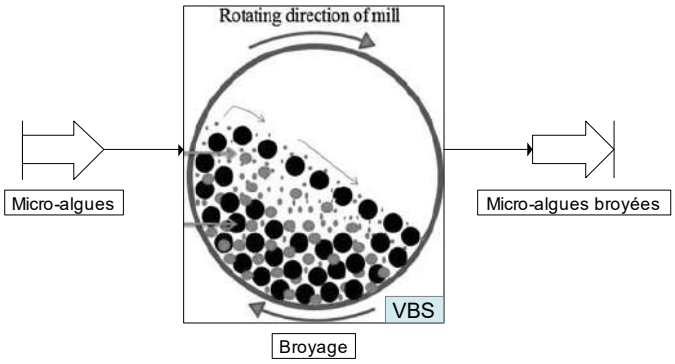


Figure 1. Représentation de l'opération de broyage des micro-algues.

2.2 Etape de centrifugation

La centrifugation du flux sortant de l'opération de broyage permet d'obtenir deux sorties matière distinctes : le gâteau de filtration (considéré comme la phase solide) et le filtrat, liquide, qui contient les fractions d'intérêt (figure 2).

Les modèles utilisés pour la simulation de l'étape de centrifugation font intervenir différents facteurs. Les facteurs modulables liés à la centrifugation sont :

- La masse volumique des particules en suspension (ρ_p) (en kg/m^3)
- La masse volumique du fluide (ρ_f) (en kg/m^3)
- Le diamètre du bol (D_b) (en mètres)
- La viscosité de la solution (η) (en cp)
- Le temps de centrifugation (t) (en minutes)
- Le facteur d'accélération appliquée à la centrifugeuse (g) (en m/s^2)
- La constante de séparation (C) (adimensionnelle)
- L'hygroscopie du solide (h) (en %)

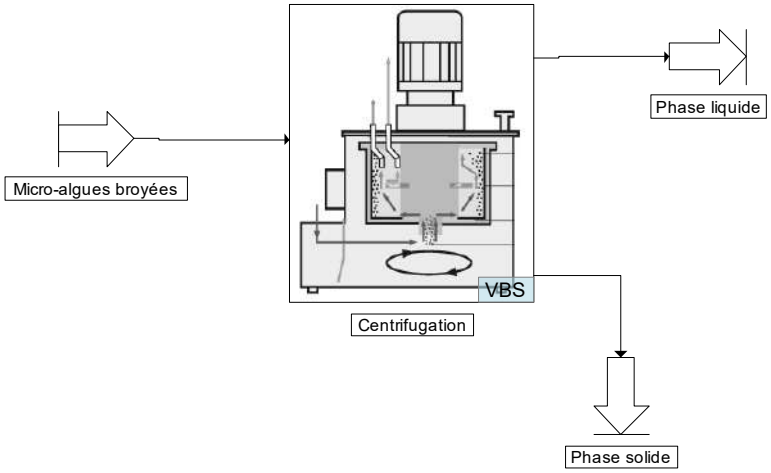


Figure 2. Représentation de l'opération de centrifugation appliquée à l'issu du broyage des micro-algues.

2.3 Etape d'extraction liquide-liquide

Ensuite, le filtrat est soumis à une étape d'extraction liquide-liquide, dans un décanteur, à l'aide d'un mélange de solvants méthanol-chloroforme (à un rapport 2:1 v:v) dans le but d'extraire la fraction lipidique. Il est à noter que les pigments sont également extraits lors de cette étape. Ainsi, l'extraction liquide-liquide est constituée de deux entrées matière : l'entrée de solvants et l'entrée du filtrat après centrifugation ; et de deux sorties : l'extrait, enrichi en lipides (et en solvant) et le raffinat, comme le montre la figure 3.

La modélisation de l'extraction fait intervenir différents paramètres :

- Le taux de solvant (τ_s) (adimensionnel)
- La solubilité soluté-solvant ($S_{s\text{-}s}$) (en g/L)
- Une constante d'extraction, spécifique à chaque composé (C_{ext}) (adimensionnelle)

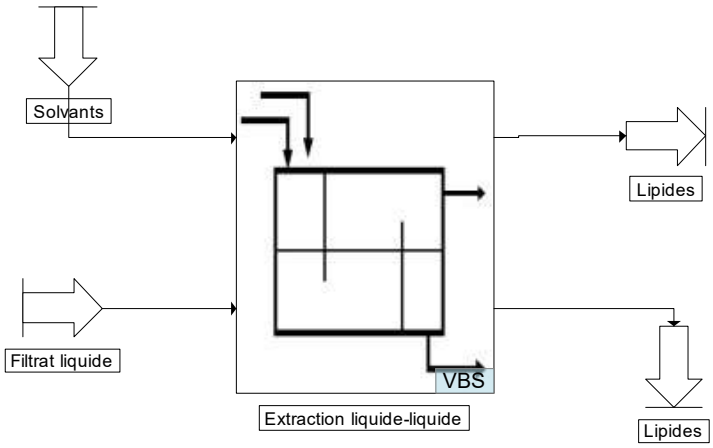


Figure 3. Représentation de l'étape d'extraction liquide-liquide.

2.4 Etape d'ultrafiltration

La dernière étape du procédé est une ultrafiltration permettant la séparation des deux dernières fractions d'intérêt : les protéines et les polysaccharides. La figure 4 met en évidence l'entrée matière ainsi que les deux sorties distinctes.

Le modèle permettant de calculer les taux de rétention des différentes fractions d'intérêt est soumis à l'influence de différents facteurs :

- La pression transmembranaire *(P) (en bars)*
- La vitesse tangentielle *(v_t) (en m/s)*
- Le facteur de concentration volumique *(FCV) (adimensionnel)*

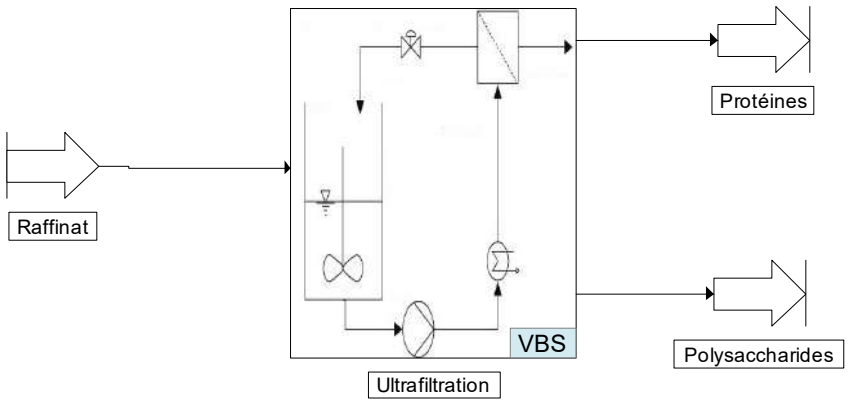


Figure 4. Représentation de l'ultrafiltration permettant la séparation des protéines et des polysaccharides.

Finalement, la figure 5 permet de visualiser la représentation de l'enchainement des opérations unitaires et de sa simulation à l'aide du simulateur de procédés ProsimPlus®.

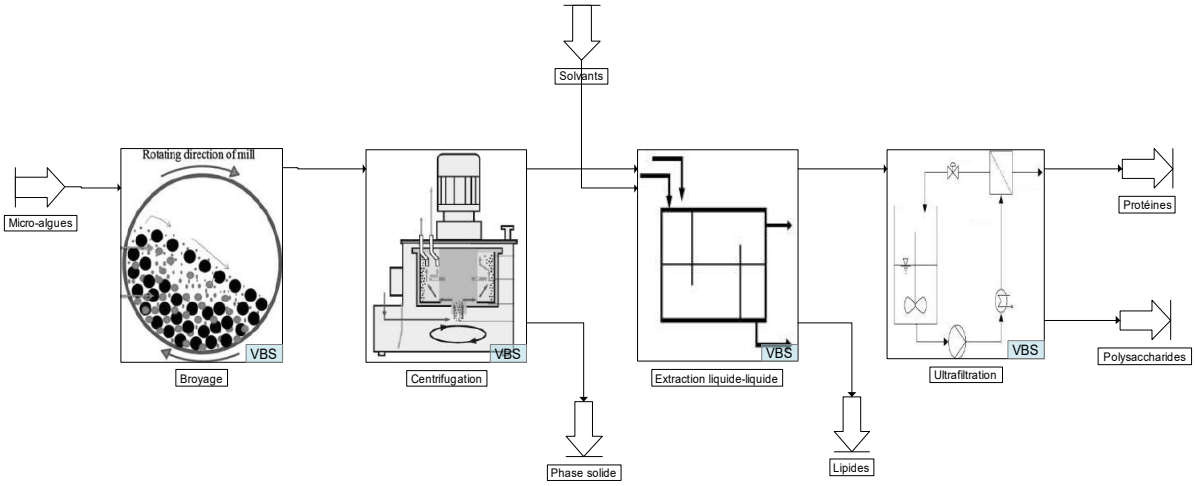


Figure 5. Représentation de la simulation du procédé de fractionnement des micro-algues.

D'un point de vue global, ce procédé est donc constitué de deux entrées. La première permet l'introduction des micro-algues tandis que la seconde est dédiée à l'introduction du mélange de solvants permettant l'extraction lipidique. Quatre sorties constituent ce procédé. La première permet l'isolation de la phase solide après centrifugation. Cette phase solide, appauvrie en fractions d'intérêt est considérée comme un déchet. Les trois autres sorties du procédé sont dédiées à la récupération des différents constituants valorisables que sont les lipides, les protéines et les polysaccharides.

3. Simulation du procédé de fractionnement des micro-algues pour la génération de bilans matière et énergie

3.1 Simulation de la biomasse algale

La biomasse considérée en entrée du procédé est évaluée à 9 % en matière sèche, ce qui signifie qu'elle est composée à 91 % d'eau[7,14]. Les fractions massiques de la matière sèche en fractions d'intérêt utilisées pour la simulation sont les suivantes :

- 58 % de protéines
- 22 % de lipides
- 17 % de polysaccharides
- 3 % de pigments

Les différentes simulations sont réalisées à partir d'une quantité fixe de biomasse algale en entrée du procédé égale à une tonne (1 tonne par heure, car les entrées matière sont des débits dans ProsimPlus®).

Ainsi, la composition de la matière première en entrée de l'étape de broyage (l'alimentation) est détaillée dans le tableau 3.

Constituant	Masse par tonne de micro-algues (kg)
Eau	910
Protéines	52,2
Lipides	19,8
Polysaccharides	15,3
Pigments	2,7

Tableau 2. Composition détaillée (fractions massiques) de la biomasse algale en entrée du procédé lors de la simulation sous ProsimPlus®.

Au cours de ces travaux, la composition de la biomasse algale sera considérée comme fixée. Des perspectives s'offrent donc pour d'éventuels recherches sur la réalisation d'une étude de sensibilité quant à la composition de la matière première et la comparaison de différentes variétés de micro-algues. Des travaux reposant sur ce principe ont été réalisés sur la biomasse bois et sont donc présentés dans le **chapitre V**.

3.2 Simulation du procédé de fractionnement

La simulation du procédé de fractionnement permet d'obtenir des informations détaillées sur tous les courants intermédiaires et sur les différents flux de matière sortants du procédé. Ainsi, différents scénarios sont envisagés, en modifiant les conditions opératoires du procédé afin de déterminer les différents rendements d'extraction pour chacune des fractions d'intérêt.

Certains paramètres des différentes équations utilisées lors de la modélisation ne sont pas modulables dans ce cas d'études, car il ne s'agit pas de conditions opératoires mais de propriétés intrinsèques à la biomasse (masse volumique de la matière première à broyer, viscosité de la solution, hygroscopie du solide), aux solvants (solubilité soluté-solvant) ou bien de paramètres liés au dimensionnement des opérations unitaires (diamètre du bol, diamètre des billes). Ces types de paramètres sont donc supposés constants entre les différents scénarios d'éco-conception du procédé.

L'objet de cette étude se focalise sur l'identification des conditions opératoires à appliquer au procédé afin de minimiser son impact sur l'environnement. Ainsi, les paramètres sur lesquels il est possible d'effectuer une modification ainsi que les gammes de variations qui leur sont associées sont présentés dans le tableau 3.

Conditions opératoires modulables	Limites de variation	Unité
BROYAGE		
Temps de broyage	[0 - 45]	minutes
Vitesse de broyage	[0,1 - 1]	tour/s
Taux de remplissage du broyeur	[0 - 100]	%
CENTRIFUGATION		
Temps de centrifugation	[0 - 30]	minutes
Accélération appliquée lors de la centrifugation	[1 000 – 10 000]	m/s^2
EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE		
Taux de solvant utilisé pour l'extraction	[0,1 - 1]	/
ULTRAFILTRATION		
Pression transmembranaire	[0,1 - 10]	bars
Vitesse tangentielle	[0,1 - 10]	m/s
Facteur de concentration volumique	[1 - 5]	/

Tableau 3. Tableau récapitulatif des différentes conditions opératoires applicables au procédé et de leurs gammes de variation.

La simulation du procédé de fractionnement des micro-algues a été réalisée en utilisant les conditions opératoires présentées dans le tableau 4. Ces paramètres opérationnels ont été déterminés en se basant sur des travaux expérimentaux réalisés au sein du laboratoire.

Conditions opératoires	Valeurs
Temps de broyage	3 min
Vitesse de broyage	0,6 tr/s
Taux de remplissage du broyeur	60
Temps de centrifugation	2 min
Accélération appliquée lors de la centrifugation	8000 m/s^2
Taux de solvant utilisé pour l'extraction	0,5
Pression transmembranaire	5 bars
Vitesse tangentielle	1 m/s
Facteur de concentration volumique	2

Tableau 4. Conditions opératoires appliquées lors de la simulation du procédé de fractionnement.

Les résultats de la simulation permettent d'obtenir des informations détaillées sur les différents courants qui constituent le procédé étudié. Ainsi, il est possible de déterminer les fractions massiques et les débits totaux et partiels qui le définissent. Le tableau 5 met en évidence les différents débits partiels et les rendements d'extraction de chaque courant constituant le procédé, et ce pour les quatre constituants potentiellement valorisables.

	Protéines		Lipides	
	Débit (kg/h)	% MS/MSi	Débit (kg/h)	% MS/MSi
Alimentation	52,2	100%	19,8	100%
Sortie broyage	29,7	57%	11,3	57%
Filtrat	28,9	55%	11	55%
Extrait (sortie lipides)	1,5	3%	8,8	**44%**
Raffinat	27,5	53%	2,2	11%
Sortie protéines	27,5	**53%**	1,7	9%
Sortie polysaccharides	0,03	0%	0,5	2%
	Polysaccharides		**Pigments**	
	Débit (kg/h)	% MS/MSi	Débit (kg/h)	% MS/MSi
Alimentation	15,3	100%	2,7	100%
Sortie broyage	9,9	65%	1,5	57%
Filtrat	9,7	63%	1,5	55%
Extrait (sortie lipides)	4,9	32%	0,8	28%
Raffinat	4,9	32%	0,8	28%
Sortie protéines	0,9	6%	0,7	25%
Sortie polysaccharides	4	**26%**	0,1	3%

Tableau 5. Débits des différentes fractions d'intérêt aux différentes étapes du procédé et calcul des rendements d'extraction (en % MS/MSi) (MS : matière sèche ; MSi : matière sèche initiale).

Les bilans matière obtenus à la suite de la simulation du procédé permettent de calculer les efficacités d'extraction des différentes opérations unitaires du procédé.

- Ainsi, le broyage permet la libération des fractions d'intérêt de la phase solide vers la phase liquide à 57 % pour les protéines, les lipides et les pigments, et à 65 % pour les polysaccharides.
- La centrifugation n'engendre que de faibles pertes en produits, de l'ordre de 2 à 2,5 %.
- L'extraction liquide-liquide permet l'extraction de 80 % des lipides présents dans le courant en sortie d'ultrafiltration. Ainsi, par rapport à la quantité de lipides initialement présente dans l'alimentation, le procédé permet une **extraction de 44 % des lipides totaux.**
- L'ultrafiltration en deux temps permet de récupérer la quasi-totalité des protéines présentes dans le courant en amont de la filtration membranaire et 82 % des polysaccharides. Par rapport à la matière sèche initiale, l'ultrafiltration dans ces conditions opératoires bien précises permet donc d'**extraire 53 % des protéines totales et 26 % des polysaccharides totaux.**

Il est également possible de déterminer la pureté des différents courants de sortie. Ainsi, les caractérisations des trois sorties du procédé de fractionnement de micro-algues permettant de récupérer les différentes fractions d'intérêt font apparaitre que :

- L'extrait lipidique récupéré à la suite de l'extraction liquide-liquide a une pureté de 55,5 % en lipides par rapport à la matière sèche de l'extrait ;
- La fraction protéique récupérée suite à l'ultrafiltration a une pureté de 89,4 % en protéines par rapport à la matière sèche de l'extrait ;
- L'extrait contenant les polysaccharides à l'issue de l'ultrafiltration a une pureté de 87,8 % en polysaccharides par rapport à la matière sèche de l'extrait.

Les simulateurs de procédés offrent l'opportunité de tester de nombreux jeux de conditions opératoires différents et ainsi d'étudier l'évolution de plusieurs paramètres en fonction de ces conditions opératoires. Ainsi, une étude de sensibilité est réalisée sur chacune des conditions opératoires applicables au procédé. Les évolutions des rendements d'extraction des trois fractions d'intérêt sont corrélées aux variations de chaque condition opératoire, une à une. Les différents graphes représentant ces résultats sont mis en évidence par la figure 6.

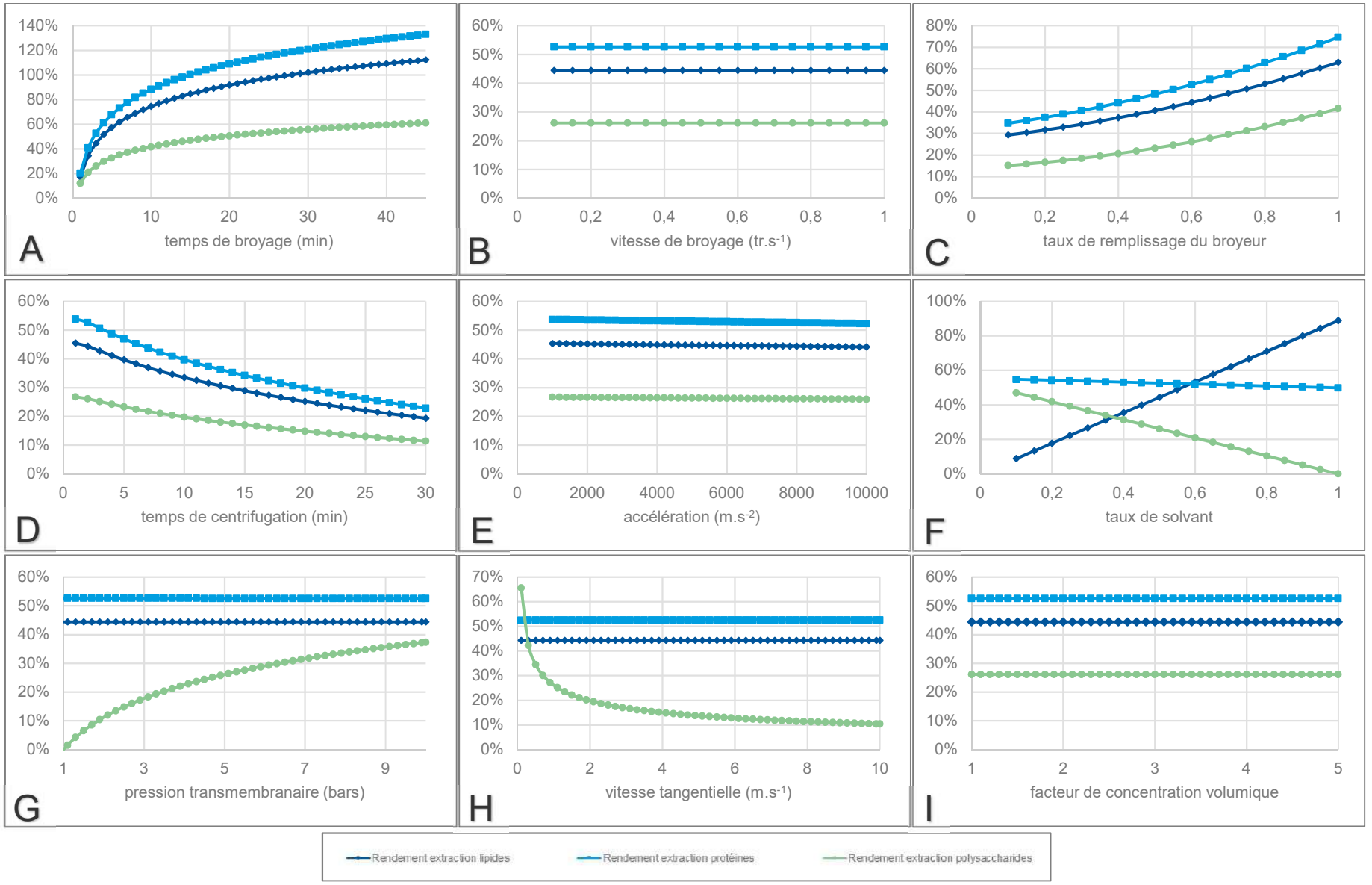


Figure 6. Evolution des rendements d'extraction en fonction des conditions opératoires du procédé.

Au vu de ses résultats, il est possible d'annoncer les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la durée du broyage (figure 6-A) mène à une augmentation des rendements d'extraction pour les trois fractions d'intérêt considérées, et ce de façon logarithmique. Ainsi, il semblerait que l'augmentation des différents rendements soit particulièrement rapide lors des premières minutes, avant de connaitre un ralentissement au bout de 10 minutes environ. Cependant, il est possible de constater que les rendements d'extraction en protéines et en lipides atteignent des valeurs supérieures à 100 % à partir d'un certain temps (respectivement au bout de 15 et 30 minutes de broyage). Il semble donc que le modèle utilisé pour le broyage ne soit plus valide pour des durées de broyage élevées. Toutefois, l'influence positive du temps de broyage sur les possibilités d'extraction du procédé est très nette et met en évidence le caractère fondamental de cette condition opératoire. Des résultats similaires sur l'influence du temps de broyage ont été observés par Postma et al. (2015)[9].

- La figure 6-B permet de constater que la vitesse de broyage n'a pas d'influence sur les rendements d'extraction, et ce pour les trois constituants à valoriser. Ainsi, une vitesse de 0,1 tour/s semble adéquate afin de maximiser les rendements d'extraction tout en minimisant la consommation énergétique de l'opération de broyage.

- Le taux de remplissage du broyeur a également une influence positive sur les rendements d'extraction (figure 6-C). En effet, l'augmentation progressive du taux de remplissage du broyeur de 10 % à 100 % conduit à l'amélioration des rendements d'extraction en lipides (de 30 % à 60 % des lipides totaux sont extraits), protéines (de 35 % à 75 %) et polysaccharides (de 15 % à 40 %). Ici encore, il semble particulièrement pertinent de maximiser le taux de remplissage du broyeur afin d'améliorer les performances techniques du procédé.

- La figure 6-D met en évidence la relation entre la durée de la centrifugation et les possibilités d'extraction du procédé de fractionnement de micro-algues. Il apparait de façon particulièrement claire que l'augmentation de la durée de centrifugation est défavorable aux extractions des différents constituants de la biomasse algale. En effet, il est possible d'observer une décroissance constante des rendements d'extraction au cours des trente minutes de centrifugation, passant de rendements de 55 %, 45 % et 28 % en lipides, protéines et polysaccharides respectivement à des rendements de 25 %, 20 % et 11 % pour les mêmes fractions. Une hypothèse probable serait que la durée de centrifugation favorise l'entrainement des différentes fractions d'intérêt dans le gâteau de filtration. Ainsi, il est recommandé de travailler à des durées de centrifugation faibles.

- La figure 6-E permet de constater que l'accélération appliquée lors de la centrifugation n'a que très peu d'influence sur l'efficacité des extractions lipidiques, protéiques et de polysaccharides. En effet, la variation de l'accélération, de 1 000 à 10 000 m/s^2 n'entraine qu'une très légère diminution des rendements, de l'ordre 2 % pour les protéines et de 1% pour les lipides et les polysaccharides. Ici encore, afin de maximiser les capacités d'extraction du procédé tout en minimisant sa consommation énergétique, il est recommandé de définir comme condition opératoire l'accélération de centrifugation la plus faible.

- L'étude de l'influence du taux de solvant utilisé lors de l'extraction liquide-liquide sur l'efficacité du procédé (figure 6-F) met en évidence des tendances contraires en fonction du constituant considéré. Ainsi, il est possible d'observer qu'une augmentation du taux de solvant, passant de 0,1 à 1 entraine une très forte augmentation de la quantité de lipides extraits. En effet, les rendements d'extraction passent de 9 % à 89 %. Ce résultat est cohérent dans la mesure où l'affinité des lipides est supérieure avec le solvant (chloroforme-méthanol) qu'avec le soluté (eau). Ainsi, une augmentation de la quantité de solvant conduit logiquement à une augmentation des lipides extraits. En ce qui concerne les protéines, il est possible de constater que l'augmentation du taux de solvant n'a que peu d'impact sur leur extraction. On note toutefois une légère diminution de l'efficacité d'extraction (passage de 55 % à 50 % entre les valeurs limites). Enfin, l'augmentation du taux de solvant entraine une très forte diminution de la quantité de polysaccharides extraits. En effet, il est possible de constater que les rendements d'extraction des sucres diminuent de 47 % à 0 % lorsque le taux de solvant évolue entre 0,1 et 1. Ce phénomène est expliqué par le fait que les polysaccharides sont partiellement extraits, dans des proportions significatives, par le mélange de solvants. En effet, le tableau 6 met en évidence le fait que 32 % des polysaccharides initialement présents dans la biomasse algale sont extraits en même temps que les lipides. Or, la figure 6-F met en avant les rendements d'extraction en polysaccharides en bout de procédé (après ultrafiltration). Ainsi, lorsque le taux de solvant augmente, l'extraction des polysaccharides augmente conjointement à l'extraction des lipides. Pour un taux de solvant de 1, la totalité des polysaccharides est extraite lors de la troisième étape du procédé et ils ne peuvent donc plus être isolés par ultrafiltration en fin de chaîne. Il est donc essentiel de définir si la priorité du procédé est l'extraction des lipides ou des polysaccharides, car les conditions opératoires favorables à leur extraction sont antagonistes.

- La figure 6-G permet de constater que l'évolution de la pression transmembranaire lors de l'ultrafiltration n'a d'impact que sur l'extraction des polysaccharides. Il est évident que le rendement d'extraction en lipides ne peut évoluer, dans la mesure où il est calculé lors de l'étape précédente du procédé, et qu'il n'intervient donc plus pour la dernière opération unitaire. Toutefois, l'efficacité d'extraction des protéines n'est pas non plus influencée par la pression appliquée. En ce qui concerne les polysaccharides, il est intéressant de constater que l'augmentation de la pression transmembranaire (de 1 à 10 bars) entraine une forte augmentation de leur extraction (de 2 % à 37 %). Ainsi, dans la mesure où la pression ne minimise pas l'extraction des protéines, il semble intéressant de travailler à la pression transmembranaire la plus élevée.

- Des conclusions similaires peuvent être déduites de la figure 6-H. En effet, il semblerait que les extractions lipidiques et protéiques ne soient pas influencées par l'augmentation de la vitesse tangentielle lors de l'ultrafiltration. Seul le rendement d'extraction en polysaccharides est affecté. En effet, une augmentation de la vitesse tangentielle entraine une très forte diminution de l'extraction des sucres. La diminution est particulièrement rapide entre 0,1 et 1 m/s. En effet, le rendement d'extraction passe de 66 % à 26 % sur cette plage de variation. Au-delà de 1 m/s, la diminution de l'efficacité d'extraction se poursuit, de façon moins marquée, jusqu'à un minimum de 10 % de polysaccharides extraits, pour une vitesse tangentielle de 10 m/s. Ainsi, il est recommandé de configurer l'ultrafiltration à de faibles vitesses tangentielles.

- Enfin, la figure 6-I permet de considérer l'influence du facteur de concentration volumique sur les rendements d'extractions des différentes fractions d'intérêt. Il apparait que le facteur de concentration volumique n'a pas d'effet sur les différents rendements d'extraction. Ceci est dû au fait que le facteur de concentration volumique ne modifie pas les conditions d'extraction lors de l'ultrafiltration mais permet en réalité de concentrer les extraits obtenus en sortie d'ultrafiltration, en minimisant leur pourcentage en eau. Les différents rendements étant exprimés en pourcentages de matière sèche par rapport à la matière sèche initiale (% MS/MSi), l'eau n'intervient pas et les valeurs obtenues et présentées sur la figure 6-I sont donc constantes. Toutefois, il est important de noter que l'augmentation du facteur de concentration volumique permet d'augmenter le taux de matière sèche des extraits obtenus. Ceci peut être modulé en fonction de la spécification désirée pour les extraits contenant les protéines et les polysaccharides.

Ainsi, afin de conclure, il semble pertinent d'utiliser les conditions opératoires présentées dans la colonne 2 du tableau 6. Les valeurs optimales théoriques conduisent toutefois à des valeurs de rendements d'extraction aberrantes, supérieurs à 100 %. Ceci est dû au fait que les valeurs sont hors du domaine de validité des modèles utilisés. Ainsi, les valeurs retenues permettant d'obtenir des rendements optimums sont présentées dans la colonne 3 du tableau 6.

Conditions opératoires optimales	Valeurs optimales théoriques	Valeurs retenues
Temps de broyage	15 min	8 min
Vitesse de broyage	0,1 tr/s	0,1 tr/s
Taux de remplissage du broyeur	100 %	80 %
Temps de centrifugation	1 min	2 min
Accélération appliquée lors de la centrifugation	1 000 m/s^2	1000 m/s^2
Taux de solvant utilisé pour l'extraction	0,35	0,35
Pression transmembranaire	10 bars	7 bars
Vitesse tangentielle	0,1 m/s	1 m/s
Facteur de concentration volumique	2	2
Rendement d'extraction en lipides	**74 %**	**55 %**
Rendement d'extraction en protéines	**126 %**	**94 %**
Rendement d'extraction en polysaccharides	**297 %**	**73 %**

Tableau 6. Conditions opératoires optimales pour la maximisation des rendements d'extraction du procédé.

Le taux de solvant (en rapport à la quantité de filtrat à traiter) a été défini à 0,35 afin d'obtenir des rendements d'extraction en lipides et en polysaccharides similaires (31 % et 34 % respectivement) afin de ne pas réaliser d'arbitrage dans le choix de la fraction d'intérêt à extraire prioritairement.

II. Analyse du Cycle de Vie du procédé : comparaison des impacts environnementaux associés à différents jeux de conditions opératoires

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude

L'approche méthodologique proposée au cours de ces travaux de thèse consiste à utiliser les résultats obtenus lors de l'étape de simulation du procédé de fractionnement des micro-algues, et plus particulièrement les bilans matière et énergie afin de faciliter la réalisation de la démarche d'inventaire du cycle de vie du procédé. En effet, les données obtenues telles que les flux de produits à valoriser, les quantités de solvants ou encore les consommations énergétiques constituent le système de premier-plan de l'ACV.

L'objectif principal de l'Analyse du Cycle de Vie est donc, dans ce cas bien précis, d'évaluer les impacts environnementaux du procédé et d'identifier ensuite les conditions opératoires qui permettent de minimiser ces impacts tout en faisant en sorte que le procédé offre le même service rendu (représenté par l'unité fonctionnelle).

L'objectif secondaire de l'Analyse du Cycle de Vie du procédé de fractionnement des micro-algues est d'identifier les opérations unitaires qui contribuent le plus aux impacts environnementaux et de comprendre quelles sont les conditions opératoires ayant la plus grande influence sur ces impacts.

Il s'agit d'une Analyse du Cycle de Vie réalisée de la porte à la porte (*from gate to gate*), c'est-à-dire qui ne prend en compte que les impacts environnementaux associés au fonctionnement du procédé. En effet, de par la très grande disparité de modes de production de la biomasse algale, il a été décidé de ne pas prendre en compte les étapes en amont du procédé lors de son évaluation. De plus, le périmètre dit de la porte à la porte est cohérent avec l'objectif principal de ce cas d'études qui est de démontrer la faisabilité de la méthode d'éco-conception des procédés, en se basant sur des comparaisons d'Analyses du Cycle de Vie. Les **chapitres IV et V**, qui traiteront d'amélioration de la performance environnementales de procédés de façon plus détaillée feront intervenir les activités de production de la biomasse.

L'évaluation des impacts environnementaux est réalisée au niveau problèmes. Les scores d'impacts intermédiaires sont calculés à l'aide de la méthode ReCiPe 2016 Midpoint (H) v1.01 / Global / Caractérisation.

L'unité fonctionnelle retenue pour la réalisation des Analyses du Cycle de Vie du procédé est :

Produire un extrait après ultrafiltration contenant 1 kg de protéines.

Cette unité fonctionnelle ne permet pas de considérer la co-production de trois produits différents. Néanmoins, le but ici est de démontrer la faisabilité de la méthode d'éco-conception des procédés de bioraffinerie. Ainsi, la réduction potentielle des impacts environnementaux du procédé lors de la modification de ces conditions opératoires est à l'étude. Il s'agit donc d'Analyses du Cycle de Vie comparatives, et les conditions opératoires testées ont pour but de maximiser l'extraction de protéines afin de diminuer les impacts du procédé en accord avec l'unité fonctionnelle choisie.

Toutefois, une étude de sensibilité sur l'allocation des impacts environnementaux des procédés multifonctionnels est présentée dans la **section III de ce chapitre**.

Dans ce cas bien précis, les protéines ont été choisies comme produit principal du procédé car elles offrent les meilleurs rendements d'extraction comparativement aux lipides et aux polysaccharides.

2. Inventaire du cycle de vie

Comme expliqué plus haut, l'inventaire du cycle de vie est réalisé à partir de la simulation pour obtenir les données du système de premier-plan. Les données du système d'arrière-plan sont issues de la base de données Ecoinvent v3.4.

Les différents flux du système considéré sont représentés sur l'arbre des processus suivant (figure 7).

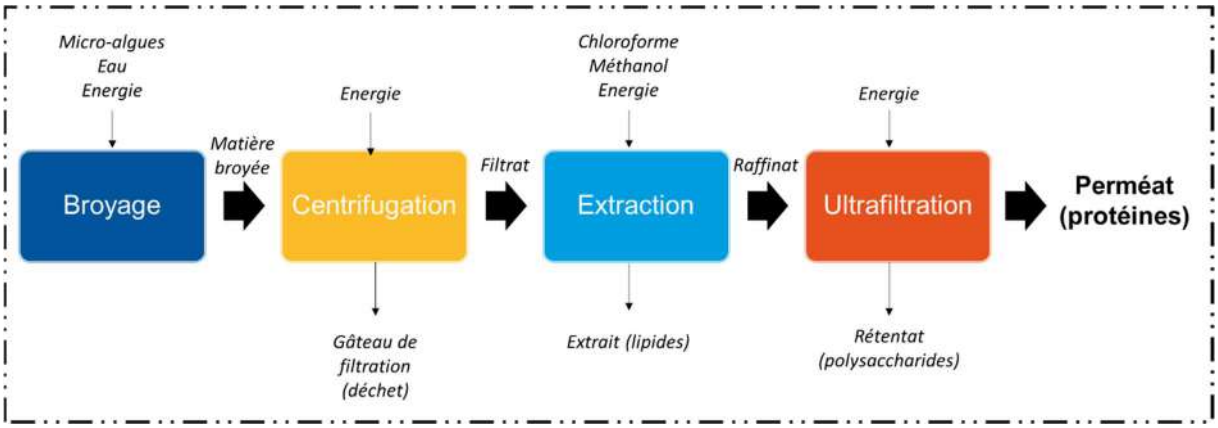


Figure 7. Arbre des processus pour l'ACV du procédé de fractionnement de micro-algues.

Il est important de noter que cet arbre des processus considère donc que le perméat, contenant les protéines est le produit généré par le procédé. En ce qui concerne les autres flux sortants du procédé :

- Le gâteau de filtration est considéré comme un déchet incinéré ;
- l'extrait lipidique et le rétentat sont considérés comme des produits non valorisés. Ainsi, ils sont considérés comme neutres d'un point de vue environnemental et aucun scénario de traitement ne leur est attribué.

La totalité des impacts environnementaux du procédé de fractionnement de micro-algues sont donc alloués à la production du perméat.

Les éventuelles étapes de transport des différentes utilités ainsi que les impacts liés aux infrastructures sont considérés comme étant hors du champ de l'étude.

Au cours de cette Analyse du Cycle de Vie, deux scénarios sont comparés :

- le scénario de base, où les conditions opératoires sont issues des expérimentations réalisées au sein du laboratoire ;
- le scénario optimisé où les conditions opératoires appliquées ont pour but de maximiser les rendements d'extraction de protéines.

Les deux jeux de conditions opératoires appliquées lors de la simulation sont représentés dans le tableau 7.

Conditions opératoires	Scénario de base	Scénario optimisé
Temps de broyage	3 min	8 min
Vitesse de broyage	0,6 tr/s	0,1 tr/s
Taux de remplissage du broyeur	60 %	80 %
Temps de centrifugation	2 min	2 min
Accélération appliquée lors de la centrifugation	8000 m/s^2	1000 m/s^2
Taux de solvant utilisé pour l'extraction	0,5	0,35
Pression transmembranaire	5 bars	7 bars
Vitesse tangentielle	1 m/s	0,5 m/s
Facteur de concentration volumique	2	2

Tableau 7. Conditions opératoires appliquées lors de la simulation des scénarios de base et optimisé.

Les valeurs des flux d'inventaire vont donc varier en fonctions des conditions opératoires, comme le montre le tableau 8, où sont répertoriées les valeurs des différents flux pour les deux scénarios évalués. Les valeurs répertoriées dans ce tableau sont :

- Les données brutes issues de la simulation, non rapportées à l'unité fonctionnelle mais bien à la production totale de perméat (et donc de protéines).
- Des flux ramenés à l'unité fonctionnelle (1 kg de protéines).

A l'aide de ce tableau, il est donc possible de constater l'apport de la simulation de procédé. En effet, en modifiant les conditions opératoires du procédé, l'ensemble des données d'inventaire sont modifiées, sans travaux expérimentaux supplémentaires. Il est donc possible de tester rapidement un grand nombre de configurations et de conditions opératoires pour le procédé, et ce sans réaliser à nouveau la démarche d'inventaire du cycle de vie, étape la plus chronophage lors de la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie. De plus, la réécriture des données entre les deux logiciels que sont ProsimPlus® et Simapro® est automatique.

A partir des données obtenues pour les deux simulations, les évaluations des impacts environnementaux sont réalisées.

	Scénario de base		Scénario optimisé		
	Valeur absolue	Valeur ramenée à l'UF	Valeur absolue	Valeur ramenée à l'UF	Unités
Broyage					
Biomasse algale	1000	36,4	1000	20,1	kg
Eau	2000	72,8	2000	40,3	kg
Mélange algues + eau (alimentation)	3000	109,2	3000	60,4	kg
Electricité	15000	545,8	40000	805,5	kWh
Centrifugation					
Gateau de filtration	917,5	33,4	825,9	16,6	kg
Filtrat	2447,5	89,1	2539,1	51,1	kg
Electricité	10000	363,9	10000	201,4	kWh
Extraction					
Extrait total	1215,3	44,2	877,4	17,7	kg
Extrait (lipides uniquement)	8,8	0,3	10,9	0,2	kg
Raffinat	2430,5	88,4	2518,5	50,7	kg
Chloroforme	407,9	14,8	296,2	6	kg
Méthanol	815,8	29,7	592,5	11,9	kg
Electricité	12237,5	445,3	12695,5	255,6	kWh
Ultrafiltration					
Rétentat total	1202,2	43,7	1237,2	24,9	kg
Rétentat (polysaccharides uniquement)	4	0,1	11,2	0,2	kg
Perméat total	1228,4	44,7	1281,3	25,8	kg
Perméat (protéines uniquement) **(UF)**	27,5	1	49,6	1	kg
Electricité	12152,5	442,2	12592,5	253,6	kWh

Tableau 8. Données d'inventaire des scénarios de base et optimisé. Données brutes issues de la simulation sous ProsimPlus® et données rapportées à l'Unité Fonctionnelle (UF).

Les tableaux de données d'inventaire présentant l'origine des données de premier plan, leur qualité et les fiches utilisées pour les données d'arrière-plan sont disponibles en annexe.

3. Evaluation des impacts environnementaux et interprétations

Dans un premier temps, les évaluations des impacts environnementaux du procédé pour les deux jeux de conditions opératoires sont réalisées séparément. Ainsi, la figure 8 met en évidence les impacts environnementaux associés au scénario de base, tandis que la figure 9 permet d'expliciter l'empreinte environnementale du scénario optimisé.

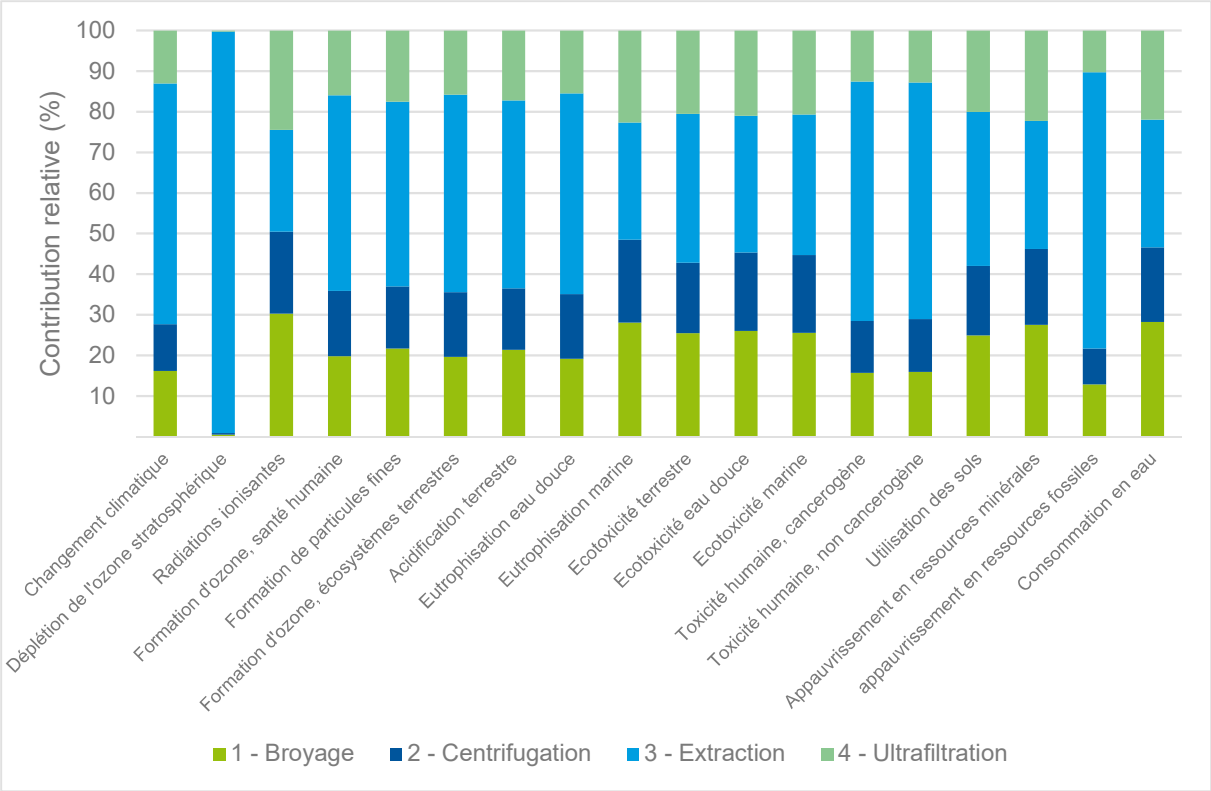


Figure 8. Evaluation des impacts environnementaux du procédé simulé à partir des conditions de base. Contribution relative des différentes opérations unitaires aux impacts totaux.

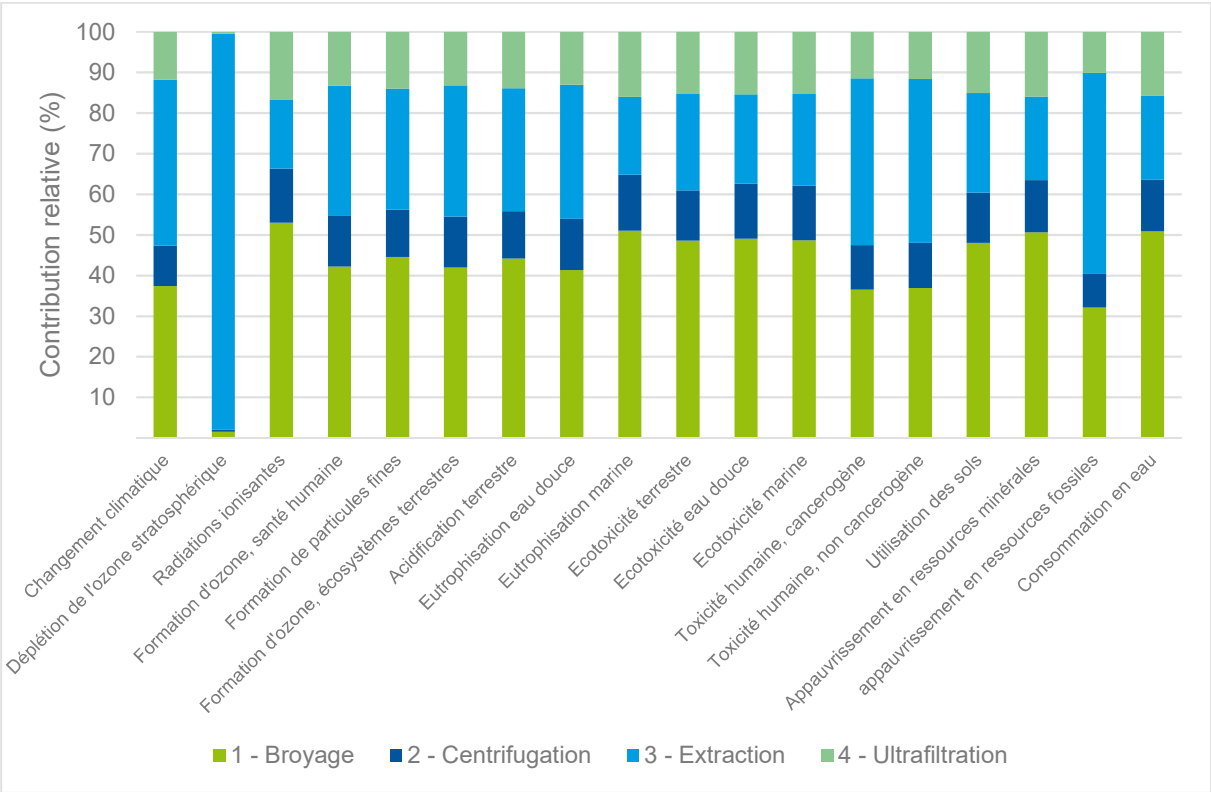


Figure 9. Evaluation des impacts environnementaux du procédé simulé à partir des conditions optimisées. Contribution relative des différentes opérations unitaires aux impacts totaux.

La comparaison de ces deux graphes permet d'apporter les conclusions suivantes :

- Dans le cas du scénario de base, l'opération unitaire qui contribue le plus fortement aux impacts environnementaux totaux du procédé est l'étape d'extraction liquide-liquide. En effet, cette étape est responsable de 25 % à 68 % des impacts totaux en fonction des catégories d'impacts considérées. L'extraction est également responsable de 99 % des impacts liés à la déplétion de l'ozone stratosphérique, et ce notamment à cause de l'utilisation de chloroforme, ou trichlorométhane, qui est un chlorofluorocarbone.
- Les contributions relatives des autres opérations unitaires du procédé sont plus équilibrées dans le cas du scénario de base. Ainsi, le broyage est responsable de 13 % à 30 % des impacts environnementaux globaux, tandis que la centrifugation contribue de 9 % à 20 %. L'ultrafiltration quant à elle est la source de 10 % à 25 % des impacts totaux.

- Dans le cas du scénario basé sur les conditions opératoires optimisées, l'opération unitaire qui contribue le plus aux impacts globaux du procédé n'est pas l'extraction liquide-liquide mais le broyage. En effet, l'opération de broyage est responsable de 32 % à 53 % des impacts environnementaux totaux du procédé en fonction des catégories étudiées, tandis que l'extraction liquide-liquide contribue entre 17 % et 41 % aux impacts. Ces résultats sont présentés pour l'ensemble des catégories d'impacts à l'exception de la déplétion de l'ozone stratosphérique, où l'extraction est toujours responsable de la quasi-totalité des impacts. Cette différence entre le scénario de base et le scénario optimisé peut être expliquée par le fait que le taux de solvant (par rapport à la quantité de filtrat) a été diminué (passant de 0,5 à 0,35), ce qui a engendré une diminution des impacts environnementaux relatifs à l'extraction liquide-liquide. Dans le même temps, le temps de broyage a été augmenté (de 3 à 8 minutes) afin d'améliorer l'extraction des protéines au cours de cette étape. Ce changement induit une augmentation de la consommation énergétique liée au broyage, et augmente donc les impacts de cette opération unitaire.
- Enfin, les étapes de centrifugation et d'ultrafiltration contribuent respectivement de 8 % à 14 % et de 10 % à 17 % aux impacts environnementaux du procédé de fractionnement de micro-algues.

Afin de mettre en évidence l'apport de la méthode, une Analyse du Cycle de Vie comparative a été réalisée entre les deux scénarios (base et optimisé). Cette évaluation comparative permet d'identifier et de quantifier la réduction des impacts environnementaux liés à l'amélioration des conditions opératoires du procédé. Ainsi, cette Analyse du Cycle de Vie comparative est réalisée à partir des scores d'impacts de chaque catégorie. Ces différents scores, pour les deux scénarios et pour l'ensemble des catégories étudiées sont répertoriés dans le tableau 9. La figure 10 offre une représentation graphique de ces résultats.

Catégories d'impact	Unités	Scénario de base	Scénario optimisé
Changement climatique	*kg CO2 eq*	180,4	115
Déplétion de l'ozone stratosphérique	*kg CFC11 eq*	$1,4x10^{-2}$	$5,5x10^{-3}$
Radiations ionisantes	*kBq Co-60 eq*	1105,7	930,6
Formation d'ozone, santé humaine	*kg NOx eq*	$2,9x10^{-1}$	$2x10^{-1}$
Formation de particules fines	*kg PM2.5 eq*	$2,3x10^{-1}$	$1,6x10^{-1}$
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	*kg NOx eq*	$3x10^{-1}$	$2x10^{-1}$
Acidification terrestre	*kg SO2 eq*	$5x10^{-1}$	$3,6x10^{-1}$
Eutrophisation eau douce	*kg P eq*	$5,1x10^{-2}$	$3,5x10^{-2}$
Eutrophisation marine	*kg N eq*	$2,3x10^{-2}$	$1,9x10^{-2}$
Ecotoxicité terrestre	*kg 1,4-DCB*	661,4	510,5
Ecotoxicité eau douce	*kg 1,4-DCB*	10,7	8,4
Ecotoxicité marine	*kg 1,4-DCB*	14	10,9
Toxicité humaine, cancerogène	*kg 1,4-DCB*	11,9	7,5
Toxicité humaine, non cancerogène	*kg 1,4-DCB*	193,2	122,7
Utilisation des sols	*m^2a crop eq*	4,2	3,2
Appauvrissement en ressources minérales	*kg Cu eq*	1,5	1,2
appauvrissement en ressources fossiles	*kg oil eq*	57,9	34,1
Consommation en eau	*m^3*	6,8	5,4

Tableau 9. Scores d'impacts environnementaux des deux scénarios pour les catégories d'impacts "midpoint".

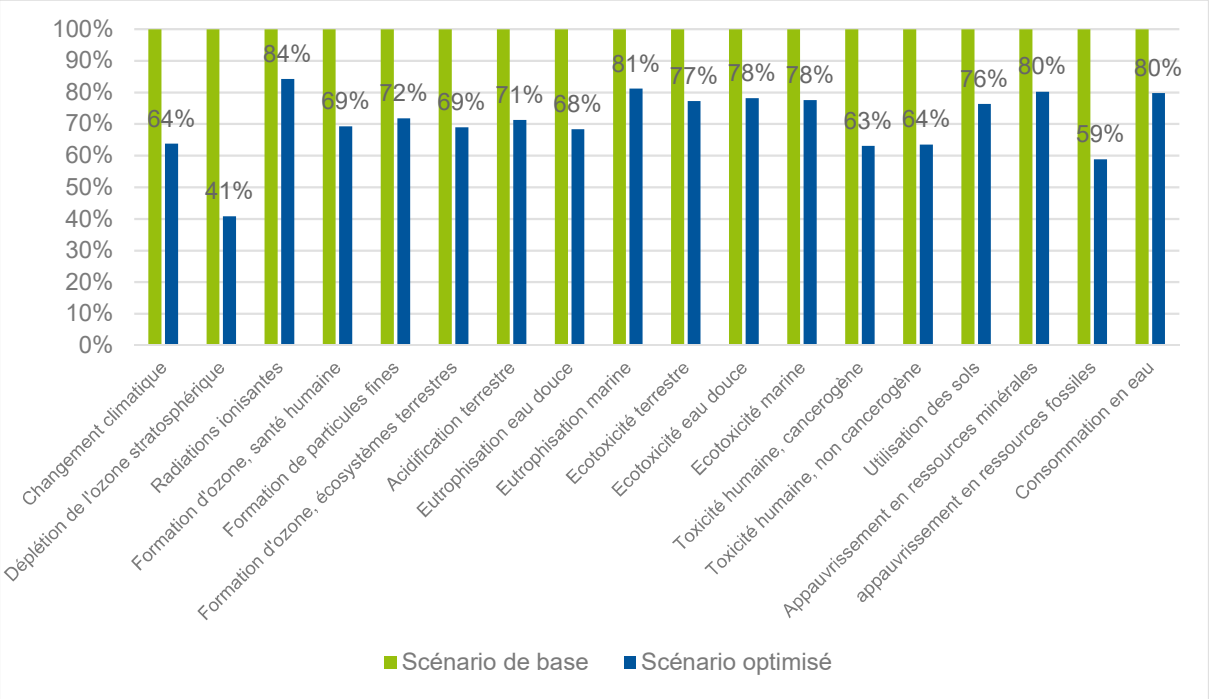


Figure 10. Comparaison des scores d'impacts environnementaux entre le scénario de base et le scénario optimisé.

Ainsi, il est possible de constater que le scénario basé sur des conditions opératoires optimisées (afin de maximiser les rendements d'extraction en protéines) permet une réduction des impacts environnementaux pour l'ensemble des catégories d'impacts étudiées. Cette réduction va de 16 % (pour les radiations ionisantes) à 59 % (pour la déplétion de l'ozone stratosphérique). La réduction moyenne sur l'ensemble des catégories d'impacts est de 29 % par rapport au scénario de base, et ce pour le même service rendu par le procédé : produire 1 kg de protéines.

La méthodologie consistant à coupler les domaines du Génie des Procédés (via la modélisation et la simulation de procédés) et de l'évaluation environnementale (via l'Analyse du Cycle de Vie) offre donc des perspectives intéressantes pour l'amélioration de la performance environnementale des procédés ainsi que leur éco-conception en permettant notamment de faciliter grandement l'obtention de données d'inventaire.

Néanmoins, il est important de rappeler qu'il s'agit d'un procédé multifonctionnel et que l'Analyse du Cycle de Vie réalisée s'est focalisée sur la production de protéines. Les scores d'impacts environnementaux peuvent fortement varier en fonction du produit principal considéré. Ainsi, le choix de la production d'un kilogramme de polysaccharides apparait comme étant celui qui génère les impacts environnementaux les plus élevés, avec des impacts environnementaux six fois supérieurs à ceux liés à la production d'un kilogramme de protéines. La production d'un kilogramme de lipides quant à elle engendre des impacts environnementaux totaux trois fois supérieurs à la production de protéines.

Ces différences significatives sont liées aux rendements d'extraction et aux pourcentages relatifs des différents constituants au sein de la matière première. Néanmoins, ces résultats démontrent qu'il est important de considérer la production conjointe de ces trois produits lors de l'évaluation environnementale du procédé. Ainsi, la partie suivante présente une analyse de sensibilité sur la problématique de l'allocation lors de l'Analyse du Cycle de Vie des procédés multifonctionnels.

III. ACV de procédés multifonctionnels : étude de sensibilité sur la problématique de l'allocation

Certains processus de production sont des systèmes à produits multiples. C'est notamment le cas du procédé de fractionnement de micro-algues étudié. Or, une Analyse du Cycle de Vie ne se focalise généralement que sur un seul produit.

Il est important de distinguer les différentes sorties du procédé en deux types différents :

- les coproduits, qui peuvent être valorisés et possèdent une valeur économique[16] ;
- les déchets, qui n'ont pas de valeur économique et qui doivent être traités[17].

Dans ce cas d'études en particulier, le procédé permet de générer trois coproduits distincts (protéines, lipides et polysaccharides) et un déchet (le gâteau de filtration).

Il existe plusieurs façons de traiter un procédé multifonctionnel et de travailler sur la répartition des extractions et des émissions entre les différents coproduits. Les normes internationales ISO 14040-44[18,19] recommandent, lorsque cela est possible, d'éviter l'allocation des impacts environnementaux aux différents produits. Ceci peut être fait par subdivision des processus ou par extension du système[20]. La subdivision des processus peut être appliquée lorsque tous les différents sous-processus du système étudié peuvent être associés de façon indépendante à l'un ou à l'autre des coproduits[17]. Ainsi, tout sous-processus n'étant pas directement impliqué dans la production du produit principal doit être exclu du système étudié. Dans le cas d'études présenté ici, il n'est pas possible de subdiviser les processus, dans la mesure où les quatre opérations unitaires sont impliquées dans la production du produit principal (les protéines).

L'extension du système est la méthode recommandée par la plupart des travaux de recherche sur le sujet[21–23]. Cette méthode repose sur le principe de substitution. Ainsi, il convient d'identifier des produits dont la fonction est identique ou du moins fortement similaire à celle des coproduits du système étudié. Les émissions et les extractions liées à ce produit de substitution doivent être connues, et sont ensuite retranchées aux émissions et extractions du système étudié, afin de ne considérer que les impacts liés au produit principal. La figure 11 représente de façon schématisée le principe de la méthodologie d'extension du système. Cette méthode peut être appliquée au procédé de fractionnement de micro-algues, et est choisie de façon préférentielle.

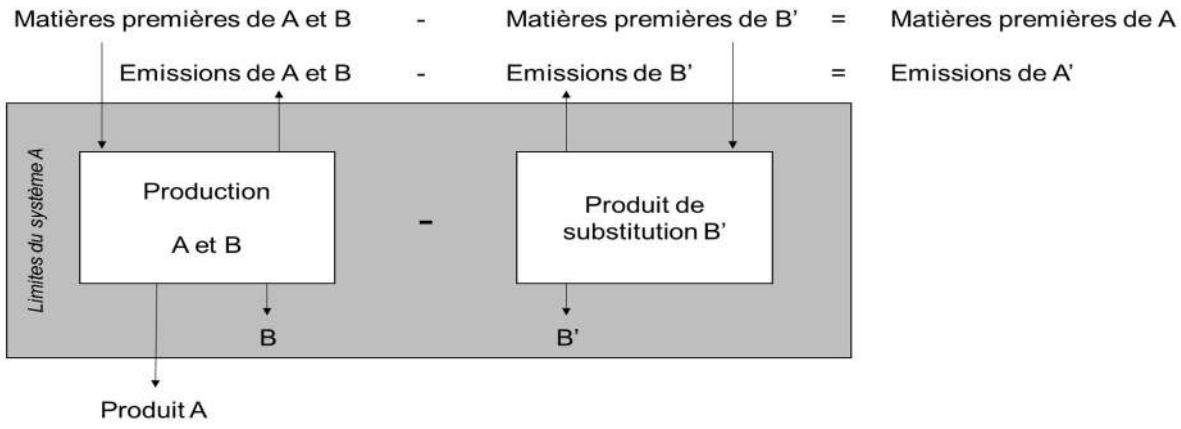


Figure 11. Représentation de l'allocation par extension du système, où le coproduit B remplace le produit B', d'après Jolliet (2010)[17].

Lorsque la subdivision ou l'extension du système ne sont pas applicables, l'allocation physique est recommandée. L'allocation physique basée sur les masses obtenues des différents coproduits peut donc être envisagée. Bien que cette méthode soit contestée par l'absence d'un socle scientifique cohérent à son application[24], elle est toujours très répandue dans le monde industriel. Les impacts environnementaux sont alloués par rapport aux rapports de masse entre les différents coproduits.

Enfin, il est possible de réaliser une allocation dite économique, qui se base sur la multiplication de la valeur marchande et de la quantité de chaque coproduit afin de déterminer les contributions relatives de chaque coproduit. Pour l'évaluation environnementale d'activités agricoles, offrant un service environnemental (gestion des ressources naturelles, conservation de la biodiversité, etc.), il est possible de réaliser une allocation économique sur le coût du service rendu par le système agricole[25], en se basant par exemple sur les méthodes de monétarisation des services écosystémiques[26–28].

Le but de ces travaux de recherche est de comparer différentes méthodes afin de gérer la problématique de l'allocation de la charge environnementale du procédé aux différents coproduits. Au cours de cette section, différentes méthodes d'allocation sont testées :

- L'extension du système
- L'allocation physique basée sur la masse des différents coproduits
- L'allocation économique
- Pas d'allocation : la totalité des impacts du procédé sont alloués à la production de protéines. Il s'agit du cas de figure présenté dans la **partie II de ce chapitre**.

Une analyse de sensibilité est donc détaillée ci-dessous afin de déterminer si la réalisation d'une éventuelle allocation des charges environnementales (et de quelle manière cette allocation est réalisée) fait apparaitre des différences significatives en matière d'impacts du procédé sur l'environnement. Au cours de cette analyse de sensibilité, les protéines sont toujours considérées comme le produit principal. Les lipides et les polysaccharides sont les coproduits. Pour les différents scénarios étudiés, l'unité fonctionnelle est donc :

Produire un extrait après ultrafiltration contenant 1 kg de protéines.

1. Extension du système

Le système étudié, dit principal, comprend la production conjointe de protéines (le produit principal), de polysaccharides et de lipides (les coproduits secondaires). Les systèmes secondaires (de substitution), ajoutés lors de l'extension du système, sont :

- Le système de production de lipides (acides gras) issus d'huiles végétales en Europe (la fiche Ecoinvent utilisée afin de substituer les impacts est : Fatty acid {RER}| production, from vegetable oil | APOS, U).
- Le système de production de polysaccharides (glucose) issus du maïs et de biomasse lignocellulosique (la fiche Ecoinvent associée est : Glucose {RER}| glucose production | APOS, U).

Ces deux procédés sont considérés comme capables de générer des produits analogues aux deux coproduits du procédé de fractionnement de micro-algues. Les impacts attribués aux systèmes de substitution sont considérés comme des impacts « évités » (non attribués) pour le système

principal, afin de ne prendre en compte que les impacts environnementaux associés à la production de protéines.

La figure 12 offre une schématisation de ces différents systèmes et de la méthodologie de substitution des impacts environnementaux des deux coproduits.

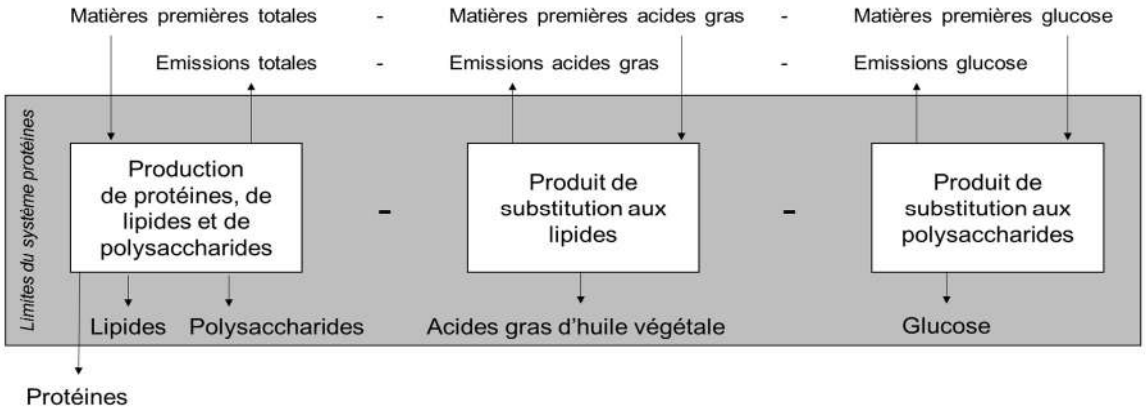


Figure 12. Limites du système étudié et des produits de substitution pour l'ACV par extension du système.

L'unité fonctionnelle pour le système principal est donc :

Produire un extrait après ultrafiltration contenant 1 kg de protéines.

L'unité fonctionnelle pour le système secondaire substituant les lipides est :

Produire 0,22 kg d'acides gras issus d'huiles végétales en Europe.

L'unité fonctionnelle pour le système secondaire substituant les polysaccharides est :

Produire 0,22 kg de glucose issu de cultures lignocellulosiques (maïs) en Europe.

Les quantités de 0,22 kg d'acides gras et de glucose correspondent aux quantités de coproduits (lipides et polysaccharides) générés lors du fonctionnement du procédé dans les conditions optimisées, pour la production d'un kilogramme de protéines.

Ainsi, les impacts sur l'environnement occasionnés par la production d'un kilogramme de protéines sont en réalité considérés comme étant les impacts totaux du procédé moins les impacts associés à la production de 0,22 kg d'acides gras et de 0,22 kg de glucose.

Les scores d'impacts environnementaux évalués pour les trois systèmes et les impacts finaux associés à la production d'un kilogramme de protéines après substitution sont répertoriés dans le tableau 10.

Catégorie d'impact	Unité	Système principal	Acides gras	Glucose	Extension du système
Changement climatique	*kg CO2 eq*	115	4,1	1,4	109,5
Déplétion de l'ozone stratosphérique	*kg CFC11 eq*	$5,5x10^{-3}$	$1,4x10^{-5}$	$9,9x10^{-6}$	$5,5x10^{-3}$
Radiations ionisantes	*kBq Co-60 eq*	930,6	$5,8x10^{-2}$	$1,6x10^{-1}$	930,4
Formation d'ozone, santé humaine	*kg NOx eq*	$2x10^{-1}$	$5,5x10^{-3}$	$3x10^{-3}$	$1,9x10^{-1}$
Formation de particules fines	*kg PM2.5 eq*	$1,6x10^{-1}$	$5,5x10^{-3}$	$2,4x10^{-3}$	$1,6x10^{-1}$
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	*kg NOx eq*	$2x10^{-1}$	$6x10^{-3}$	$3,1x10^{-3}$	$1,9x10^{-1}$
Acidification terrestre	*kg SO2 eq*	$3,6x10^{-1}$	$1,3x10^{-2}$	$8,4x10^{-3}$	$3,3x10^{-1}$
Eutrophisation eau douce	*kg P eq*	$3,5x10^{-2}$	$6,3x10^{-4}$	$6,5x10^{-4}$	$3,4x10^{-2}$
Eutrophisation marine	*kg N eq*	$1,9x10^{-2}$	$5,8x10^{-3}$	$3,2x10^{-3}$	$9,7x10^{-3}$
Ecotoxicité terrestre	*kg 1,4-DCB*	510,5	5,8	5,6	499,1
Ecotoxicité eau douce	*kg 1,4-DCB*	8,4	$1,1x10^{-1}$	$5,4x10^{-2}$	8,2
Ecotoxicité marine	*kg 1,4-DCB*	10,9	$8,8x10^{-2}$	$7,4x10^{-2}$	10,7
Toxicité humaine, cancerogène	*kg 1,4-DCB*	7,5	$6,4x10^{-2}$	$5,8x10^{-2}$	7,4
Toxicité humaine, non cancerogène	*kg 1,4-DCB*	122,7	1,6	2,5	118,6
Utilisation des sols	*m^2a crop eq*	3,2	4,5	1,6	-2,9
Appauvrissement en ressources minérales	*kg Cu eq*	1,2	$7,7x10^{-3}$	$6,8x10^{-3}$	1,2
Appauvrissement en ressources fossiles	*kg oil eq*	34,1	$2,7x10^{-1}$	$3,2x10^{-1}$	33,5
Consommation en eau	*m^3*	5,4	$2,2x10^{-1}$	$-3,4x10^{-1}$	4,8

Tableau 10. Scores d'impacts environnementaux associés aux trois systèmes et scores suite à l'application de la méthodologie d'extension du système.

Le graphe ci-dessous (figure 13) permet de mettre en évidence la proportion relative des trois sous-systèmes (le système principal de production de protéines et les deux systèmes secondaires représentant la production de lipides et de polysaccharides). Il est ainsi possible de constater que l'extension du système ne réduit que faiblement les impacts environnementaux par rapport au scénario sans allocation, où l'ensemble des impacts environnementaux étaient attribués aux protéines.

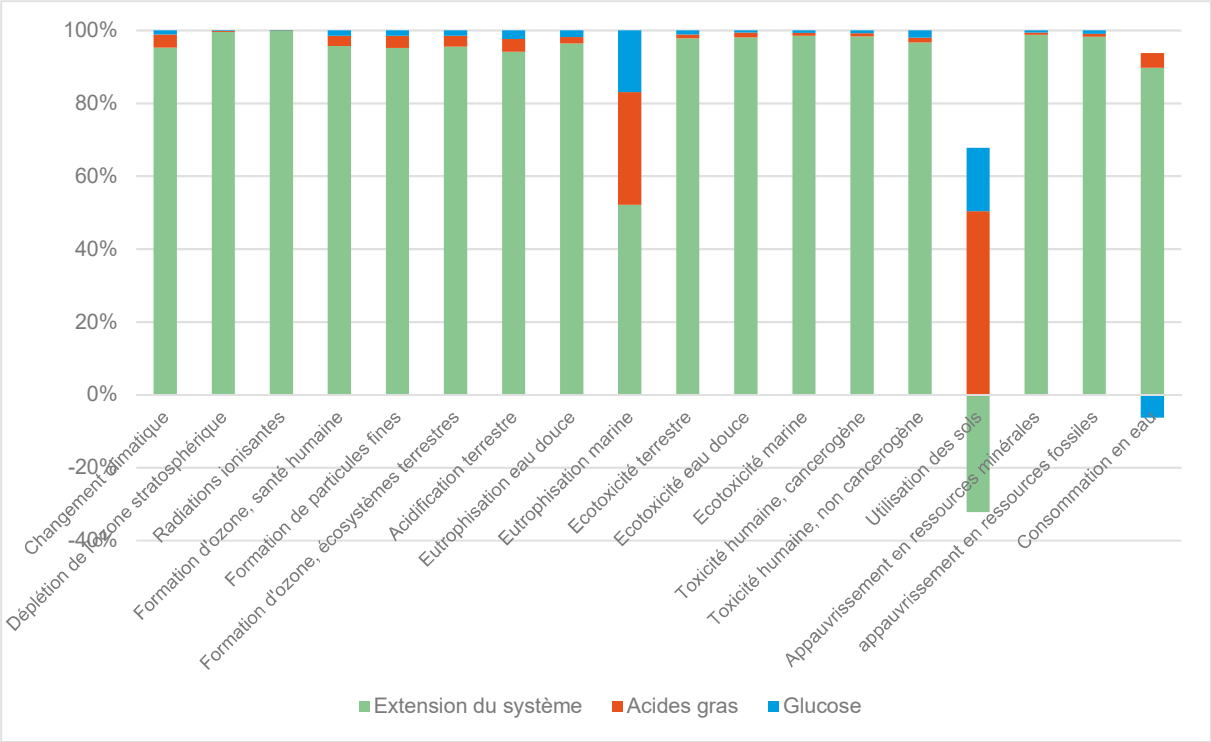


Figure 13. Contributions relatives des trois sous-systèmes aux impacts totaux du procédé de fractionnement de micro-algues.

Ainsi, la charge environnementale attribuée aux lipides est comprise entre 0,1 % (radiations ionisantes) à 4 % (consommation en eau) tandis que les impacts associés aux polysaccharides sont compris entre 0,1 % (radiations ionisantes) et 2,4 % (acidification terrestre) pour l'ensemble des catégories étudiées à l'exception de l'eutrophisation marine et de l'utilisation des sols. En effet, pour ces deux catégories, les lipides et les sucres ont des contributions relatives respectivement de 31 % et de 16,9 % pour l'eutrophisation, et de 141 % et de 49 % pour l'utilisation des sols. Les impacts négatifs en termes d'utilisation des sols sont cohérents dans la mesure où les cultures de micro-algues nécessitent moins de surface terrestre[29,30] que des cultures lignocellulosiques telles que le maïs ou le colza. En effet, les rendements de production en huiles sont d'environ 40 tonnes.ha^{-1}.an^{-1} pour les micro-algues et de 1,5 tonnes.ha^{-1}.an^{-1} pour le colza[31]. La production de sucres à partir d'algues se traduit donc par des impacts potentiellement évités en matière d'utilisation des sols.

2. Allocation massique

L'allocation massique est réalisée à partir des résultats obtenus pour le procédé dans les conditions optimisées, sans allocation (avec la charge environnementale totalement attribuée à la production de protéines). Les scores obtenus lors de l'évaluation de ce scénario sont partitionnés en fonction des quantités relatives (les masses) des trois produits obtenus.

Toutefois, il est important de distinguer les opérations unitaires impliquées dans la production des protéines, des lipides et des sucres. En effet, si les étapes de broyage, de centrifugation et d'extraction sont impliquées dans la génération des trois produits, l'ultrafiltration quant à elle n'intervient que dans la production de polysaccharides et de protéines. Ainsi, les impacts associés

aux trois premières opérations unitaires seront répartis entre les trois coproduits, en fonction de leurs masses respectives, tandis que les impacts liés à l'ultrafiltration ne sont divisés qu'entre les protéines et les sucres, sur la base de leur rapport massique.

La figure 14 représente les impacts environnementaux non attribués aux protéines par l'allocation d'une partie de la charge environnementale à la production de lipides et de polysaccharides. Ainsi, par rapport aux impacts totaux calculés précédemment sans allocation, la coproduction de lipides permet de diminuer les scores de 12,7 % à 15,2 % en fonction des catégories étudiées. La production conjointe de polysaccharides représente quant à elle de 15,4 % à 21,1 % des impacts totaux du procédé de fractionnement de micro-algues.

Il est important de constater que bien que la même quantité de lipides et de polysaccharides soit produite (0,22 kg) lors de la production d'1 kg de protéines, ces deux coproduits ne contribuent pas de façon équivalente aux impacts environnementaux du procédé, car toutes les étapes du procédé ne sont pas impliquées de façon identique dans la production des différentes fractions d'intérêt. Ainsi, la production de polysaccharides a une part plus prépondérante que la production de lipides dans les impacts environnementaux totaux du procédé de fractionnement de micro-algues.

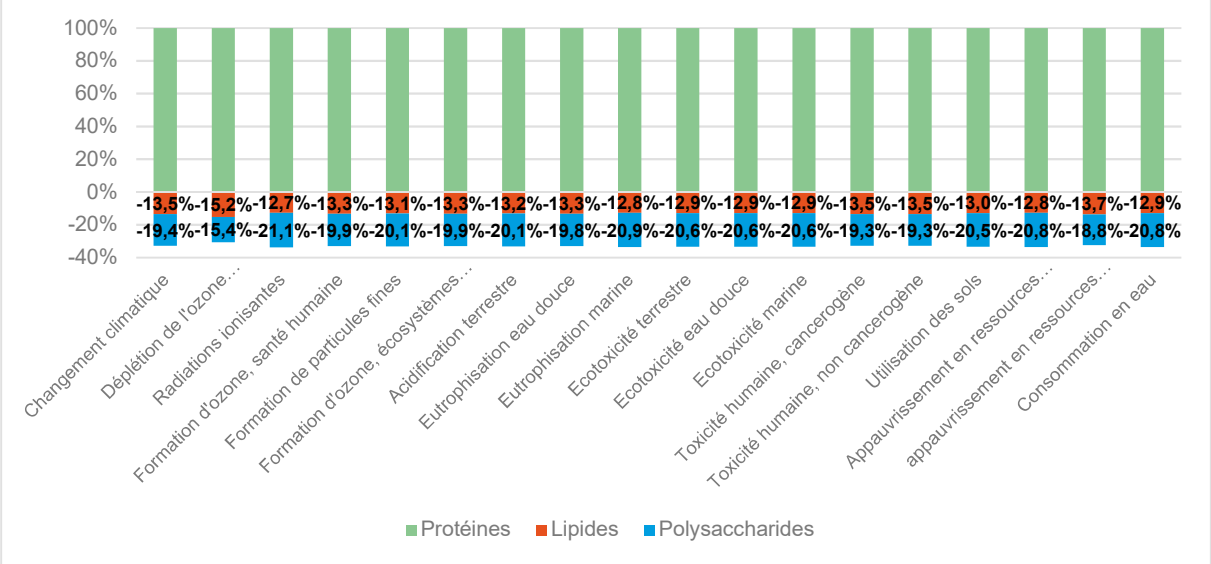


Figure 14. Représentation des impacts environnementaux attribués aux coproduits (en pourcentage) par l'allocation massique d'une partie de ces impacts aux productions de lipides et de polysaccharides.

3. Allocation économique

L'allocation économique repose sur le même principe que l'allocation massique, mais les pourcentages de contribution (ou facteurs d'allocation) sont calculés à partir de la valeur marchande des différents coproduits. Pour cette étude, les prix associés aux différents produits sont :

- Protéines : 6 $/kg [32]
- Lipides : 2,3 $/kg [33]
- Polysaccharides : 1,7 $/kg [34]

Les prix au kilogramme sont ensuite multipliés par la masse de produit généré par unité fonctionnelle, soit par 1 pour les protéines et par 0,22 pour les lipides et les polysaccharides. C'est

à partir des scores obtenus suite aux multiplications qu'il est possible de déterminer les contributions relatives des trois coproduits.

Ainsi, les impacts environnementaux des trois premières opérations unitaires, contribuant à la production des trois coproduits, sont répartis de la façon suivante : 87,2 % des impacts alloués à la production de protéines, 7,4 % à la production de lipides et 5,4 % à la production de polysaccharides. En ce qui concerne le processus d'ultrafiltration, ses impacts sont redistribués entre les protéines et les polysaccharides uniquement dans la mesure où ce processus unitaire n'intervient pas dans la production de lipides. La répartition de la charge environnementale de cette opération unitaire est de 94 % en faveur des protéines et de 6 % en faveur des polysaccharides.

La figure 15 permet de visualiser les impacts environnementaux associés à chaque fraction d'intérêt ainsi que la réduction des impacts liée à l'attribution partielle de ces impacts aux productions de lipides et de sucres.

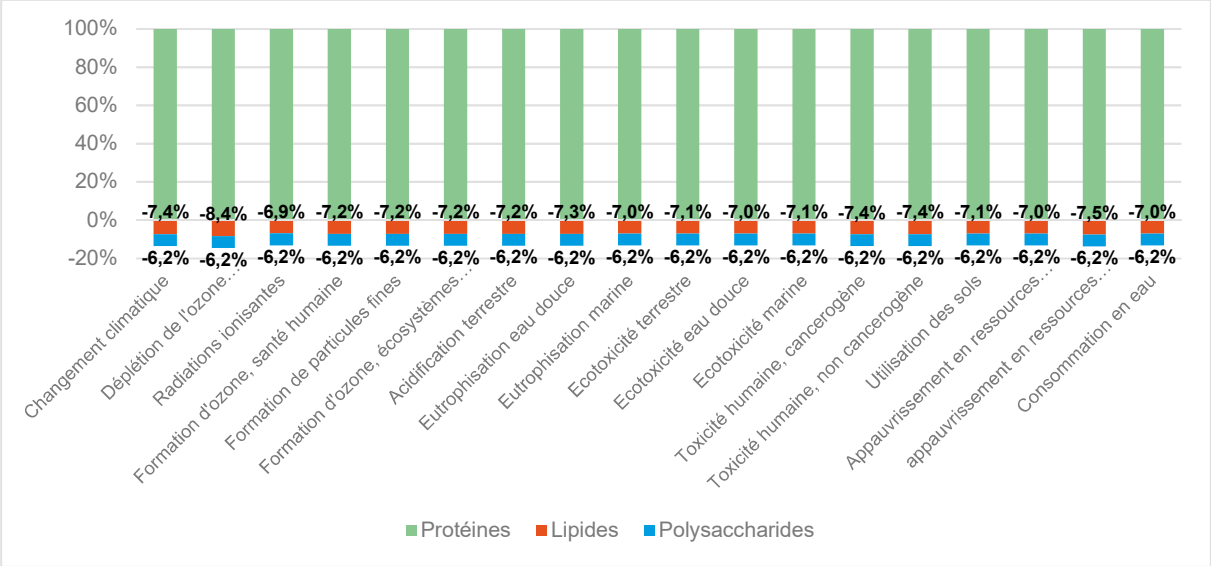


Figure 15. Représentation des impacts environnementaux attribués aux coproduits (en pourcentage) par l'allocation économique d'une partie de ces impacts aux productions de lipides et de polysaccharides.

La production de lipides permet de diminuer les impacts environnementaux initialement associés à la production de protéines de 6,9 % à 8,4 % selon les catégories. La production de sucres permet quant à elle de diminuer ces impacts de 6,2 %. Il est intéressant de constater que contrairement au cas de l'allocation massique, c'est la production de lipides qui contribue majoritairement aux impacts retranchés au système principal et non pas celle de polysaccharides. Le choix de la méthode d'allocation est donc crucial car les conclusions et interprétations qui en résultent peuvent fortement varier.

4. Sensibilité sur le choix de la méthode d'allocation

Au cours de cette partie, les impacts environnementaux associés à la production d'un kilogramme de protéines sont comparés, en fonction de la méthode d'allocation choisie. Ainsi, le graphe 16 et le tableau 11 mettent en avant les différences d'impacts selon les allocations réalisées, en pourcentages relatifs (sur le graphe) et en scores d'impacts intermédiaires (tableau). Les pourcentages relatifs du scénario sans allocation (en jaune) étant toujours égaux à 100 %, n'apparaissent pas sur le graphe suivant.

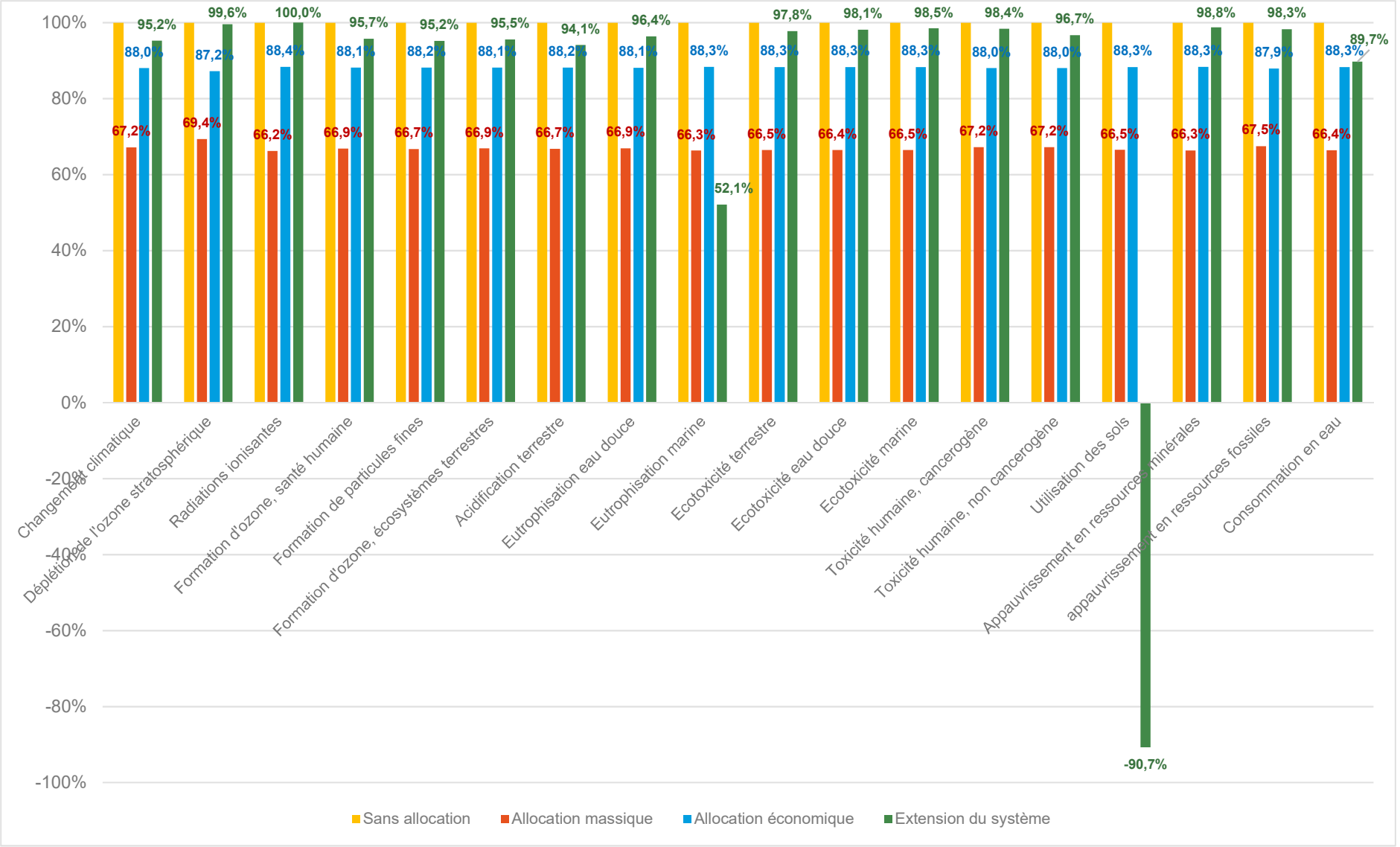


Figure 16. Comparaison des impacts environnementaux associés à la production d'1 kg de protéines en fonction de la méthode d'allocation choisie.

Catégories d'impact	Unités	Sans allocation	Allocation massique	Allocation économique	Extension du système
Changement climatique	*kg CO2 eq*	115	77,2	101,2	109,5
Déplétion de l'ozone stratosphérique	*kg CFC11 eq*	$5,5x10^{-3}$	$3,8x10^{-3}$	$4,8x10^{-3}$	$5,5x10^{-3}$
Radiations ionisantes	*kBq Co-60 eq*	930,6	616,1	822,3	930,4
Formation d'ozone, santé humaine	*kg NOx eq*	$2x10^{-1}$	$1,3x10^{-1}$	$1,8x10^{-1}$	$1,9x10^{-1}$
Formation de particules fines	*kg PM2.5 eq*	$1,6x10^{-1}$	$1,1x10^{-1}$	$1,4x10^{-1}$	$1,6x10^{-1}$
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	*kg NOx eq*	$2x10^{-1}$	$1,4x10^{-1}$	$1,8x10^{-1}$	$1,9x10^{-1}$
Acidification terrestre	*kg SO2 eq*	$3,6x10^{-1}$	$2,4x10^{-1}$	$3,1x10^{-1}$	$3,3x10^{-1}$
Eutrophisation eau douce	*kg P eq*	$3,5x10^{-2}$	$2,4x10^{-2}$	$3,1x10^{-2}$	$3,4x10^{-2}$
Eutrophisation marine	*kg N eq*	$1,9x10^{-2}$	$1,2x10^{-2}$	$1,6x10^{-2}$	$9,7x10^{-3}$
Ecotoxicité terrestre	*kg 1,4-DCB*	510,5	339,3	450,6	499,1
Ecotoxicité eau douce	*kg 1,4-DCB*	8,4	5,6	7,4	8,2
Ecotoxicité marine	*kg 1,4-DCB*	10,9	7,2	9,6	10,7
Toxicité humaine, cancerogène	*kg 1,4-DCB*	7,5	5	6,6	7,4
Toxicité humaine, non cancerogène	*kg 1,4-DCB*	122,7	82,4	108	118,6
Utilisation des sols	*m^2a crop eq*	3,2	2,1	2,8	-2,9
Appauvrissement en ressources minérales	*kg Cu eq*	1,2	0,8	1	1,2
appauvrissement en ressources fossiles	*kg oil eq*	34,1	23	29,9	33,5
Consommation en eau	*m^3*	5,4	3,6	4,8	4,8

Tableau 11. Scores de caractérisation intermédiaires de la production d'1 kg de protéines, en fonction de la méthode d'allocation utilisée.

La comparaison des différents scores d'impacts environnementaux permet de conclure que :

- La méthode d'allocation des impacts basée sur l'extension du système (en vert) met en avant des impacts environnementaux associés à la production de protéines inférieurs de 1 % à 6 % environ par rapport au scénario sans allocation pour la plupart des catégories d'impacts étudiées, à l'exception de l'eutrophisation marine et de l'utilisation des sols.
- L'allocation massique (en rouge) permet d'allouer en moyenne 33 % des impacts totaux à la production de protéines, sur l'ensemble des catégories étudiées.
- L'allocation économique (en bleu) permet quant à elle d'allouer 12 % des impacts totaux à la production de polysaccharides et de lipides .

L'allocation permet de redistribuer les impacts environnementaux du procédé, afin de ne pas allouer la totalité de ces impacts à la production d'un seul produit. Ainsi, les impacts du procédé ne sont pas réduits, mais les impacts associés à la production de protéines vont être modifiés en fonction de la méthode d'allocation retenue.

Si l'allocation massique permet d'obtenir les scores d'impacts environnementaux les plus faibles, il s'agit néanmoins de la méthode d'allocation la moins fiable. En effet, les impacts environnementaux sont uniquement redistribués en fonction des proportions relatives des masses des différentes fractions d'intérêt. Or, les impacts sur l'environnement ne sont pas nécessairement directement liés à la masse d'un produit. C'est ce qui différencie notamment les méthodologies de l'Analyse des Flux de Matière et l'Analyse du Cycle de Vie. La première se focalise sur la minimisation des flux afin d'améliorer la performance environnementale d'un procédé tandis que la seconde convertit les flux en impacts sur l'environnement.

L'allocation économique, bien que plus fiable que l'allocation massique repose sur des prix de matériaux issus de technologies émergentes. En effet, le fractionnement et la valorisation des micro-algues est une activité en plein essor d'un point de vue industriel, mais encore relativement récente. Les prix des matériaux obtenus par ce type de procédé sont donc susceptibles de fortement fluctuer au cours des années à venir, changeant ainsi potentiellement les résultats obtenus lors de l'évaluation environnementale du procédé par allocation économique.

Enfin, l'extension du système apparait comme la méthode d'allocation présentant le moins d'incertitudes, et ce bien qu'elle présente les scores d'impacts environnementaux les plus élevés parmi les différentes méthodes d'allocation. Néanmoins, il est à noter qu'une plus grande précision pourrait être obtenue en ce qui concerne l'extension du système en obtenant des données spécifiques sur la production isolée de polysaccharides et de lipides à partir de micro-algues.

Quoiqu'il en soit, l'allocation des impacts environnementaux est un verrou méthodologique majeur lors de l'évaluation de la performance environnementale de procédés multifonctionnels tels que les procédés de bioraffinerie. De nombreuses études mettent en avant cette limite lors de l'évaluation de procédés agricoles[20,25] ou de valorisation de la matière végétale[16]. Selon les études réalisées, la problématique de l'allocation est résolue différemment, et, bien que recommandée par les normes ISO 14040 et 14044, l'extension du système ne fait pas consensus à l'heure actuelle. Ainsi, l'extension du système est utilisée notamment parJeswani et al. (2015)[35] afin de substituer les impacts associés à la coproduction de propanol et de butanol lors de la production d' éthanol issu de différentes biomasses. Une comparaison avec l'allocation économique est réalisée. Si les conclusions quant au choix de la biomasse restent les mêmes, les scores environnementaux en sont néanmoins fortement modifiés. Mu et al. (2010)[36] ou Gerber et al. (2010, 1011)[37,38] ont également basés leurs travaux de recherche sur l'extension du système. En revanche, Wang et al (2013)[39] et Mayumi et al. (2010)[40] n'ont pas réalisé d'allocation, et ont attribué la totalité des impacts environnementaux à la production du produit considéré comme principal, et ce bien que des

coproduits sont générés. De façon similaire, Uihlein et al. (2009)[41] ont évité de réaliser une allocation entre les différents coproduits en modifiant l'unité fonctionnelle. L'unité fonctionnelle choisie est ainsi de traiter 1000 kg de paille entrant dans la bioraffinerie. Ainsi, l'unité fonctionnelle est axée sur les produits entrants et non pas sortants du procédé, et aucune allocation n'est réalisée. Modhal et al. (2015)[42] ont évalué la performance environnementale d'une bioraffinerie de bois, générant divers coproduits. L'approche par subdivision des processus a été utilisée la plupart du temps. Pour les procédés où cette approche n'est pas applicable, l'allocation énergétique a été privilégiée. Enfin, l'allocation économique a été mise en place lors des travaux de Pereira et al. (2015)[43], de Brentner et al. (2011)[44] ou encore de Luo et al. (2010)[45].

Il est donc indispensable de tester différentes méthodes d'allocations et d'avoir un regard critique sur les résultats obtenus. En règle générale, il convient de se baser sur la méthodologie d'extension du système lorsque cela est réalisable, tel que le recommandent les normes ISO 14040-44. Néanmoins, selon les cas étudiés et en fonction des informations disponibles (notamment en ce qui concerne les données économiques), il est important de considérer les différentes alternatives.

Des études complémentaires pourraient être réalisées afin d'optimiser le procédé de manière à valoriser au mieux les productions de polysaccharides ou de lipides. Il est important de tenir compte des deux autres sorties matière, et de réaliser des compromis afin de valoriser au mieux tous les composants de la biomasse végétale. En fonction des choix réalisés, les impacts associés au procédé en fonction de l'allocation choisie pourront être grandement modifiés. Toutefois, il semble cohérent de privilégier les protéines comme produit principal, dans la mesure où les rendements d'extraction les plus élevés sont atteints pour cette fraction d'intérêt et que le prix des protéines est supérieur à celui des lipides ou des polysaccharides.

Conclusions

Ce chapitre, centré sur l'étude d'un procédé de valorisation des protéines, lipides et polysaccharides issus de micro-algues, a permis de démontrer la faisabilité de la méthode d'éco-conception des procédés agro-industriels proposée dans ce manuscrit de thèse. Ces travaux de recherche se sont focalisés sur certains points spécifiques aux deux champs disciplinaires que sont le Génie des Procédés et l'Analyse du Cycle de Vie.

Tout d'abord, ce premier cas d'études met en évidence des travaux sur la modélisation et de la simulation de la biomasse végétale, composée de plusieurs fractions d'intérêts et donc hétérogène, au sein des simulateurs de procédés.

Ensuite, l'ensemble du procédé de fractionnement de micro-algues a pu être modélisé et simulé. Les modèles utilisés pour cela, bien que basés sur peu d'expérimentations et de données empiriques, permettent de déterminer l'influence d'un grand nombre de facteurs sur les performances techniques et environnementales du procédé. En effet, les bilans matière et énergie du procédé sont calculés en fonction des conditions opératoires appliquées au procédé. Ceci permet d'offrir de nombreux leviers d'action pour travailler sur l'éco-conception du procédé de fractionnement des micro-algues. En effet, les modèles prédictifs des bilans se limitent généralement à l'influence du temps ou de la température. Dans notre cas, 9 conditions opératoires peuvent être modulées dans l'optique d'améliorer les performances du procédé.

L'avantage de la simulation de procédés est qu'elle permet de tester un grand nombre de combinaisons et de jeux de conditions opératoires différents pour le procédé étudié. Ainsi, l'étude de l'influence des différentes conditions opératoires sur les rendements d'extraction en lipides, en protéines et en polysaccharides a été réalisée. Les conditions opératoires optimales visant à maximiser la production du produit principal (les protéines) ont notamment été identifiées. Toutefois, la simulation de procédés offre la possibilité d'identifier d'autres jeux de paramètres de fonctionnement, afin d'obtenir les quantités désirées de chacun des coproduits.

La simulation du procédé permet également de générer des inventaires du cycle de vie de façon automatique, en changeant uniquement les paramètres de fonctionnement du procédé. Ainsi, un grand nombre d'Analyses du Cycle de Vie peuvent être réalisées. La comparaison des différents scores d'impacts environnementaux donne l'opportunité d'identifier les conditions opératoires idéales du procédé. Dans notre cas, la réalisation d'une Analyse du Cycle de Vie comparative entre le scénario de base et le scénario optimisé a permis de démontrer l'apport de la méthode, à savoir permettre, pour la même unité fonctionnelle et donc le même service rendu par le procédé, une réduction de 16 % à 59 % des impacts du procédé sur l'environnement, selon les catégories.

Enfin, une étude de sensibilité quant à la problématique d'allocation des impacts environnementaux dans le cas des procédés multifonctionnels a été réalisée. Ces travaux ont permis de mettre en évidence le rôle crucial du choix de la méthode d'allocation dans le calcul des impacts environnementaux d'un procédé. En effet, d'une méthode d'allocation à une autre, des écarts de 40 % ont été observés pour les impacts sur l'environnement. Il en ressort que l'extension du système est la méthode à privilégier, en se basant si possible sur des données spécifiques.

Néanmoins, il apparait clairement que l'amélioration prioritaire à réaliser afin de continuer les travaux de recherche sur ce procédé est de développer et d'utiliser des modèles permettant de prédire avec plus de précision le comportement du procédé. Il est notamment possible d'utiliser des modèles semi-empiriques, basés sur la méthodologie des plans d'expériences. C'est notamment ce qui sera réalisé au sein des **chapitres IV et V**, sur deux autres cas d'études.

Références

1. Mata, T. M., Martins, A. A. & Caetano, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14,** 217–232 (2010).

2. Brennan, L. & Owende, P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14,** 557–577 (2010).

3. Günerken, E. *et al.* Cell disruption for microalgae biorefineries. *Biotechnol. Adv.* **33,** 243–260 (2015).

4. Bligh, E. G. & Dyer, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **37,** 911–917 (1959).

5. Pruvost, J., Van Vooren, G., Cogne, G. & Legrand, J. Investigation of biomass and lipids production with Neochloris oleoabundans in photobioreactor. *Bioresour. Technol.* **100,** 5988–5995 (2009).

6. Pruvost, J., Van Vooren, G., Le Gouic, B., Couzinet-Mossion, A. & Legrand, J. Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application. *Bioresour. Technol.* **102,** 150–158 (2011).

7. Safi, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P.-Y. & Vaca-Garcia, C. Morphology, composition, production, processing and applications of Chlorella vulgaris: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **35,** 265–278 (2014).

8. Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E. & Isambert, A. Commercial applications of microalgae. *J. Biosci. Bioeng.* **101,** 87–96 (2006).

9. Postma, P. R. *et al.* Mild disintegration of the green microalgae Chlorella vulgaris using bead milling. *Bioresour. Technol.* **184,** 297–304 (2015).

10. Brown, M. R. The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **145,** 79–99 (1991).

11. Bertoldi, F. C., Sant'Anna, E., da Costa Braga, M. V. & Oliveira, J. L. B. Lipids, fatty acids composition and carotenoids of Chlorella vulgaris cultivated in hydroponic wastewater. *Grasas Aceites* **57,** 270–274 (2006).

12. Volkman, J. K., Jeffrey, S. W., Nichols, P. D., Rogers, G. I. & Garland, C. D. Fatty acid and lipid composition of 10 species of microalgae used in mariculture. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **128,** 219–240 (1989).

13. Zhukova, N. V. & Aizdaicher, N. A. Fatty acid composition of 15 species of marine microalgae. *Phytochemistry* **39,** 351–356 (1995).

14. Safi, C. Microalgae biorefinery: proposition of a fractionation process. (École Doctorale Sciences de la Matière (Toulouse), 2013).

15. French-McCay, D. P. Oil spill impact modeling: Development and validation. *Environ. Toxicol. Chem.* **23,** 2441–2456

16. Morais, S., Martins, A. A. & Mata, T. M. Comparison of allocation approaches in soybean biodiesel life cycle assessment. *J. Energy Inst.* **83,** 48–55 (2010).

17. Jolliet, O., Saadé, M. & Crettaz, P. *Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan*. (PPUR Presses polytechniques, 2010).

18. ISO, I. 14040: Environmental management–life cycle assessment–principles and framework. (2006).

19. ISO, I. 14044: Environmental Management, Life Cycle Assessment, Requirements and Guidelines. (2006).

20. Cederberg, C. & Stadig, M. System expansion and allocation in life cycle assessment of milk and beef production. *Int. J. Life Cycle Assess.* **8,** 350–356 (2003).

21. Weidema, B. Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. *J. Ind. Ecol.* **4,** 11–33 (2000).

22. Weidema Bo. Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. *J. Ind. Ecol.* **4,** 11–33 (2008).

23. Schrijvers, D. L., Loubet, P. & Sonnemann, G. Developing a systematic framework for consistent allocation in LCA. *Int. J. Life Cycle Assess.* **21,** 976–993 (2016).

24. Huppes, G. & Schneider, F. Proceedings of the European workshop on allocation in life cycle assessment. (1994).

25. Nguyen, T. T. H. *et al.* Effects of type of ration and allocation methods on the environmental impacts of beef-production systems. *Livest. Sci.* **145,** 239–251 (2012).

26. Aoubid, S. & Gaubert, H. Evaluation économique des services rendus par les zones humides. *Collect. «Études Doc. Serv. Économie Éval. Intégr. Dév. Durable Commis. Général Au Dév. Durable* **23,** 1–52 (2010).

27. Karmaoui, A., Ifaadassan, I., Messouli, M. & Khebiza, M. Y. Monetarization of Ecosystem Services of Oasean Biome (Case Study: Provisioning Services of Middle Draa Valley Oases, Morocco).

28. Grunewald, K. & Bastian, O. *Ecosystem services-Concept, methods and case studies*. (Springer, 2015).

29. Bennion, E. P., Ginosar, D. M., Moses, J., Agblevor, F. & Quinn, J. C. Lifecycle assessment of microalgae to biofuel: Comparison of thermochemical processing pathways. *Appl. Energy* **154,** 1062–1071 (2015).

30. Pragya, N. & Pandey, K. K. Life cycle assessment of green diesel production from microalgae. *Renew. Energy* **86,** 623–632 (2016).

31. Stephenson, A. L. *et al.* Life-Cycle Assessment of Potential Algal Biodiesel Production in the United Kingdom: A Comparison of Raceways and Air-Lift Tubular Bioreactors. *Energy Fuels* **24,** 4062–4077 (2010).

32. Brenner, G. Algal Plant Proteins (MicroAlgae) : A Disruptive Opportunity Market Trends, Technologies, Key Success Factors. (2017).

33. Manganaro, J. L., Lawal, A. & Goodall, B. Techno-economics of microalgae production and conversion to refinery-ready oil with co-product credits. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **9,** 760–777 (2015).

34. Ruth, M. F. & Wooley, R. J. The cost of lignocellulosic sugar for commodity chemical production. in *4th Annual Green Chemistry & Engineering Conference* 109 (Citeseer, 2000).

35. Jeswani, H. K., Falano, T. & Azapagic, A. Life cycle environmental sustainability of lignocellulosic ethanol produced in integrated thermo-chemical biorefineries. *Biofuels Bioprod. Biorefining* (2015).

36. Mu, D., Seager, T., Rao, P. S. & Zhao, F. Comparative Life Cycle Assessment of Lignocellulosic Ethanol Production: Biochemical Versus Thermochemical Conversion. *Environ. Manage.* **46,** 565–578 (2010).

37. Gerber, L., Gassner, M. & Marechal, F. Environomic optimization of SNG production from lignocellulosic biomass using Life Cycle Assessment. in *Proceedings of the 23rd international conference on efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems* (2010).

38. Gerber, L., Gassner, M. & Maréchal, F. Systematic integration of LCA in process systems design: Application to combined fuel and electricity production from lignocellulosic biomass. *Comput. Chem. Eng.* **35,** 1265–1280 (2011).

39. Wang, B., Gebreslassie, B. H. & You, F. Sustainable design and synthesis of hydrocarbon biorefinery via gasification pathway: Integrated life cycle assessment and technoeconomic analysis with multiobjective superstructure optimization. *Comput. Chem. Eng.* **52,** 55–76 (2013).

40. Mayumi, Kikuchi & Hirao. Life cycle assessment of biomass–derived resin for sustainable chemical industry. (2010).

41. Uihlein, A. & Schebek, L. Environmental impacts of a lignocellulose feedstock biorefinery system: An assessment. *Biomass Bioenergy* **33,** 793–802 (2009).

42. Modahl, I. S., Brekke, A. & Valente, C. Environmental assessment of chemical products from a Norwegian biorefinery. *J. Clean. Prod.* **94,** 247–259 (2015).

43. Pereira, L. G., Chagas, M. F., Dias, M. O. S., Cavalett, O. & Bonomi, A. Life cycle assessment of butanol production in sugarcane biorefineries in Brazil. *J. Clean. Prod.* **96,** 557–568 (2015).

44. Brentner, L. B., Eckelman, M. J. & Zimmerman, J. B. Combinatorial Life Cycle Assessment to Inform Process Design of Industrial Production of Algal Biodiesel. *Environ. Sci. Technol.* **45,** 7060–7067 (2011).

45. Luo, L., van der Voet, E. & Huppes, G. Biorefining of lignocellulosic feedstock – Technical, economic and environmental considerations. *Bioresour. Technol.* **101,** 5023–5032 (2010).

CHAPITRE IV : PROCEDE DE VALORISATION DE PAILLE ET DE SON DE BLE

- Modélisation et simulation de la biomasse végétale et du procédé. Utilisation de modèles issus de plans d'expériences. Prédiction de données (bilans matière et énergie) pour l'Analyse du Cycle de Vie.

- Analyse du Cycle de Vie du procédé, basée sur les données issues de la simulation. Comparaison de différents scénarios et optimisation de la performance environnementale du procédé par identification des conditions opératoires optimales.

- Etude de sensibilité sur la contribution relative de l'amont agricole aux impacts environnementaux totaux du procédé.

- Etude détaillée de l'extrusion bi-vis. Mise en avant de l'apport des plans d'expériences à l'Analyse du Cycle de Vie. Identification des optimums technique, économique et environnemental de l'opération unitaire d'extrusion.

Sommaire

CHAPITRE IV : PROCEDE DE VALORISATION DE PAILLE ET DE SON DE BLE 153

Introduction ... **156**

I. Modélisation et simulation du procédé sous ProsimPlus® ... **157**

1. Constituants de la biomasse ... 157
2. Prétraitements : broyage et désamidonnation ... 159
3. Extrusion ... 161
4. Centrifugation ... 164
5. Ultrafiltration ... 165
6. Chromatographie à échange d'ions ... 166
7. Précipitation et recyclage par distillation de l'éthanol ... 167
8. Lyophilisation ... 169

II. ACV du procédé global par couplage avec la simulation de procédés ... **172**

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude ... 172
2. Inventaire du Cycle de Vie ... 173
3. Evaluation des impacts environnementaux ... 176
4. Interprétation des résultats ... 182

III. Environmental, technological and economic improvements of a wheat extrusion process by using experimental design ... **191**

Abstract ... 191

Graphical abstract ... 192

1. Introduction ... 192
2. Process description ... 193
3. Material and methods ... 194

3.1 Assessed system boundaries ... 194

3.2 Experimental design description ... 194

3.3 Technological assessment ... 196

3.4 Economic assessment ... 196

3.5 Environmental Life Cycle Assessment ... 197

4. Results ... 198

4.1 Technological optimum ... 198

4.2 Economic optimum ... 199

4.3 Environmental optimum ... 199

5. Optimums comparison and discussion ... 200
6. Conclusions ... 206

Conclusion ... **207**

Introduction

Le chapitre III a notamment permis de démontrer la faisabilité d'un couplage entre deux méthodologies complémentaires : la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie. De plus, des travaux ont été présentés sur la prise en compte du caractère hétérogène de la biomasse solide lors de sa modélisation basée sur l'approche par pseudo-composés et sur la simulation de procédés de bioraffinerie. Enfin, une analyse de sensibilité sur la problématique des procédés multifonctionnels en ACV a été réalisée.

Le chapitre IV se focalise quant à lui sur un procédé développé pour la valorisation de paille et de son de blé. Les travaux présentés ci-après permettent de mettre en évidence l'amélioration de la performance environnementale d'un procédé, en se basant tout d'abord sur une modélisation des différentes étapes selon une approche « boîte grise - boîte blanche », permettant de prédire les bilans matière et énergie du procédé en fonction des conditions opératoires appliquées aux différentes opérations unitaires qui le constituent. Ainsi, la simulation permet de générer des données d'inventaire pour l'Analyse du Cycle de Vie, et donc d'identifier ensuite les conditions opératoires permettant de minimiser les impacts du procédé sur l'environnement.

Ainsi, dans un premier temps, la modélisation de la biomasse végétale (blé) et des différentes étapes du procédé est détaillée, en développant de nouvelles opérations unitaires basées notamment sur la méthodologie des plans d'expériences et en les couplant à des opérations déjà existantes au sein du simulateur de procédés ProsimPlus®. En effet, les opérations unitaires relatives au traitement de la matière solide (et plus précisément les procédés de bioraffinerie) n'existent pas au sein des simulateurs de procédés actuels.

Puis, une évaluation environnementale du procédé, basée sur la méthodologie de l'Analyse du Cycle de Vie, est réalisée afin de déterminer la contribution des différentes étapes du procédé aux catégories d'impacts environnementaux analysées. Cette étape permet d'identifier les opérations unitaires les plus impactantes et les conditions opératoires associées, qu'il convient d'optimiser en priorité afin de minimiser les impacts environnementaux du procédé. De plus, une optimisation de la performance environnementale du procédé et une étude de sensibilité sur la contribution relative de l'amont agricole sont présentées.

Enfin, une analyse détaillée de l'étape d'extrusion bi-vis seule est réalisée afin de démontrer l'apport de la méthodologie des plans d'expériences pour l'Analyse du Cycle de Vie. A travers cet exemple, des optimisations technologiques, économiques et environnementales de l'extrusion de paille et de son de blé sont réalisées et comparées, permettant de mettre en évidence les différentes potentialités d'amélioration d'un procédé, mais également la présence d'objectifs antagonistes.

I. Modélisation et simulation du procédé sous ProsimPlus®

Au cours de cette partie, la modélisation, au sein du logiciel ProsimPlus®, des différents constituants de la matière végétale est présentée. Pour cela, l'approche par pseudo-composés est utilisée, comme présentée dans le chapitre précédent. De plus, certaines caractéristiques et propriétés des constituants générés ont été modifiées afin de mieux représenter le comportement réel de ces constituants lors d'opérations de transformation.

Cette partie détaille également la modélisation de chacune des opérations unitaires du procédé de valorisation des résidus de culture du blé que sont la paille et le son, présenté au **chapitre II, section V.2**. Actuellement, les simulateurs de procédés ne proposent pas de modèles d'opérations unitaires permettant de représenter les procédés de transformation de la matière végétale. Il est donc nécessaire de les développer soi-même, en se basant sur des modèles (semi-empiriques, issus de l'expérimentation ou de la littérature).

Les différentes opérations unitaires sont modélisées séparément, une à une, à l'aide des différents modules de ProsimPlus®. Ainsi, certaines opérations unitaires sont modélisées à partir de modules déjà existants, tandis que d'autres seront générés à partir de modules utilisateur permettant notamment de détailler des équations et des paramètres pour le calcul de bilans.

Ainsi, les étapes d'extrusion et d'ultrafiltration sont modélisées à l'aide de données expérimentales par la méthodologie des plans d'expériences[1]. Cette modélisation permet de faire varier certaines conditions opératoires de ces étapes afin d'obtenir le rendement souhaité en hémicelluloses. Il s'agit donc d'une modélisation suivant l'approche « boîte grise ».

La précipitation est modélisée à partir de modules déjà existants au sein du simulateur de procédés ProsimPlus®. Cette opération unitaire est représentée par des mélangeurs pour permettre la précipitation successive à l'acide acétique et à l'éthanol. De plus, un recyclage de l'éthanol par distillation est également modélisé.

Les autres étapes du procédé sont décrites par des relations simples permettant de calculer les flux de matière et d'énergie en sortie en fonction des entrées, mais sans variation possible des conditions opératoires appliquées à ces opérations unitaires.

L'objectif de cette partie est donc de détailler les différentes étapes clés relatives à la simulation du fonctionnement d'un procédé de bioraffinerie, notamment par la combinaison d'opérations unitaires développées selon une approche « boîte grise » et d'opérations unitaires existantes basées sur une approche « boîte blanche ».

La simulation du procédé a ensuite pour but de réaliser de la génération de données (notamment des bilans matière et énergie détaillés), pour chaque étape du procédé, et ainsi pouvoir réaliser l'Analyse du Cycle de Vie du procédé en question.

1. Constituants de la biomasse

La première étape consiste à générer les constituants de la biomasse végétale non présents dans la base de constituants de ProsimPlus®. En effet, ce simulateur de procédés ne permet pas de travailler sur le traitement du solide. Ainsi, les constituants de la matière végétale ne sont pas

présents et doivent être générés. Pour l'étude du procédé de valorisation de paille et de son de blé, les composants générés sont :

- Hémicelluloses
- Cellulose
- Lignine
- Protéines
- Xylose (un des sucres constitutifs des hémicelluloses)
- Glucose (sucre constitutif de la cellulose)

En plus de ces composants qui ont été générés, des composants déjà existants sont également utilisés :

- Eau
- Hydroxyde de sodium
- Acide acétique
- Ethanol
- Chlorure de sodium

Les constituants de la biomasse végétale, à l'exception des protéines, ont été modélisés à partir d'un constituant existant au sein de la base de données des corps purs de ProsimPlus® : le dextrose. Certaines propriétés et caractéristiques ont été modifiées afin de générer des constituants les plus réalistes possibles. Les protéines ont été modélisées à partir de l'acide glutamique, acide aminé principal du blé. Le tableau 1 dresse un comparatif des différents constituants générés.

Les modèles prédictifs permettant de déterminer les flux de sorties des différentes opérations unitaires étant semi-empiriques, le choix du modèle thermodynamique n'intervient pas dans le calcul des bilans des constituants de la biomasse végétale. Néanmoins, un modèle thermodynamique est nécessaire afin de simuler le fonctionnement du recyclage de l'éthanol à la suite de la précipitation. Le modèle thermodynamique utilisé pour l'ensemble du procédé est basé sur une approche par coefficients d'activité. Le choix s'est porté sur le modèle UNIFAC modifié Dortmund[2,3] car des modèles idéaux ne permettent pas de modéliser l'azéotrope qui se forme entre l'eau et l'éthanol lors de la distillation pour le recyclage de l'éthanol.

	Glucose	Cellulose	Hémicelluloses	Lignine	Xylose	Protéines
Formule chimique	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{10}O_5$	$C_5H_8O_4$	$C_9H_{10}O_2$	$C_5H_{10}O_5$	$C_5H_9NO_4$
Masse molaire (g/mol)	180,156	162,143	132,117	122,493	150,132	147,129
Enthalpie de formation gaz parfait à 25°C (kcal/mol)	-260,277	-233,356	-182,222	-17,912	-248,571	-202,533
Chaleur spécifique liquide	/	modification des coefficients	modification des coefficients	modification des coefficients	modification des coefficients	modification des coefficients
Température critique (K)	755	755	755	755	890	782
Pression critique (atm)	47,6	47,6	47,6	47,6	64,9	41,3
Volume critique (cm^3/mol)	414	414	414	414	343	420
Facteur acentrique	2,3867	2,3867	2,3867	2,3867	2,3042	1,18346
Remarques	Modélisé comme le Dextrose	Modélisé à partir du dextrose Modification: masse molaire, chaleur de formation gaz parfait, volume molaire liquide, capacité calorifique liquide	Modélisé à partir du dextrose Modification: masse molaire, chaleur de formation gaz parfait, volume molaire liquide, capacité calorifique liquide	Modélisé à partir du dextrose Modification: masse molaire, volume molaire liquide, capacité calorifique liquide	Modélisé à partir du dextrose Modification: masse molaire, température critique, pression critique, volume critique, facteur acentrique, chaleur de formation gaz parfait, volume molaire liquide, capacité calorifique liquide	Protéine de blé pour le son et la paille. Copie de l'acide glutamique, acide aminé principal du blé.

Tableau 1. Comparaison des principales propriétés des constituants créés à partir du dextrose.

2. Prétraitements : broyage et désamidonnation

- Broyage

La figure 1 représente l'étape de broyage. Cette étape du procédé ne fait pas intervenir de transformation de la composition de la matière.

Les bilans matière totaux et partiels sont résumés en une équation : $Q_{entrée} = Q_{sortie}$

La quantité d'énergie utilisée par le broyage est calculée par : $E = (Q_{entrée} \times \frac{P}{C_b}) \times t_{UF}$

Avec : $Q_{entrée}$ le flux de matière en entrée (kg/h), P la puissance du moteur de broyage (15 kW) et C_b la capacité de broyage (40 kg/h). Commun à toutes les opérations unitaires du procédé, t_{UF} est le temps (h) nécessaire pour atteindre l'unité fonctionnelle définie pour l'Analyse du Cycle de Vie.

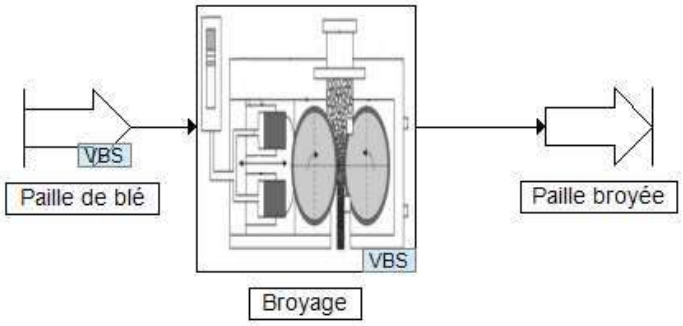


Figure 1. Représentation de l'opération de broyage.

- Désamidonnation

La figure 2 représente l'étape de désamidonnation du son de blé. Cette étape du procédé ne fait pas intervenir de transformation de la matière. En effet, seul l'amidon est retiré du son. Cependant, l'amidon n'a pas été modélisé comme constituant. Cette transformation n'intervient donc pas dans les bilans. Seule la quantité d'énergie requise pour la désamidonnation intervient donc dans la modélisation de cette étape.

Les bilans matière totaux et partiels sont résumés en une équation : $Q_{entrée} = Q_{sortie}$

La quantité d'énergie liée à la désamidonnation du son est calculée par : $E = P_{totale} \times t_{UF}$

Avec :

$$P_{totale} = P_{chauf} + P_{agitation} + P_{essorage} + P_{séchag}$$

$$P_{chauffe} = P_{chaud\ ère} \times \frac{t_{chauf}}{t_{total}}$$

$$P_{agitation} = P_{agitateur} \times \frac{t_{agitation}}{t_{total}}$$

$$P_{essorage} = Q_{entrée} \times \frac{P_{essorage}}{Cap_{essorage}}$$

$$P_{séchage} = t_{séchage} \times \frac{P_{séchage}}{t_{total}}$$

Avec: $P_{chaudière}$, $P_{agitateur}$, $P_{essorage}$, $P_{séchage}$ les puissances de la chaudière, de l'agitateur, de l'essorage et du séchage (kW), $t_{chauffe}$, $t_{agitation}$, $t_{séchage}$ les temps des différentes étapes (0,75 h, 1,5 h et 12 h respectivement), t_{total} le temps de la désamidonnation (14,25 h), $Q_{entrée}$ le flux de matière en entrée (kg/h), $Cap_{essorage}$ la capacité de l'essorage (25 kg/h).

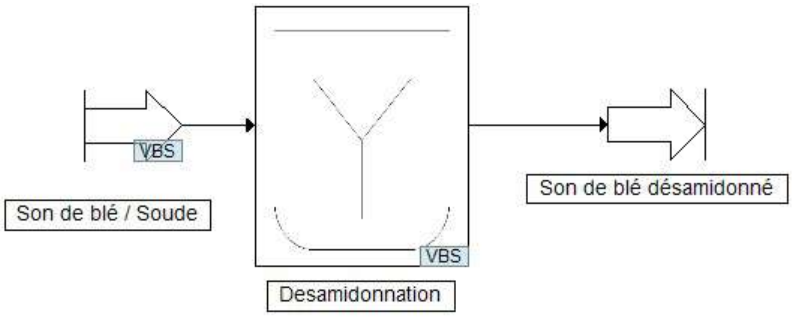


Figure 2. Représentation de l'opération de désamidonnation.

3. Extrusion

L'étape d'extrusion conjointe de paille et de son de blé est constituée de trois entrées : la paille de blé broyée, l'eau de lavage et le son de blé désamidonné mélangé à de la soude. De plus, deux produits sont issus de l'extrusion : l'extrait, qui est ensuite considéré comme le produit principal, contenant les hémicelluloses et qui est purifié, et le raffinat, comprenant les autres fractions de la biomasse végétale. Cette opération unitaire est représentée par la figure 3.

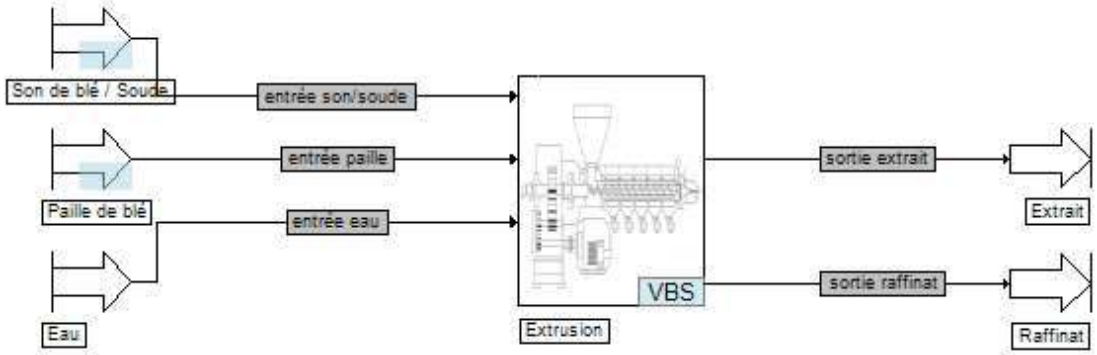


Figure 3. Représentation de l'opération d'extrusion.

L'extrusion de paille et de son de blé a fait l'objet de plusieurs études[4–7], qui ont permis de modéliser le fonctionnement du procédé à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences.

La modélisation de l'extrusion permet d'obtenir différentes réponses, tels que les débits totaux en sortie (débits d'extrait et de raffinat), mais également des informations sur des débits partiels (débit d'hémicelluloses dans l'extrait, dans le raffinat, etc). De plus, ces réponses sont calculées en fonction de quatre variables qui sont des conditions opératoires qu'il est possible de faire varier :

- Rapport son/soude *(X_1)*
- Ratio paille/son *(X_2)*
- Débit d'eau de lavage (kg/h) *(X_3)*
- Vitesse de rotation des vis (rpm) *(X_4)*

A l'aide des coefficients obtenus, il est donc possible de réaliser certains calculs préliminaires à partir des différentes équations du plan d'expériences :

Pour l'eau :

$Q_{extrait}$ = équation PEX 1

$Q_{raffinat}$ = équation PEX 2

$Q_{extrait\ MS}$ = équation PEX 3

$Q_{raffinat\ MS}$ = équation PEX 4

$Q_{extrait}$ - $Q_{extrait\ MS}$ = $Q_{eau}^{extrait}$

$Q_{raffinat}$ – $Q_{raffinat\ MS}$ = $Q_{eau}^{raffinat}$

$$Taux_{eau}^{extrait} = \frac{Q_{eau}^{extrait}}{Q_{eau}^{extrait} + Q_{eau}^{raffinat}}$$

$Taux_{eau}^{raffinat}$ = 1- $Taux_{eau}^{extrait}$

(MS : matière sèche)

Pour les hémicelluloses :

$\%_{hémicelluloses}^{extrait}$ = équation PEX 5

$\%_{hémicelluloses}^{raffinat}$ = équation PEX 6

$$Taux_{hémicelluloses}^{extrait} = \frac{\%_{hémicelluloses}^{extrait}}{\%_{hémicelluloses}^{extrait} + \%_{hémicelluloses}^{raffinat}}$$

$Taux_{hémicelluloses}^{raffinat}$ = 1- $Taux_{hémicelluloses}^{extrait}$

Pour les lignines :

$\%_{lignines}^{extrait}$ = équation PEX 7

$\%_{lignines}^{raffinat}$ = équation PEX 8

$$Taux_{lignines}^{extrait} = \frac{\%_{lignines}^{extrait}}{\%_{lignines}^{extrait} + \%_{lignines}^{raffinat}}$$

$Taux_{lignines}^{raffinat}$ = 1- $Taux_{lignines}^{extrait}$

Pour les protéines :

$\%_{protéines}^{extrait}$ = équation PEX 9

Les différentes équations utilisées issues du plan d'expériences (équation PEX 1 à 9) sont détaillées en annexe.

Une fois ces différents calculs préliminaires réalisés à l'aide des équations issues du plan d'expériences, il est possible de réaliser des bilans sur les deux sorties du procédé.

Bilans sur la sortie Extrait :

$$Q_{hémicelluloses}^{extrait} = (Q_{hémicelluloses}^{son/soude} + Q_{hémicelluloses}^{paille}) \times Tx_{hémicelluloses}^{extrait}$$

$Q_{cellulose}^{extrait} = 0$

$Q_{lignines}^{extrait} = (Q_{lignines}^{son/soude} + Q_{lignines}^{paille}) \times Taux_{lignines}^{extrait}$

$Q_{protéines}^{extrait} = (Q_{protéines}^{son/soude} + Q_{protéines}^{paille}) \times \%_{protéines}^{extrait}$

$Q_{eau}^{extrait} = (Q_{eau}^{son/soude} + Q_{eau}^{paille} + Q_{eau}) \times Taux_{eau}^{extrait}$

$Q_{soude}^{extrait} = Q_{soude}^{son/soude}$

$$Q_{extrait} = Q_{hémicelluloses}^{extrait} + Q_{cellulose}^{extrait} + Q_{lignines}^{extrait} + Q_{protéines}^{extrait} + Q_{eau}^{extrait} + Q_{soude}^{extrait}$$

Bilans sur la sortie Raffinat :

$Q_{hémicelluloses}^{raffinat} = (Q_{hémicelluloses}^{son/soude} + Q_{hémicelluloses}^{paille}) \times Taux_{hémicelluloses}^{raffinat}$

$Q_{cellulose}^{raffinat} = Q_{cellulose}^{son/soude} + Q_{cellulose}^{paille}$

$Q_{lignines}^{raffinat} = (Q_{lignines}^{son/soude} + Q_{lignines}^{paille}) \times Taux_{lignines}^{raffinat}$

$Q_{protéines}^{raffinat} = (Q_{protéines}^{son/soude} + Q_{protéines}^{paille}) \times (1 - \%_{protéines}^{extrait})$

$Q_{eau}^{raffinat} = (Q_{eau}^{son/soude} + Q_{eau}^{paille} + Q_{eau}) \times Taux_{eau}^{raffinat}$

$Q_{soude}^{raffinat} = 0$

$$Q_{raffinat} = Q_{hémicelluloses}^{raffinat} + Q_{cellulose}^{raffinat} + Q_{lignines}^{raffinat} + Q_{protéines}^{raffinat} + Q_{eau}^{raffinat} + Q_{soude}^{raffinat}$$

La consommation énergétique de l'extrudeur est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$E_{totale} = E_{moteur} + E_{trémie} + E_{pompe\ eau} + E_{pompe\ son} + E_{fourreau} + E_{ventilation}$$

Avec :

$$E_{moteur} = (P_{moteur} \times \frac{X_4}{V_{max}}) / Q_{hémicelluloses}^{extrait}$$

P_{moteur} la puissance maximale du moteur (44 kW), V_{max} la vitesse maximale de rotation des vis (600 rpm) et X_4 la vitesse de rotation des vis définie par l'opérateur.

$$E_{trémie} = (\frac{\frac{P_{trémie} \times Q_{paille} - 0{,}63}{0{,}2}}{V_{max\,trémie}}) / Q_{hémicelluloses}^{extrait}$$

$P_{trémie}$ la puissance maximale de la trémie (0,75 kW), $V_{max\ trémie}$ la vitesse maximale des vis de la trémie (227 rpm) et avec l'équation d'étalonnage de la trémie : Q_{paille}= *0,2 x* $V_{vis\ trémie}$ *+ 0,63.*

$$E_{pompe\ eau} = P_{pompe\ eau} \times \frac{Q_{eau}}{\%_{\max utilisation}} / \mathrm{Q}^{\mathrm{extrait}}_{\mathrm{hémicelluloses}}$$

$P_{pompe\ eau}$ la puissance maximale de la pompe (0,45 kW), $\%_{max\ utilisation}$ le pourcentage maximal d'utilisation de la pompe (100 %).

$$E_{pompe\ son} = \left(\frac{\frac{P_{pompe\ son} \times Q_{son} - 1{,}865}{1{,}848}}{F_{\max pompe}}\right) / \mathrm{Q}^{\mathrm{extrait}}_{\mathrm{hémicelluloses}}$$

$P_{pompe\ son}$ la puissance maximale de la pompe (3 kW), $F_{max\ pompe}$ la fréquence maximale de la pompe (50 Hz) et avec l'équation d'étalonnage de la pompe : Q_{son}= *1,848 x* F_{pompe} *+ 1,865*.

$$E_{fourreau} = N_{fourreaux} \times P_{\max 1\ fourreau} \times \frac{T_{entrée}}{T_{max}} / \mathrm{Q}^{\mathrm{extrait}}_{\mathrm{hémicelluloses}}$$

$N_{fourreaux}$ le nombre de fourreaux (4), $P_{max\ 1\ fourreau}$ la puissance maximale d'un fourreau (5 kW), $T_{entrée}$ la température du courant en entrée d'extrusion (50 °C) et T_{max} la température maximale des fourreaux (300 °C).

$$E_{ventilation} = P_{ventilation} / \mathrm{Q}^{\mathrm{extrait}}_{\mathrm{hémicelluloses}}$$

$P_{ventilation}$ la puissance maximale de ventilation (0,6 kW).

Des informations supplémentaires sur le plan d'expériences sont données dans le **chapitre IV, section III – 3.2**.

4. Centrifugation

La figure 4 représente l'étape de centrifugation de l'extrait issu de l'extrusion. Cette étape du procédé ne fait pas intervenir de transformation de la matière. Elle consiste en une séparation entre l'extrait liquide et les matières solides en suspension (le gâteau de filtration). Cette opération unitaire considère que le gâteau de filtration est constitué de 10 % de la matière totale de l'extrait. Les 90% représentent l'extrait centrifugé.

Les bilans matière partiels sont résumés en deux équations :

$$Q_{extrait\ centrifugé} = 0{,}9 \times Q_{entrée}$$

$$Q_{gâteau\ de\ filtration} = 0{,}1 \times Q_{entrée}$$

La quantité d'énergie liée à la centrifugation est calculée par : $E = P \times t_{UF}$

Avec $P = P_{centrifugation} \times \frac{Q_{entrée}}{Cap_{centrifugeuse}}$

Avec : $P_{centrifugation}$ la puissance de la centrifugeuse (3 kW) ; $Q_{entrée}$ le flux de matière en entrée (kg/h) et $Cap_{centrifugeuse}$ la capacité maximale de la centrifugeuse (200 kg/h).

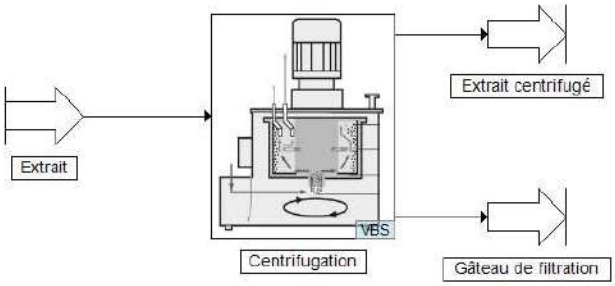


Figure 4. Représentation de l'opération de centrifugation.

5. Ultrafiltration

L'étape d'ultrafiltration permet la séparation des différentes macromolécules présentes dans l'extrait centrifugé. Les hémicelluloses sont récupérées dans le rétentat, qui est ensuite purifié par les étapes suivantes du procédé. Le perméat est considéré comme un effluent. Cette opération unitaire est représentée par la figure 5.

Cette opération unitaire a également été modélisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. Bien que générant peu d'impacts sur l'environnement, cette étape est importante car elle conditionne la précipitation qui suit, et qui génère des impacts environnementaux prépondérants. Ainsi, l'optimisation de l'ultrafiltration, notamment en minimisant la quantité de rétentat pourrait permettre une diminution des impacts liés à la précipitation.

La modélisation de l'ultrafiltration permet d'obtenir différentes réponses, tels que les débits totaux en sortie (débits de rétentat et de perméat), mais également des informations sur des débits partiels. De plus, ces réponses sont calculées en fonction de quatre conditions opératoires qu'il est possible de faire varier :

- Débit de recirculation : Q_c (kg/h)
- Pression transmembranaire : PTM (bars)
- Nombre d'étages : n
- Facteur de concentration de chaque étage : FCV

Plusieurs données sont alors calculées :

- La vitesse tangentielle (en $m.s^{-1}$): $V= \frac{Qc}{(1000*3600*3.93E-0\ )}$ qui est alors utilisée pour la première variable du plan d'expériences : $X_1= \frac{(V-0.85)}{0.45}$
- La pression : $X_2 = PTM - 1,8$ qui est la seconde variable du plan d'expériences.

A l'aide de ces deux variables et des coefficients obtenus par le plan d'expériences, il est possible de calculer la densité de flux de perméat (J) (en $kg.h^{-1}.m^{-2}$):

$$J=11,8385 + X_1 \times 0,4338 + X_2 \times 5,6798 + X_1^2 \times (-0,5113) + X_2^2 \times (-0,5830) + X_1 * X_2 \times 0,3987$$

Et les taux de rétention (TR) du xylose, des lignines acido-solubles (ASL) et acido-insolubles (AIL) et du glucose :

TR_{Xylose} (%) = 87,65 + X_1 x (-0,19) + X_2 x 1,86 + X_1^2 x (-0,35) + X_2^2 x (-1,67) + X_1 x X_2 x 0,74

TR_{ASL} (%) = 56,36 + X_1 x 1,71 + X_2 x 5,48 + X_1^2 x (-2,33) + X_2^2 x (-6,73) + X_1 x X_2 x 0,26

TR_{AIL} (%) = 86,18 + X_1 x 0,60 + X_2 x 1,41 + X_1^2 x 0,93 + X_2^2 x 1,41 + X_1 x X_2 x 0,25

$TR_{Glucose}$ (%) = 74,7 + X_1 x 2,44 + X_2 x 10,45 +X_1^2 x (-3,01) + X_2^2 x 8,89 +X_1 x X_2 x 8,5

Il est ensuite possible de déterminer les flux de rétentat et de perméat :

Flux de rétentat : $Q_r = \frac{Qentrée}{FCV}$ avec $Q_{entrée}$ le débit en entrée de l'ultrafiltration (kg/h)

Flux de perméat : $Q_p = Q_{entrée} - Q_r$

La surface membranaire est également calculée pour la prise en compte de la fabrication des modules d'ultrafiltration lors de la réalisation de l'Analyse du Cycle de Vie : S = $\frac{Qp}{J}$.

Enfin, la concentration massique de chaque espèce dans le perméat est calculée :

$C_i^{perméat} = (1-TR_i) \times C_i^{entrée}$

Avec $C_i^{entrée}$ la concentration de chaque espèce i dans le débit d'entrée.

La concentration de chaque espèce dans le rétentat est calculée : $C_i^{rétentat} = C_i^{entrée} - C_i^{perméat}$

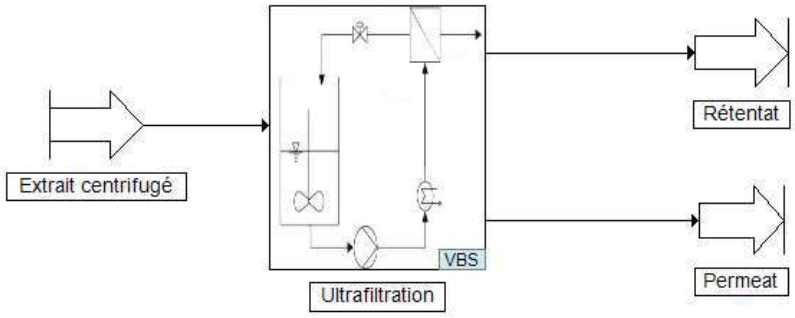


Figure 5. Représentation de l'opération d'ultrafiltration.

Le rétentat est défini comme l'entrée de l'étape suivante. Les calculs sont réitérés pour obtenir le nombre d'étages souhaité. Une fois le nombre d'étages atteint, le rétentat est introduit dans l'opération unitaire suivante, la chromatographie échangeuse d'ions, tandis que le perméat est considéré comme un effluent aqueux qui sera traité.

6. Chromatographie à échange d'ions

La figure 6 représente l'étape de chromatographie échangeuse d'ions. Cette étape permet la purification du rétentat en sortie d'ultrafiltration. Cette étape du procédé ne fait pas intervenir de

transformation de la matière. Elle consiste en une purification du rétentat à laquelle de légères pertes sont associées (2,6 %).

Les bilans matière partiels sont résumés en deux équations :

$$Q_{rétentat\ purifié} = 0{,}974 \times Q_{rétentat}$$

$$Q_{perte} = 0{,}026 \times Q_{rétentat}$$

Le courant de rinçage, composé d'eau, de chlorure de sodium et d'hydroxyde de sodium ne varie pas selon les conditions du procédé.

Ainsi, $Q_{rinçage} = Q_{régénération}$

La quantité d'énergie liée à la chromatographie est calculée par : $E = P \times t_{UF}$

Avec $P = E_{chromatographi} \times \frac{Q_{rétentat}}{Cap_{chromatographi}}$

Avec : $E_{chromatographie}$ l'énergie requise par la chromatographie pour la capacité maximale (272 Wh), $Cap_{chromatographie}$ la capacité de l'étage (0,74 kg), $Q_{rétentat}$ le flux de rétentat en entrée de la chromatographie (kg/h).

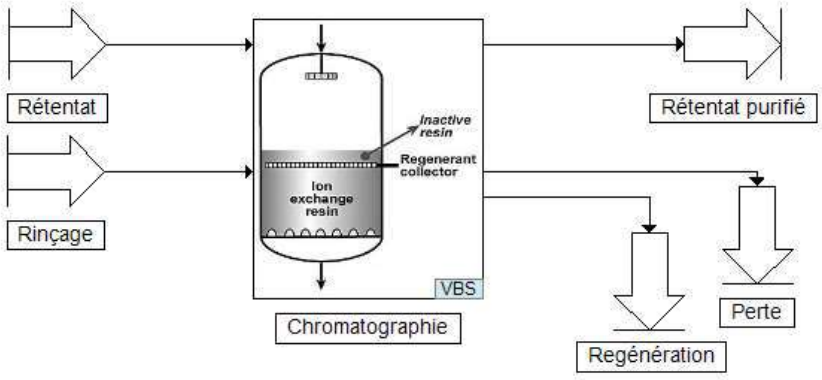


Figure 6. Représentation de l'opération de chromatographie.

7. Précipitation et recyclage par distillation de l'éthanol

La précipitation des hémicelluloses est réalisée par ajout d'acide acétique et d'éthanol. Cette opération est réalisée à l'aide de deux mélangeurs de courants successifs. Les quantités d'acide acétique et d'éthanol ajoutées sont calculées en fonction du courant entrant (le rétentat purifié).

Il s'agit de rapports massiques. Ainsi, on obtient :

$$Q_{acide\ acétique} = 0{,}04 \times Q_{rétentat\ purifié}$$

$$Q_{éthano} = 3 \times Q_{rétentat\ purifié}$$

Les bilans matière diffèrent pour l'eau et pour les autres constituants. Ils sont régis par les équations suivantes :

$$Q_{sortie\ (constituants)} = 0{,}51 \times Q_{entrée\ (constituants)}$$

$$Q_{déchets\ (constituants)} = 0{,}49 \times Q_{entrée\ (constituants)}$$

$$Q_{sortie\ (eau)} = 0{,}25 \times Q_{entrée\ (eau)}$$

$$Q_{déchets\ (eau)} = 0{,}75 \times Q_{entrée\ (eau)}$$

La précipitation en elle-même est donc modélisée à l'aide d'appareils déjà existants au sein de ProsimPlus®. Les débits d'acide acétique et d'éthanol sont ajustés, à l'aide de modules de mesure et de gestion des contraintes. Suite aux études environnementales de ce procédé réalisées lors des travaux de thèse de Leslie Jacquemin[8], un recyclage de l'éthanol utilisé pour la précipitation est mis en place. En effet, des Analyses du Cycle de Vie du procédé sans recyclage de l'éthanol mettaient en évidence la prépondérance de l'utilisation d'éthanol sur les impacts totaux du procédé.

Le recyclage de l'éthanol est réalisé après séparation dans une colonne à distiller. L'éthanol est recyclé à 95 %. Les impacts liés à l'utilisation de la colonne à distiller (énergie) et à l'éthanol d'appoint sont pris en compte.

La figure 7 représente l'étape de précipitation ainsi que le recyclage de l'éthanol.

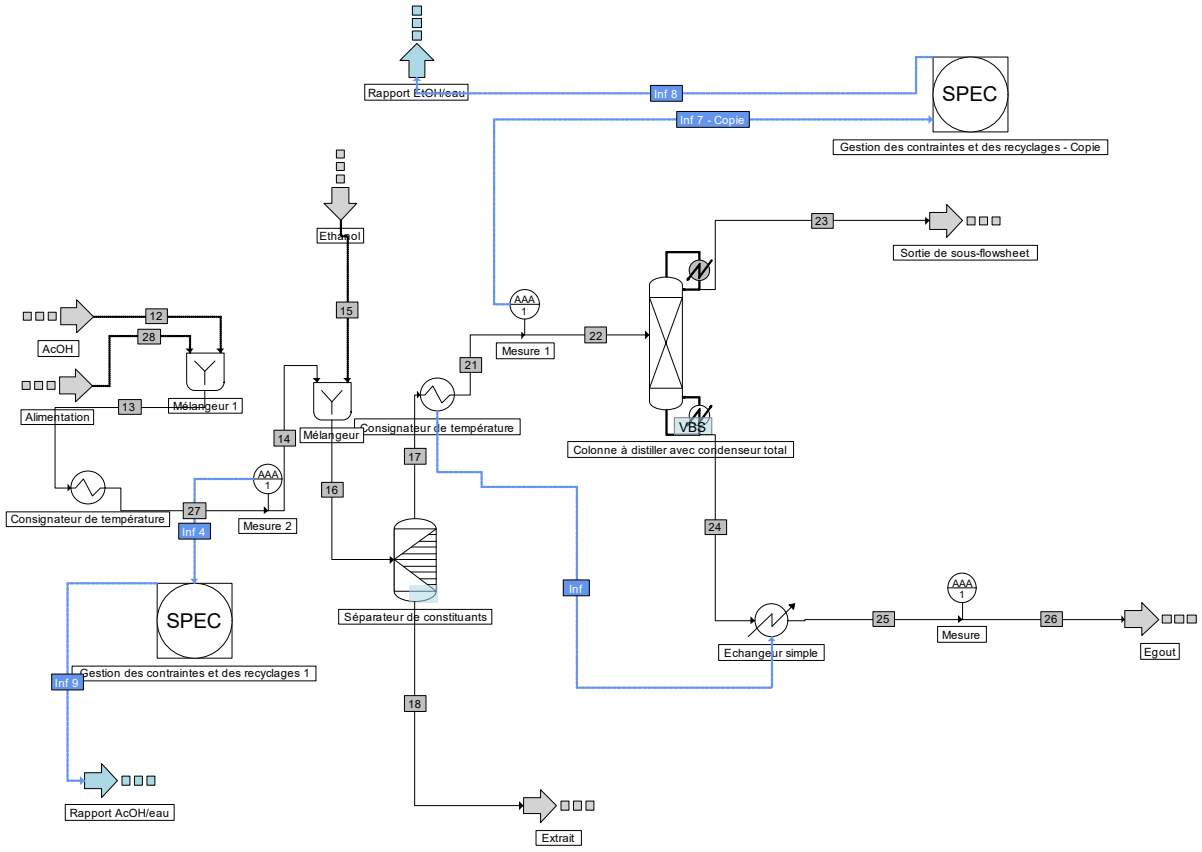


Figure 7. Représentation de l'opération de recyclage de l'éthanol.

8. Lyophilisation

La lyophilisation n'est pas modélisée en détail car il n'existe pas de conditions opératoires à faire varier pour cette étape du procédé. Ces impacts environnementaux sont donc calculés par un rapport entre la quantité d'extrait à sécher et la consommation énergétique correspondante. La figure 8 représente l'opération de lyophilisation. Cette étape du procédé ne fait pas intervenir de transformation de la matière mais engendre de légères pertes (6 %). Les bilans matière partiels sont résumés selon les équations suivantes :

$$Q_{sortie} = 0{,}94 \times Q_{entrée}$$

$$Q_{pertes} = 0{,}06 \times Q_{entrée}$$

La quantité d'énergie liée à la lyophilisation est calculée par : $E = E_m \times m_{UF}$

Avec $E_m = P_{lyophilisatio} \times \frac{t_{lyophilisation}}{Cap_{lyophilisatio}}$

Avec : $Cap_{lyophilisation}$ la capacité maximale d'une séquence de lyophilisation (10 kg), $t_{lyophilisation}$ le temps d'une séquence de lyophilisation (48 h), $P_{lyophilisation}$ la puissance du lyophilisateur (8,6 kW) et m_{UF} la masse d'extrait (kg) en entrée du lyophilisateur nécessaire à la production de l'unité fonctionnelle définie pour l'ACV.

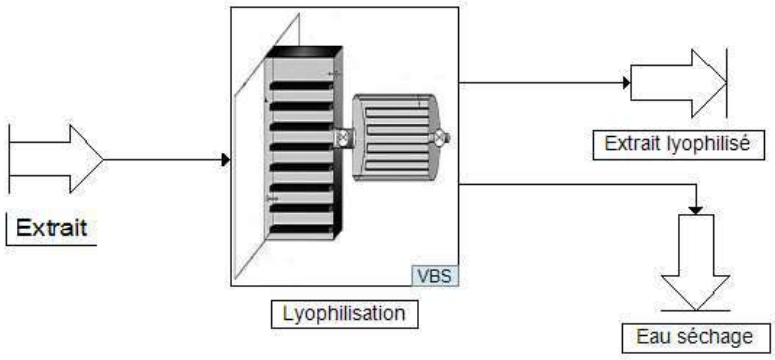


Figure 8. Représentation de l'opération de lyophilisation.

Les différentes opérations unitaires ont ensuite été rassemblées et inter-connectées. On obtient alors le schéma de procédé représenté sur la figure 9.

Enfin, il convient de présenter les différentes limites inhérentes à la modélisation et la simulation des procédés de bioraffinerie. Tout d'abord, la problématique de l'incertitude des données relatives à la consommation énergétique lors du changement d'échelle (passage d'une échelle pilote semi-industrielle à une échelle industrielle) n'est pas résolue en utilisant des plans d'expériences. Cependant, le couplage avec des opérations unitaires déjà existantes permet de résoudre partiellement cette problématique.

Il est également important de connaitre les différents domaines de validité des modèles utilisés, afin de ne pas tester des conditions opératoires hors champ. En effet, ceci peut conduire à la génération de flux de matière et d'énergie erronés et non représentatifs d'une réalité physique.

De plus, les modèles utilisés ont été développés à partir d'expérimentations réalisées pour une biomasse en particulier (la paille et le son de blé pour ce cas d'études). Ainsi, les modèles utilisés pour représenter le fonctionnement des différentes opérations unitaires ne sont pas universels, et ne peuvent être généralement utilisés que pour la biomasse considérée lors du développement du modèle. Certaines étapes, telles que l'ultrafiltration, permettent de traiter des extraits essentiellement liquides, contenant un ou des constituants d'intérêt de la matière végétale (cellulose, hémicelluloses, etc.). Ainsi, le comportement de ces opérations pourrait être similaire quelle que soit la biomasse originelle. Ce n'est cependant pas le cas pour les opérations de prétraitements et de transformation de la biomasse à l'état solide. Ces étapes, généralement réalisées en début de procédé, sont directement confrontées à l'hétérogénéité de la matière végétale. Le fonctionnement de ces opérations unitaires diffèrera donc fortement en fonction de la biomasse traitée.

L'amélioration progressive de la connaissance des opérations utilisées puis le développement de modèles représentatifs permettraient de s'affranchir de ces limites, en se basant sur une compréhension des phénomènes en présence lors des étapes de traitement de la biomasse solide et non plus sur une représentation de données empiriques.

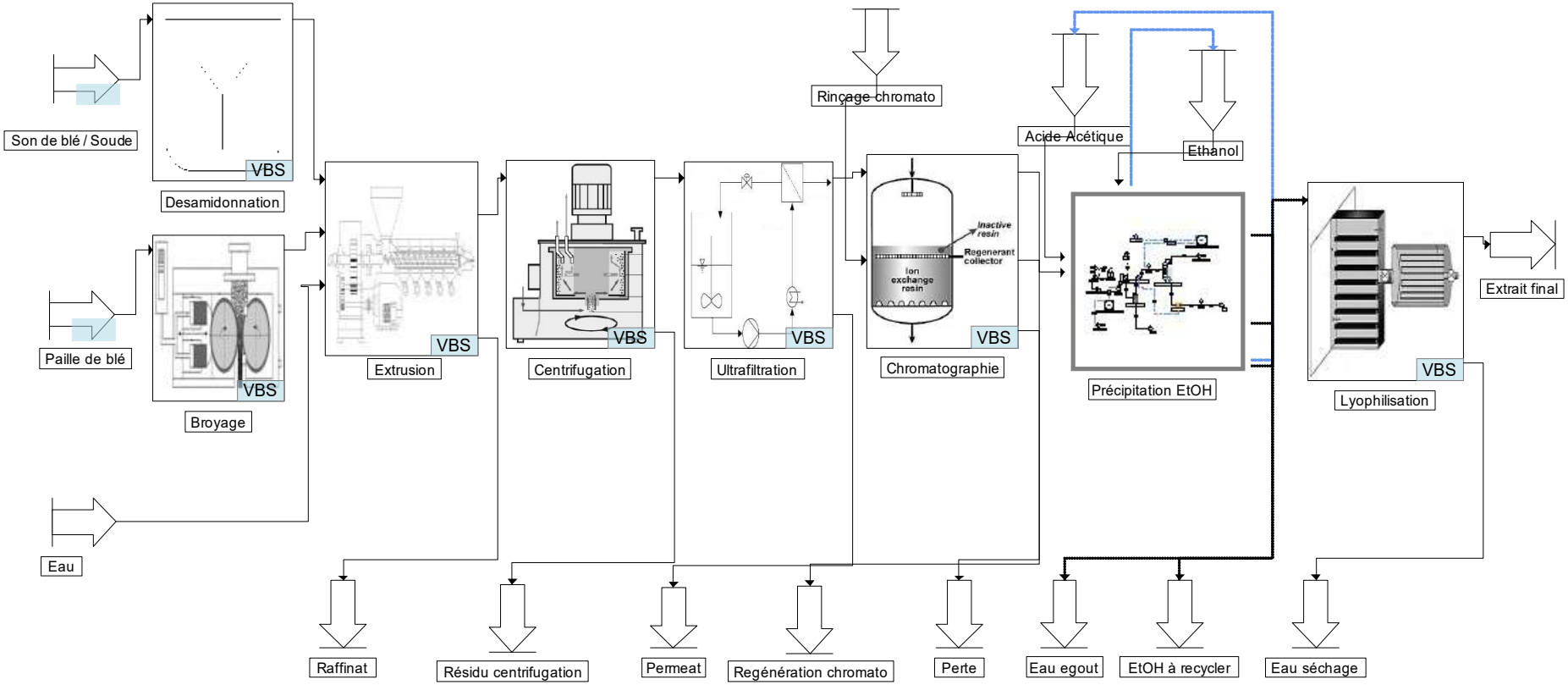


Figure 9. Représentation de l'ensemble du procédé de valorisation des coproduits du blé sur ProsimPlus®.

II. ACV du procédé global par couplage avec la simulation de procédés

Le procédé évalué est un procédé pilote, développé à l'échelle semi-industrielle, de fractionnement, d'extraction, de concentration, de purification et de séchage d'hémicelluloses (de xylose plus précisément) de paille et de son de blé, basé sur les résultats issus de la thèse de Leslie Jacquemin[8]. Le xylose est récupéré comme produit final, sous forme de poudre. Ce procédé est décrit dans le **chapitre II, section V.2**.

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude

L'approche utilisée, couplant des modélisations « boîte grise » et « boîte blanche » permet de faire varier les bilans matière et énergie en fonction des conditions opératoires du procédé. Ces bilans sont ensuite utilisés comme données d'inventaire en ACV : il s'agit des données liées au système de premier-plan, également appelées données spécifiques. Ainsi, contrairement à une Analyse du Cycle de Vie réalisée via une approche « boîte noire », cette méthode permet de tester un nombre important de scénarios différents, où les conditions opératoires du procédé sont modifiées, et ce sans la nécessité de réaliser des expérimentations supplémentaires.

La modélisation/simulation du procédé présentée lors de la première partie de ce chapitre permet donc de réaliser de la prévision de données, afin de faciliter l'étape de réalisation de l'inventaire du cycle de vie.

Les Analyses du Cycle de Vie réalisées au cours des trois cas d'études de cette thèse peuvent être considérées comme étant des ACV « prospectives »[9]. En effet, elles permettent d'évaluer les impacts environnementaux d'une technologie émergente en se basant sur des modèles prédictifs, pour une vision tournée vers un but futur : éco-concevoir le procédé étudié, à la différence d'une ACV attributionnelle, orientée vers le passé ou le présent et utilisée afin de déterminer les impacts d'un système en place.

A travers cette évaluation environnementale, le but est donc de déterminer quelles sont les conditions opératoires à appliquer au procédé de valorisation des résidus issus de la culture du blé pour minimiser son empreinte environnementale et donc d'éco-concevoir ce procédé.

Ainsi, les objectifs successifs de cette Analyse du Cycle de Vie sont de :

- quantifier les impacts environnementaux totaux générés par le procédé global ;
- déterminer quels sont les processus unitaires aux impacts environnementaux prépondérants ;
- identifier les conditions opératoires jouant un rôle majeur dans les impacts environnementaux des opérations unitaires les plus contributives ;
- améliorer la performance du procédé en optimisant les conditions qui lui sont appliquées tout en conservant le même service rendu (représenté par l'unité fonctionnelle).

La fonction principale du procédé est de produire une poudre de xylose. Ainsi, l'unité fonctionnelle utilisée afin d'évaluer les impacts sur l'environnement du procédé est la suivante :

Produire une poudre contenant 1 kg de xylose d'une pureté de 45 % (par rapport à la matière sèche de l'extrait).

Les données d'inventaire et les impacts environnementaux associés sont ramenés à cette unité fonctionnelle.

Concernant le champ de l'étude, il s'agit d'une ACV réalisée du berceau à la porte (*from cradle to gate*). En effet, les impacts environnementaux liés à la production et à la récolte de la biomasse végétale utilisée comme matière première sont considérés au sein de cette étude. Les potentielles étapes de transformation ou d'utilisation de la poudre hémicellulosique, ainsi que sa fin de vie ne sont, en revanche, pas évaluées.

La production de produits chimiques ou d'utilités (électricité, eau) est quant à elle prise en compte au cours de cette évaluation. En revanche, les éventuelles phases de transport pouvant intervenir au cours du cycle de vie du procédé, ainsi que les impacts environnementaux engendrés par les infrastructures utilisées n'ont pas été pris en compte, comme dans de nombreuses Analyses du Cycle de Vie[10,11]. Concernant les transports, le manque de données précises sur la provenance de la matière première notamment justifie ce choix. Lors des travaux présentés au chapitre V, des données exactes sur le transport de la matière végétale ont pu être obtenues. Ainsi, les étapes de transport ont été considérées pour le troisième cas d'études. En outre, il est complexe d'obtenir des informations détaillées sur les infrastructures des bioraffineries. Le but principal de cette étude étant de travailler sur le procédé et non pas sur un site industriel, les infrastructures ne sont donc pas considérées. De plus, elles peuvent être considérées comme constantes entre les différents scénarios d'éco-conception, dans la mesure où les leviers d'action sont les conditions opératoires et non pas le dimensionnement et la géométrie des différentes opérations unitaires du procédé.

En raison de la courte durée de vie des modules d'ultrafiltration en comparaison des infrastructures des autres étapes du procédé (de l'ordre de 1 à 3 ans, contre les 30 ans généralement utilisés comme hypothèse de durée de vie d'infrastructures lors de la réalisation d'ACV), ces modules sont considérés comme des consommables et non pas comme des infrastructures. Ainsi, leur construction a été prise en compte (matériaux et procédé de mise en forme) lors de l'évaluation des impacts environnementaux du procédé.

Enfin, seul le flux de matière correspondant à la poudre d'hémicelluloses est considéré comme un produit. Les autres flux de matière sortant du procédé, comme le raffinat en sortie d'extrusion par exemple, sont considérés comme des déchets. Leur traitement en fin de vie est donc pris en compte dans les impacts associés au fonctionnement du procédé. La totalité des impacts environnementaux sont donc alloués à la production de la poudre de xylose.

2. Inventaire du Cycle de Vie

L'approche processus a été utilisée afin d'obtenir les flux entrants et sortants de chaque opération unitaire constitutive du procédé. Ces flux constituent le système de premier plan.

Le système d'arrière-plan, qui est constitué des données relatives à la production de produits chimiques, d'utilités (eau, énergie) pour le procédé et aux traitements des déchets, est documenté à partir de la base de données Ecoinvent v3.3. Les données sont essentiellement des données

relatives à la France pour le mix énergétique, à l'Europe pour la consommation en eau et mondiales pour les produits chimiques.

Les données permettant d'évaluer les impacts associés à la culture de la paille et du son de blé font également partie du système d'arrière-plan. Toutefois, ces données ne sont pas issues de la base de données Ecoinvent[12], mais de la base de données Agribalyse v1.3[13,14]. Il s'agit d'une base de données spécialisée dans les inventaires du cycle de vie de produits issus de l'agriculture française. Le périmètre de ces données comprend les activités du berceau à la ferme. Cette base de données permet d'utiliser les données les plus précises et les plus spécifiques possibles à ce jour. Le tableau 2 présente les fiches d'inventaire qui ont été utilisées afin d'évaluer les impacts sur l'environnement de la paille et du son de blé.

AMONT AGRICOLE: PAILLE ET SON DE BLE				
ENTRANT	Paille de blé	Wheat straw, animal feed, average practices/FR U	France	kg
ENTRANT	Son de blé	Wheat bran, animal feed, at plant/FR U	France	kg

Tableau 2. Fiches d'inventaires issues d'Agribalyse utilisées pour la modélisation de la paille et du son de blé.

Au cours des différentes évaluations réalisées, la masse de son de blé introduite en entrée du procédé est considérée comme constante, et fixée à 6,4 kg (soit 5,9 kg en matière sèche). En revanche, la quantité de paille introduite dans l'alimentation du procédé est variable, puisque le rapport paille/son est une des variables de l'opération unitaire de l'extrusion bi-vis.

L'arbre des processus mettant en évidence la distinction entre les systèmes de premier plan et d'arrière-plan, ainsi que l'ensemble des flux considérés au sein du système étudié est présenté figure 10. Ainsi, le système étudié est composé d'un produit principal et de six flux de déchets différents.

Les tableaux présentant les différentes données d'inventaire de premier plan ainsi que l'origine et la qualité des données, de même que le détail des fiches d'inventaires issues de base de données utilisées pour les données d'arrière-plan sont répertoriés en annexe.

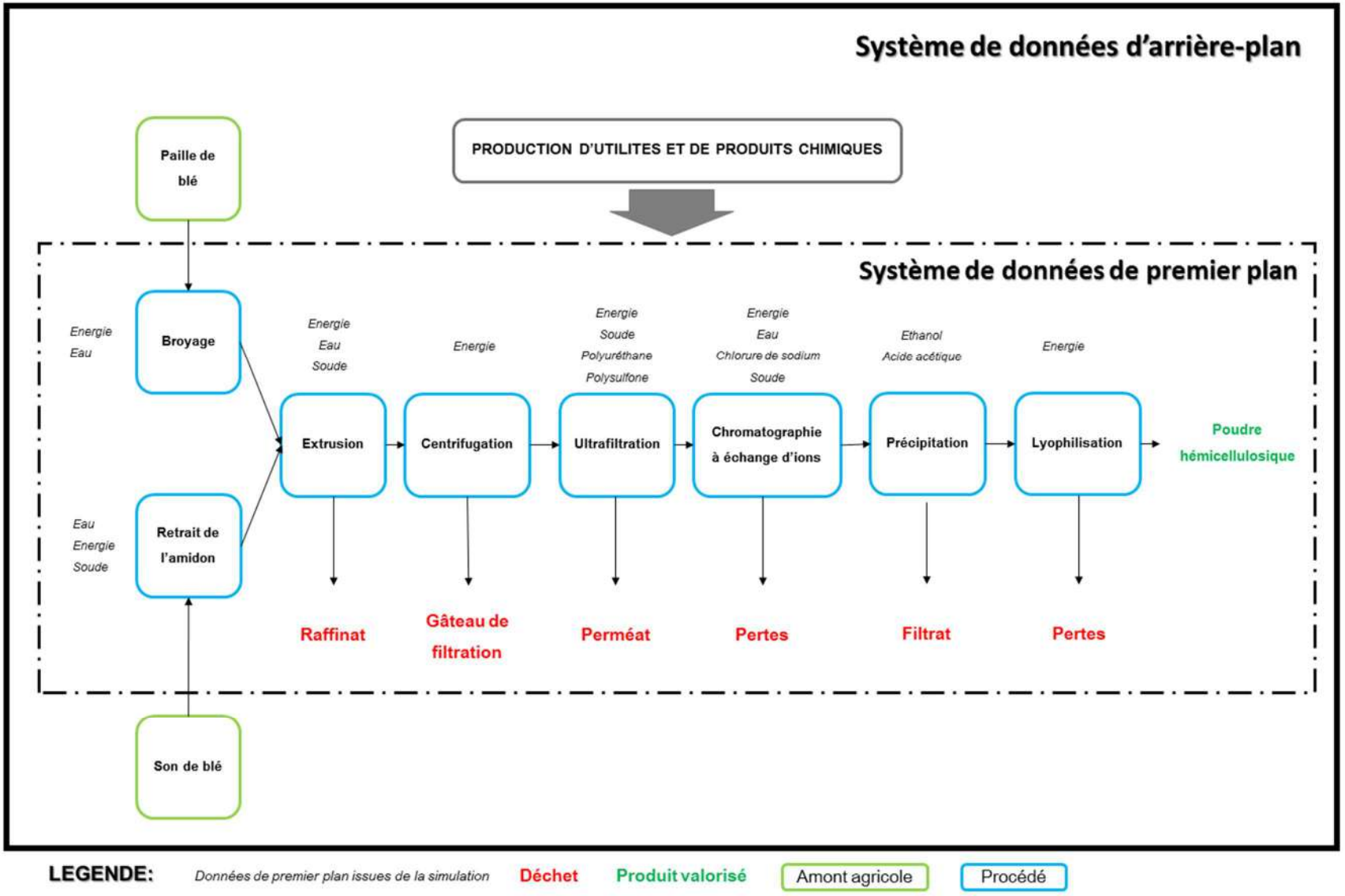


Figure 10. Arbre des processus, limites du système et flux élémentaires du procédé de valorisation de paille et de son de blé.

3. Evaluation des impacts environnementaux

Afin de réaliser la conversion des données d'inventaire en catégories d'impacts sur l'environnement, la méthode ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.01 / Global / Caractérisation[15] a été utilisée.

Une première évaluation des impacts environnementaux du procédé est réalisée en se basant sur les données issues d'une simulation réalisée dans les conditions suivantes :

	Extrusion				Ultrafiltration		
	Ratio son/soude	Ratio paille/son	Débit d'eau (kg/h)	Vitesse de rotation des vis (rpm)	Pression trans membranaire (bars)	Nombres d'étages	Facteur de concentration
Scénario 1	7	6,5	90	270	2,8	3	5

Tableau 3. Conditions opératoires appliquées au procédé dans le scénario 1.

La figure 11 permet de mettre en évidence la contribution relative des opérations unitaires constitutives du procédé global aux différentes catégories d'impacts environnementaux évaluées par la méthode ReCiPe 2016 Midpoint.

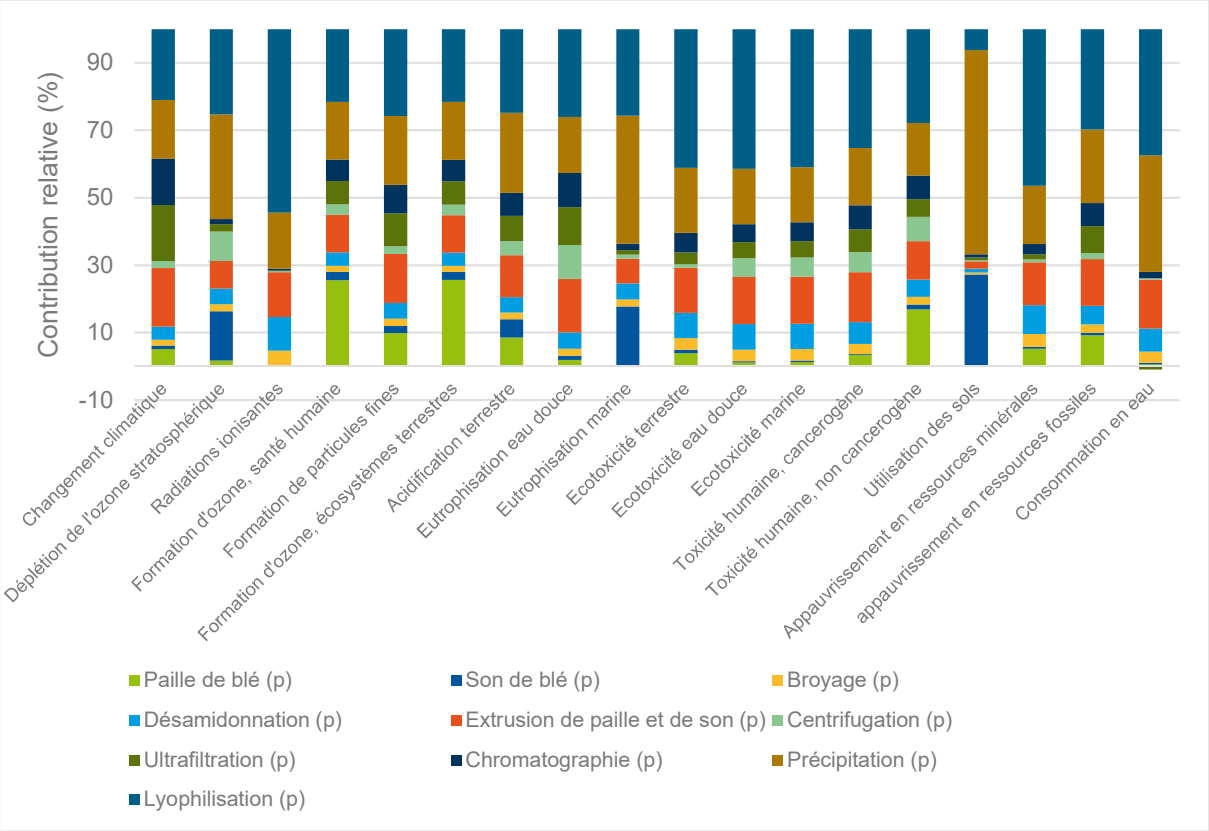


Figure 11. Contribution relative des différentes étapes du cycle de vie du procédé, du berceau à la porte. Méthode ReCiPe 2016 Midpoint. Toutes catégories étudiées.

Il est possible de constater que les impacts associés aux différents processus du cycle de vie du procédé sont répartis de façon hétérogène d'une catégorie d'impact à une autre. Les activités relatives à la production de paille et de son de blé génèrent des impacts non négligeables (près de 28 % des impacts totaux pour certaines catégories telles que l'utilisation des sols ou la formation d'ozone). Une étude plus détaillée des impacts environnementaux associés à l'amont agricole est réalisée par la suite.

Afin d'identifier les opérations unitaires contribuant le plus aux différents impacts environnementaux évalués, une ACV de la porte à la porte (*from gate to gate*) est réalisée pour ne prendre en compte que les contributions relatives des opérations unitaires. La figure 12 présente les résultats obtenus.

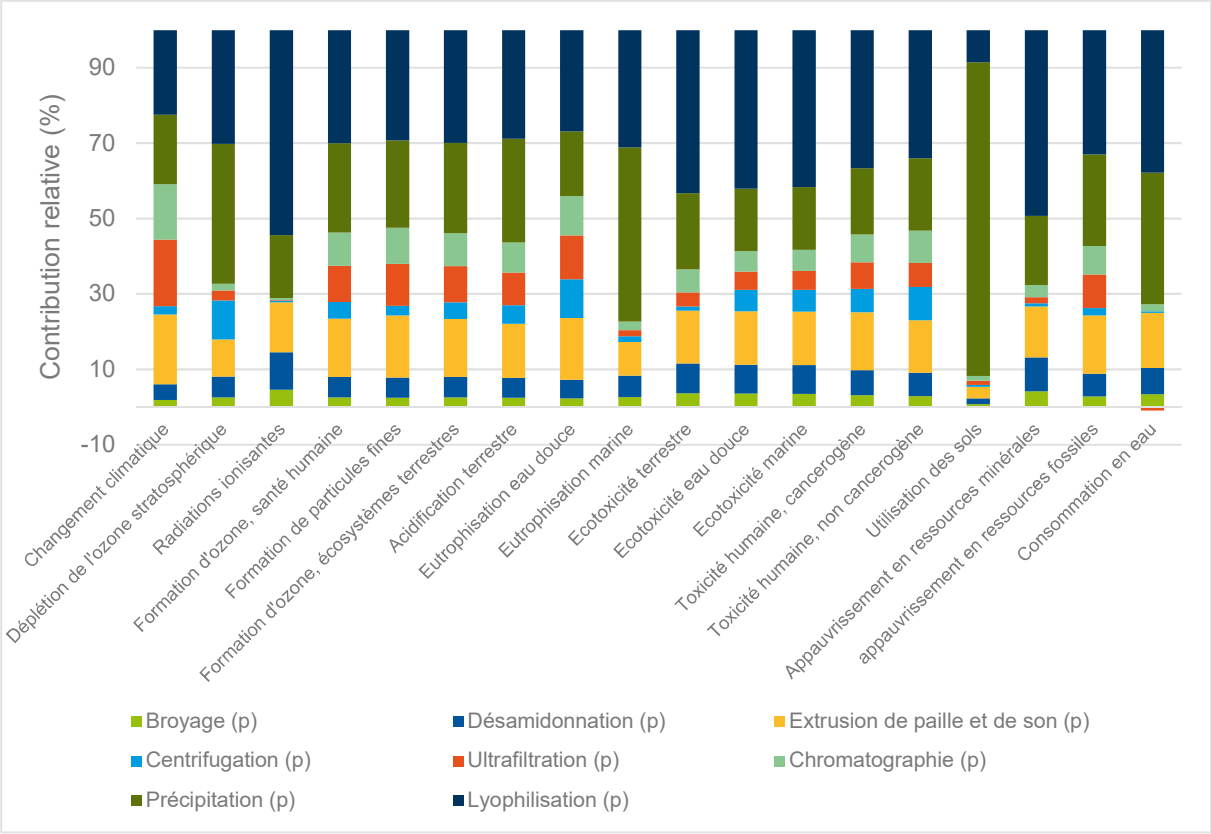


Figure 12. Contribution relative des différentes opérations unitaires aux impacts totaux du procédé, de la porte à la porte. Méthode ReCiPe 2016 Midpoint. Toutes catégories étudiées.

En se basant sur ces résultats, il est possible de constater que dans la majorité des catégories d'impacts étudiées, c'est la lyophilisation qui génère le plus d'impacts sur l'environnement. En effet, cette opération unitaire est responsable en moyenne de 34 % des impacts environnementaux, toutes catégories confondues. La lyophilisation est responsable de 9 % à 54 % de la totalité des impacts selon les catégories. Son impact est maximal pour la création de radiations ionisantes. Ceci peut être expliqué par le fait que la lyophilisation est une opération unitaire très fortement consommatrice d'un point de vue énergétique. Le mix énergétique français étant essentiellement nucléaire, il est donc logique que l'opération unitaire la plus énergivore contribue à cette catégorie d'impacts de façon prépondérante.

L'étape de précipitation des hémicelluloses à l'acide acétique et à l'éthanol est la deuxième opération unitaire la plus contributive aux impacts environnementaux liés au procédé. En effet, cette étape génère des impacts sur l'environnement moins élevés que la lyophilisation (27 % des impacts totaux en moyenne), mais il est tout de même important de relever qu'ils contribuent à hauteur de 17 % à 83 %. La catégorie la plus impactée est l'utilisation des sols, pour laquelle la précipitation génère la quasi-totalité des impacts.

L'extrusion bi-vis de la paille et du son de blé représente de 3 % à 19 % des impacts environnementaux selon les catégories étudiées. En moyenne, sur l'ensemble des catégories d'impacts étudiées, cette étape génère 14 % des impacts totaux du procédé. Si l'on y ajoute les étapes de prétraitements de la paille et du son de blé (broyage et désamidonnation), qui sont nécessaires pour la réalisation de l'extrusion, alors les impacts générés représentent de 5 à 28 % des impacts totaux. Il est également important de noter qu'au total, les étapes de prétraitement ajoutées à l'extrusion sont responsables de 23 % des impacts totaux, en moyenne.

L'étape d'ultrafiltration participe quant à elle aux impacts sur l'environnement de 0,2 % (pour les radiations ionisantes) à 18 % (pour le changement climatique). Cette opération unitaire est également responsable de 1 % d'impacts évités concernant la consommation en eau.

La chromatographie échangeuse d'ions engendre des impacts environnementaux dans des proportions similaires à l'ultrafiltration (de 0,6 % pour les radiations ionisantes à 15 % pour le changement climatique).

Enfin, il est important de noter que la centrifugation génère des impacts environnementaux de l'ordre de 4 % des impacts totaux en moyenne. Sa contribution est maximale pour la déplétion de l'ozone stratosphérique et l'eutrophisation des eaux douces (environ 10 % des impacts totaux pour ces catégories).

Afin d'identifier les substances ou les flux les plus polluants pour chacune des opérations unitaires, il est possible de les évaluer une à une. Ainsi, les figures 13 à 16 permettent d'identifier les contributeurs majeurs des étapes d'extrusion, d'ultrafiltration, de chromatographie et de précipitation respectivement. Le broyage, la désamidonnation et la lyophilisation n'apparaissent pas dans la mesure où la quasi-totalité de leurs impacts ne sont dus qu'à un seul processus : l'utilisation d'électricité. La centrifugation n'apparait pas en raison de la faible contribution de cette étape aux impacts globaux du procédé.

Les analyses par processus permettent donc d'orienter les choix de modifications des conditions opératoires à appliquer au procédé, afin de minimiser son impact environnemental.

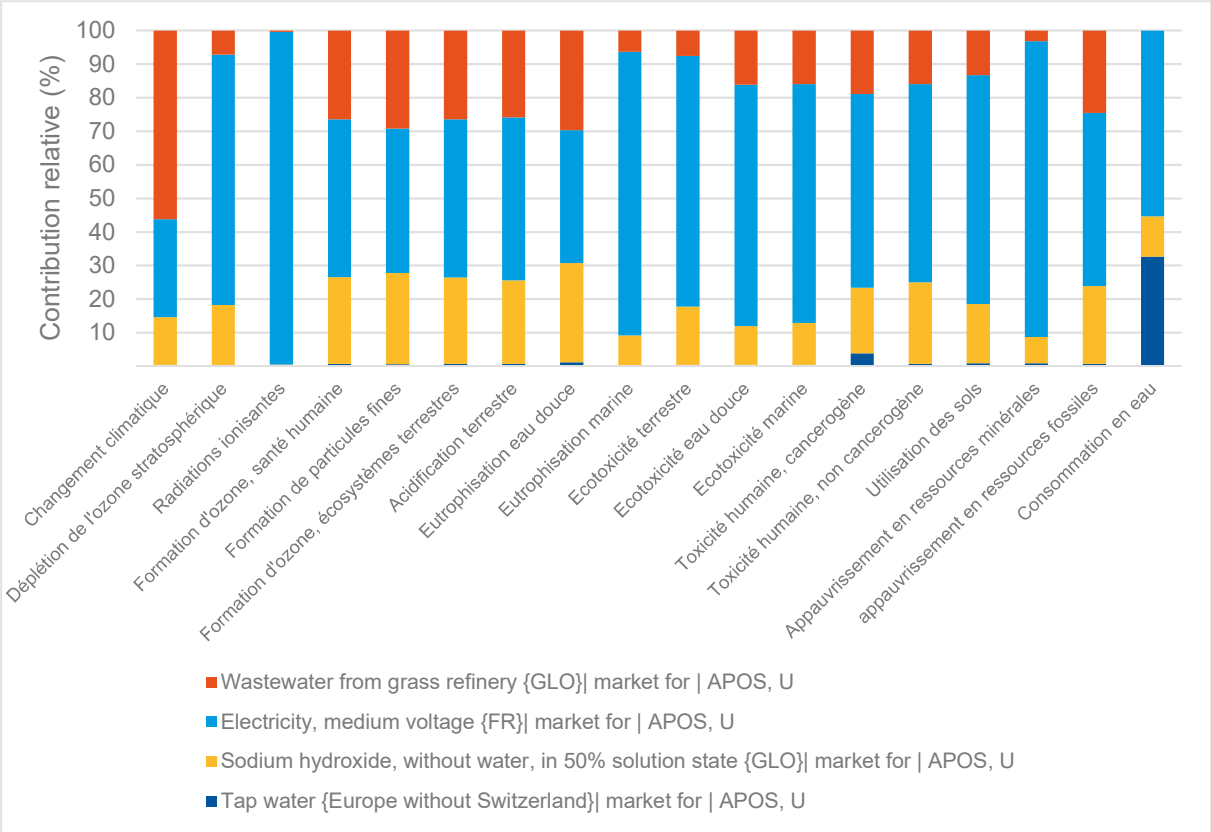


Figure 13. Analyse détaillée des impacts liés à l'extrusion.

La majorité des impacts environnementaux associés à l'étape d'extrusion sont générés par la consommation d'électricité (en bleu clair). Ainsi, ce processus est responsable de 29 % (pour le changement climatique) à 99 % (pour la formation de radiations ionisantes) des impacts générés lors de l'utilisation de l'extrusion bi-vis, selon les catégories considérées.

La quasi-totalité des impacts environnementaux restants sont liés au traitement des déchets liquides (le raffinat) (en rouge) et à l'utilisation d'hydroxyde de sodium (en jaune) afin de réaliser une hydrolyse alcaline des hémicelluloses. Ainsi, le traitement du raffinat contribue de 1 % à 56 % aux impacts totaux, tandis que l'utilisation de soude engendre de 1 % à 30 % des impacts environnementaux.

Une amélioration possible du procédé consisterait donc à faire en sorte de minimiser le débit de raffinat. De plus, il semble primordial d'optimiser la performance environnementale du procédé en modifiant deux conditions opératoires liées à l'extrusion, à savoir :

- le rapport son/soude, permettant de minimiser la quantité de soude utilisée ;
- la vitesse de rotation des vis, afin de minimiser les impacts associés à la consommation électrique.

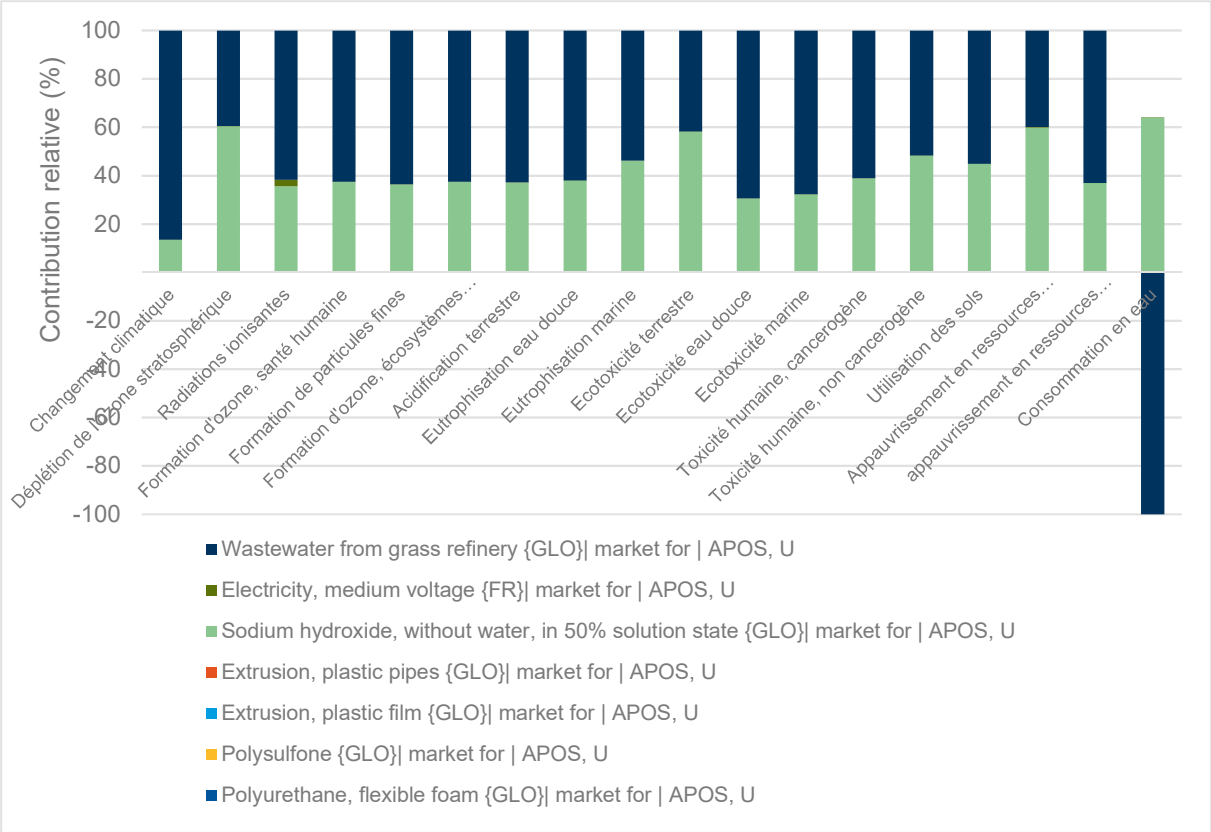


Figure 14. Analyse détaillée des impacts liés à l'ultrafiltration.

Lors de l'ultrafiltration, la prise en compte des modules peut être négligée dans la mesure où les impacts environnementaux qui y sont associés ne sont pas significatifs.

Il est également important de constater que l'ultrafiltration permet d'éviter des impacts (impacts négatifs sur le graphe) sur la consommation en eau, à hauteur de 35 %. Ceci est dû au fait que le perméat est retraité et réinjecté dans le réseau de distribution d'eau, évitant ainsi de puiser dans les ressources naturelles.

La majorité des impacts générés par l'étape d'ultrafiltration est issue de l'utilisation d'hydroxyde de sodium pour le lavage des modules (en vert) et du traitement des déchets liquides (le perméat) (en bleu). Il serait donc intéressant de minimiser le débit de perméat afin de réduire les impacts environnementaux de l'ultrafiltration. Il semble complexe de réduire les étapes de lavage des modules d'ultrafiltration dans la mesure où cette modification pourrait conduire à une diminution des performances techniques de l'ultrafiltration.

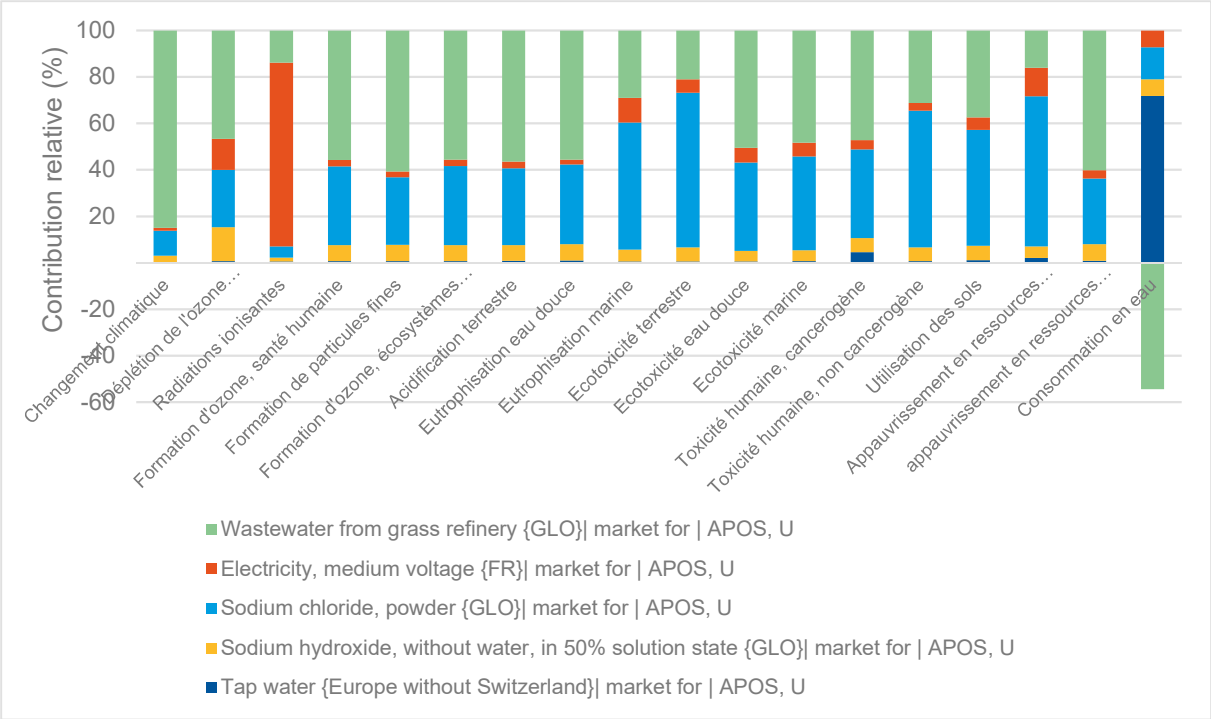


Figure 15. Analyse détaillée des impacts liés à la chromatographie échangeuse d'ions.

Les impacts liés à la chromatographie échangeuse d'ions proviennent de sources plus disparates. L'utilisation de substances chimiques (chlorure de sodium) (en bleu clair) et le traitement des effluents après la chromatographie (en vert) sont tout de même les deux sources prépondérantes.

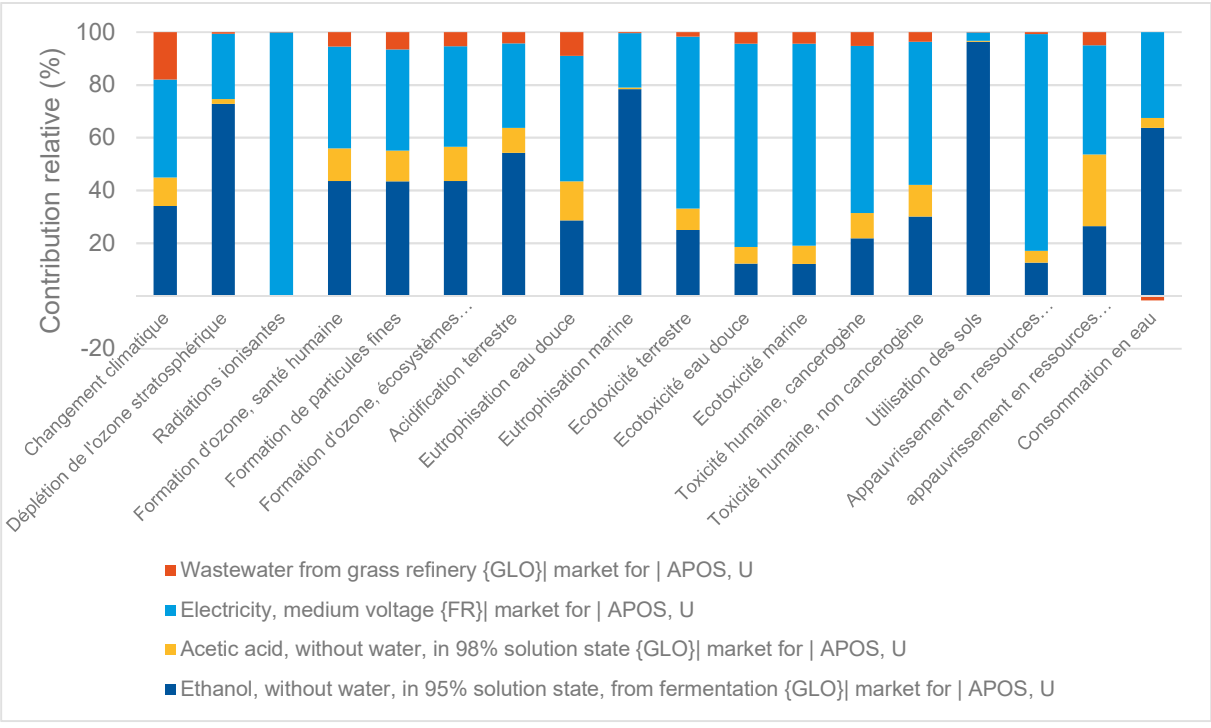


Figure 16. Analyse détaillée des impacts liés à la précipitation.

Enfin, l'évaluation des impacts environnementaux liés à la précipitation des hémicelluloses met en évidence le rôle majeur que jouent l'éthanol (en bleu foncé) et l'acide acétique (en jaune), mais également la consommation d'électricité (en bleu clair). Etant donné que les rapports Ethanol/Extrait et Acide acétique/Extrait sont fixes, et que le recyclage de l'éthanol est pris en compte (à 95 %), une solution serait de minimiser la quantité d'extrait à précipiter. Il pourrait également être possible d'améliorer le recyclage de l'éthanol par distillation au-delà de 95 %. Cette étape engendrerait des consommations énergétiques plus importantes mais le gain environnemental pourrait tout de même être avéré.

Ainsi, en minimisant la quantité d'extrait à faire précipiter, les consommations d'éthanol, d'acide acétique et la consommation énergétique nécessaire à la distillation seraient minimisées.

4. Interprétation des résultats

Amélioration de la performance environnementale du procédé par modification des conditions opératoires :

Les résultats de cette Analyse du Cycle de Vie permettent d'identifier les opérations unitaires qui vont générer la majorité des impacts environnementaux. Ainsi, ce sont ces étapes du procédé qu'il conviendra d'optimiser en priorité. Pour cela, il convient de déterminer les conditions opératoires à appliquer afin de minimiser les impacts sur l'environnement du procédé. Toutefois, il est nécessaire d'étudier un procédé dans sa globalité, et non pas opération unitaire par opération unitaire. En effet, des optimisations séparées d'opérations unitaires pourraient conduire à des scores d'impacts environnementaux supérieurs en comparaison d'une optimisation du procédé dans sa globalité.

De plus, il a été identifié que les étapes d'extrusion, de précipitation et de lyophilisation génèrent le plus d'impacts.

Ainsi, l'extrusion peut être optimisée en modifiant le rapport son/soude afin de minimiser la quantité de soude. Cependant, le rapport choisi lors de la simulation du scénario 1 s'avère être la borne supérieure du domaine de validité (rapport son/soude = 7). Il n'est donc pas possible de diminuer la quantité de soude. Cependant, il est possible de diminuer la vitesse de rotation des vis afin de diminuer la consommation électrique de cette opération unitaire. De plus, le débit d'eau de lavage peut également être diminué.

En revanche, la précipitation et la lyophilisation sont des opérations unitaires pour lesquelles il est difficile de faire varier les conditions opératoires. En effet, la lyophilisation pourrait être améliorée en utilisant un lyophilisateur moins énergivore ou de plus grande capacité. La précipitation quant à elle est définie par l'ajout d'acide acétique et d'éthanol selon des rapports fixes, en se basant sur la quantité d'extrait à précipiter. Il pourrait donc être intéressant d'améliorer l'ultrafiltration de façon à minimiser la quantité de rétentat (tout en conservant une concentration en hémicelluloses élevée dans le rétentat) afin de minimiser l'ajout d'acide acétique et d'éthanol lors de la précipitation, mais également la consommation énergétique liée au recyclage de l'éthanol et à la lyophilisation des extraits. Dans ce but, le nombre d'étages et le facteur de concentration volumique peuvent être augmentés afin de concentrer le rétentat au maximum.

A partir de ces observations, le scénario 2 a été construit. Des jeux de conditions opératoires différents ont été appliqués à l'extrusion et à l'ultrafiltration (les deux étapes modélisées par la méthodologie des plans d'expériences). Ces changements entrainent également des modifications

au niveau des autres opérations unitaires, puisque les flux issus de l'extrusion et de l'ultrafiltration sont ensuite traités par les autres appareils constitutifs du procédé global.

Ainsi, une Analyse du Cycle de Vie comparative est réalisée entre les deux scénarios différents pour le procédé global. Les conditions opératoires appliquées aux deux scénarios comparés (nommés scénario 1 et scénario 2) sont listées dans le tableau 4, ci-dessous :

	Extrusion				**Ultrafiltration**		
	Ratio son/soude	Ratio paille/son	Débit d'eau (kg/h)	Vitesse de rotation des vis (rpm)	Pression trans membranaire (bars)	Nombres d'étages	Facteur de concentration
Scénario 1	7	6,5	90	270	2,8	3	5
Scénario 2	7	8,9	50	150	2	5	10

Tableau 4. Conditions opératoires appliquées aux scénarios 1 et 2.

Ainsi, deux scénarios différents sont envisagés, et sont comparés en utilisant la même unité fonctionnelle : produire une poudre contenant 1 kg de xylose d'une pureté de 45 % par rapport à la matière sèche de l'extrait, dans une perspective du berceau à la porte.

La comparaison des scores d'impacts environnementaux, présentés dans le tableau 5 et sur la figure 17 permet de visualiser le potentiel d'amélioration de la performance environnementale d'un procédé en améliorant ses conditions opératoires lors de la simulation. En effet, la modification des conditions de fonctionnement du procédé sur l'extrusion et l'ultrafiltration, qui ont engendré des modifications des impacts des autres étapes du procédé également, montre une baisse de 35 à 49 % des impacts totaux du procédé selon les catégories étudiées.

De plus, il est important de souligner que le scénario 2, en plus de présenter des impacts sur l'environnement moindres, et ce pour l'ensemble des catégories d'impacts étudiées, possède également de meilleures performances d'un point de vue technologique. En effet, les conditions opératoires du scénario 2 permettent d'obtenir des débits de production de xylose de l'ordre de 2,27 kg/h, tandis que les conditions du scénario 1 conduisent à une production de 1,68 kg/h.

Catégories d'impact	Unité	Scénario 1	Scénario 2
Changement climatique	*kg CO2 eq*	27,9	16,3
Déplétion de l'ozone stratosphérique	*kg CFC11 eq*	$4,5x10^{-5}$	$2,6x10^{-5}$
Radiations ionisantes	*kBq Co-60 eq*	126,3	79,8
Formation d'ozone, santé humaine	*kg NOx eq*	$5,3x10^{-2}$	$3,4x10^{-2}$
Formation de particules fines	*kg PM2.5 eq*	$3,8x10^{-2}$	$2,4x10^{-2}$
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	*kg NOx eq*	$5,4x10^{-2}$	$3,5x10^{-2}$
Acidification terrestre	*kg SO2 eq*	$8,5x10^{-2}$	$5,2x10^{-2}$
Eutrophisation eau douce	*kg P eq*	$7,4x10^{-3}$	$4,6x10^{-3}$
Eutrophisation marine	*kg N eq*	$5,1x10^{-3}$	$2,9x10^{-3}$
Ecotoxicité terrestre	*kg 1,4-DCB*	82,3	52,2
Ecotoxicité eau douce	*kg 1,4-DCB*	1,4	$8,4x10^{-1}$
Ecotoxicité marine	*kg 1,4-DCB*	1,8	1,1
Toxicité humaine, cancérogène	*kg 1,4-DCB*	1,1	$6,5x10^{-1}$
Toxicité humaine, non cancérogène	*kg 1,4-DCB*	22,1	14
Utilisation des sols	*m^2a crop eq*	3,4	1,8
Appauvrissement en ressources minérales	*kg Cu eq*	$1,8x10^{-1}$	$1,1x10^{-1}$
appauvrissement en ressources fossiles	*kg oil eq*	5	3,1
Consommation en eau	*m^3*	$9,8x10^{-1}$	$5,8x10^{-1}$

Tableau 5. Comparaison des scores de caractérisation pour les scénarios 1 et 2. Catégories intermédiaires.

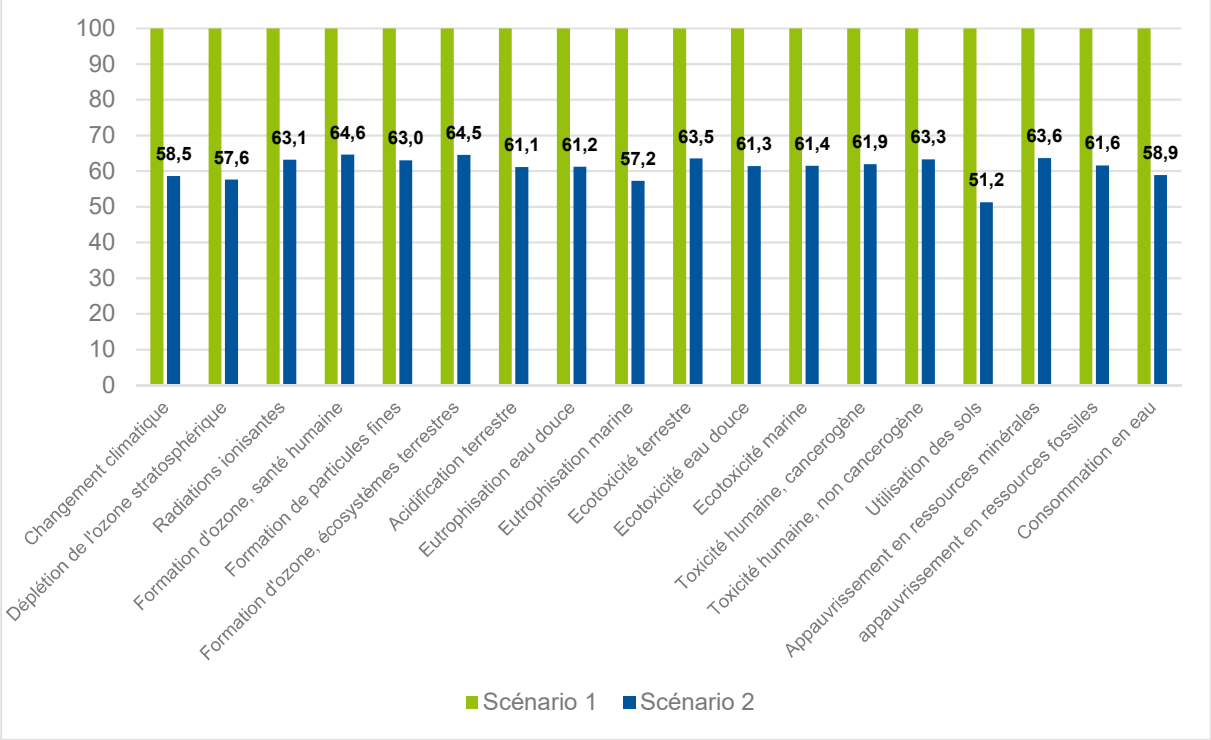


Figure 17. Comparaison des impacts environnementaux du procédé de valorisation des coproduits de blé, pour les scénarios 1 et 2.

Ainsi, la modélisation et la simulation de procédés peuvent conduire à la comparaison d'un grand nombre de conditions opératoires applicables au procédé. Il est ainsi possible de réduire significativement les impacts environnementaux d'un procédé, tout en améliorant ses performances techniques.

Le couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie permet donc de réaliser de la prévision de données afin de réaliser un nombre important d'évaluations environnementales et ainsi tester de nombreux jeux de conditions opératoires pour le procédé, sans réaliser de manœuvres expérimentales supplémentaires. Ainsi, cette méthodologie permet également de déterminer l'orientation de futures manipulations, afin de confirmer les résultats issus de la simulation par l'expérimentation, ou bien afin d'élargir les limites des domaines de validité vers des conditions opératoires prometteuses.

Analyse de sensibilité sur les données relatives à l'amont agricole :

L'amont agricole, selon les résultats présentés figure 11, génère des impacts sur l'environnement significatifs pour certaines catégories d'impacts intermédiaires étudiées. En effet, la production de paille et de son de blé est responsable de 1 à 28 % (pour la formation d'ozone) des impacts totaux en fonction de la catégorie étudiée. De nombreuses études font état des impacts environnementaux non négligeables imputés aux activités de production et de récolte de la biomasse végétale. Ainsi, une étude réalisée par Mu et al. (2010)[16] met en évidence le rôle prépondérant de la production de paille de blé dans les impacts environnementaux de procédés biochimiques et thermochimiques de bioraffinage, et plus précisément pour les émissions de gaz à effet de serre et la consommation de ressources fossiles. Jeswani et al. (2015)[17] démontrent également le rôle majeur de la production de paille de blé sur les impacts d'une bioraffinerie thermochimique, et notamment concernant le changement climatique, l'eutrophisation, la toxicité humaine, la déplétion de l'ozone stratosphérique, l'écotoxicité terrestre et l'utilisation des sols. Sur l'ensemble de ces catégories, la paille de blé est responsable de plus de 75 % des impacts totaux. Enfin, Deng et al. (2013)[18] ont réalisé une évaluation des impacts environnementaux associés à la production de films d'emballage à partir de blé. Ici encore, la contribution de la culture et de l'exploitation du blé est significative. Ainsi, elle représente de 5 % (radiations ionisantes) à 70 % (occupation de terres agricoles, eutrophisation marine) aux impacts de l'ensemble du cycle de vie du procédé.

Une analyse de sensibilité sur le choix de la fiche de données d'inventaire utilisée a donc été réalisée, en comparant la contribution relative de l'amont agricole aux impacts environnementaux totaux sur le cycle de vie du procédé (du berceau à la porte) selon l'utilisation de données issues de bases de données spécialisées (Agribalyse et Agri-footprint[19]). La base de données EcoInvent n'a pas été utilisée dans la mesure où il n'existe pas de fiche d'inventaire pour le son de blé.

Ainsi, la comparaison est effectuée à partir des fiches de données :

- issues d'Agribalyse :
  - wheat straw, animal feed, average practices/FR U
  - wheat bran, animal feed, at plant/FR U
- issues d'Agri-footprint (allocation économique)
  - wheat straw, at farm, FR Economic
  - wheat bran, from dry milling, at plant/FR Economic
- issues d'Agri-footprint (allocation massique)
  - wheat straw, at farm, FR Mass
  - wheat bran, from dry milling, at plant/FR Mass

- issues d'Agri-footprint (allocation énergétique)
    - wheat straw, at farm, FR Energy
    - wheat bran, from dry milling, at plant/FR Energy

Les résultats issus de ces quatre évaluations sont présentés par la figure 18 et le tableau 6. Il est ainsi possible de constater que de fortes divergences apparaissent dans les impacts environnementaux associés aux activités agricoles de production de paille et de son de blé. Ainsi, le changement climatique est une catégorie d'impacts où les contributions relatives varient fortement, puisque la contribution de l'amont agricole n'est que de 8,6 % lors de l'utilisation d'Agribalyse, tandis qu'elle est comprise entre 24,8 % et 35,4 % avec la base de données Agri-footprint, selon la méthode d'allocation utilisée.

La différence d'impacts est encore plus marquée pour certaines catégories. Ainsi, concernant la déplétion de l'ozone stratosphérique, la contribution avec la base de données Agribalyse est de 18,6 %, tandis qu'elle est comprise entre 83,1 % et 89, 1 % avec Agrifootprint. Les évaluations réalisées à partir de la base de données Agrifootprint mettent en évidence la prépondérance de l'amont agricole dans certaines catégories d'impacts intermédiaires : la déplétion de l'ozone stratosphérique, l'acidification terrestre, l'eutrophisation marine et l'utilisation des sols.

Les différences d'impacts entre les trois allocations différentes de la base de données Agri-footprint sont notables, mais dans le même ordre de grandeur. Les contributions évaluées par allocations massique et énergétique sont très proches, tandis que l'écart est plus prononcé avec les résultats de l'allocation économique.

L'analyse des données associées aux fiches d'inventaire met en évidence que la fiche d'inventaire de la production de la paille de blé issue de la base de données Agribalyse est créée à partir d'une allocation économique entre le grain et la paille. Ainsi, 100% de l'impact de la production de blé tendre est affecté au grain. L'inventaire de la paille ne comprend que les procédés spécifiques à la paille: la mise en balle et le transport depuis la zone de culture. Ainsi, les impacts associés à l'utilisation de machines agricoles, de pesticides et de fertilisants ne sont pas comptabilisés. Pour le son de blé en revanche, ces impacts sont considérés. La base de données Agri-footprint considère les activités d'ensemencement et la production de semences, les taux d'application et de production d'engrais et de pesticides, la consommation d'énergie et le transport pour les pratiques agricoles. Les flux élémentaires comprennent les émissions sur le terrain dans l'air et dans l'eau, les changements directs dans l'utilisation des terres, l'utilisation de l'eau et les émissions dues à l'utilisation de pesticides.

Dans le cadre de ce cas d'études, il semble pertinent d'utiliser une donnée d'arrière-plan qui attribue un impact à la matière première afin d'évaluer les impacts environnementaux associés à l'amont agricole, si le recueil de données spécifiques n'est pas envisageable. De plus, l'allocation énergétique est à privilégier[20,21] puisque elle est basée sur une propriété reflétant une relation physique[22] entre les différents coproduits de la culture du blé.

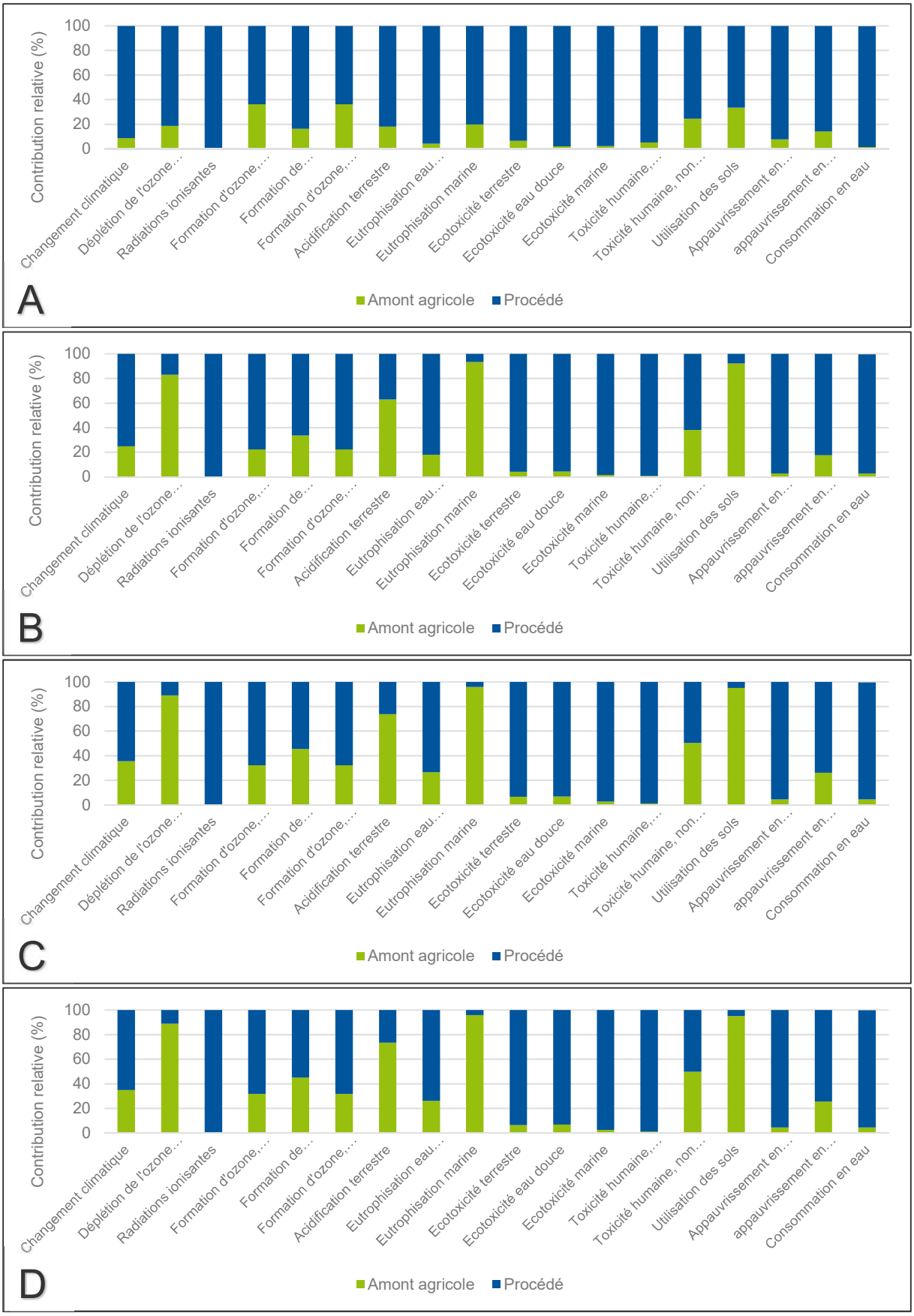


Figure 18. Etude de sensibilité sur le choix des fiches d'inventaire utilisées pour évaluer les impacts environnementaux associés à l'amont agricole. A : Agribalyse. B : Agri-footprint, allocation économique. C : Agri-footprint, allocation massique. D : Agri-footprint, allocation énergétique.

	Contribution relative de l'amont agricole selon la fiche d'inventaire utilisée (%)			
	Agribalyse	**Agri-footprint (allocation économique)**	**Agri-footprint (allocation massique)**	**Agri-footprint (allocation énergétique)**
Changement climatique	8,6	24,8	35,4	34,9
Déplétion de l'ozone stratosphérique	18,6	83,1	89,1	88,8
Radiations ionisantes	0,1	0,1	0,1	0,1
Formation d'ozone, santé humaine	36,2	22,2	32,2	31,7
Formation de particules fines	16,2	33,5	45,5	45,0
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	36,2	22,2	32,1	31,7
Acidification terrestre	17,9	63,0	73,8	73,4
Eutrophisation eau douce	4,1	17,9	26,5	26,1
Eutrophisation marine	19,7	93,3	95,8	95,7
Ecotoxicité terrestre	6,5	4,0	6,5	6,3
Ecotoxicité eau douce	2,0	4,2	6,8	6,7
Ecotoxicité marine	2,2	1,6	2,6	2,5
Toxicité humaine, cancerogène	5,1	0,7	1,1	1,1
Toxicité humaine, non cancerogène	24,3	38,0	50,4	49,8
Utilisation des sols	33,4	92,1	95,1	95,0
Appauvrissement en ressources minérales	7,6	2,8	4,5	4,4
appauvrissement en ressources fossiles	14,0	17,6	26,1	25,4
Consommation en eau	1,3	2,8	4,5	4,4

Tableau 6. Comparaison des pourcentages de contributions relatives des activités de l'amont agricole aux impacts totaux du cycle de vie du procédé, en fonction des fiches d'inventaires utilisées pour sa modélisation.

Ainsi, la prise en compte de nouvelles données d'inventaire pour la modélisation de l'amont agricole issues des données d'Agri-footprint, avec l'allocation énergétique, modifie les impacts environnementaux du procédé sur son cycle de vie, comme le montrent la figure 19 et le tableau 7.

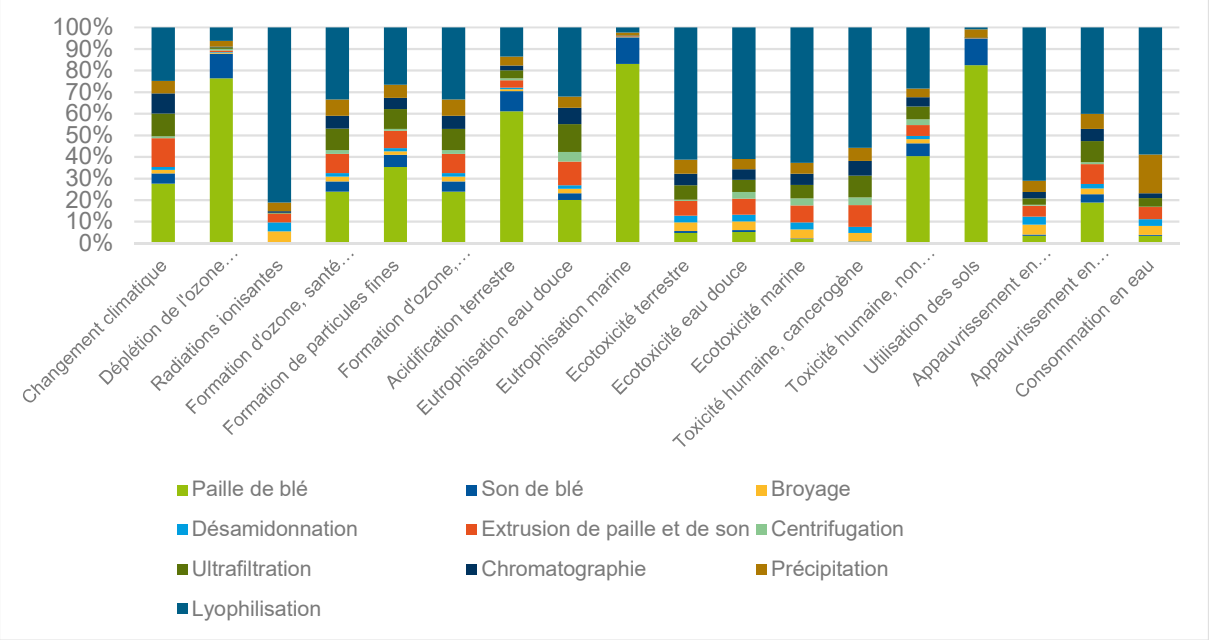


Figure 19. Contribution relative des différentes étapes du cycle de vie du procédé aux impacts environnementaux intermédiaires. Amont agricole évalué à partir de la base de données Agri-footprint, allocation énergétique. Conditions opératoires du scénario 2.

Catégorie d'impact	Unité	TOTAL
Changement climatique	*kg CO2 eq*	22,8
Déplétion de l'ozone stratosphérique	*kg CFC11 eq*	$1{,}7\times10^{-4}$
Radiations ionisantes	*kBq Co-60 eq*	79,8
Formation d'ozone, santé humaine	*kg NOx eq*	$3{,}3\times10^{-2}$
Formation de particules fines	*kg PM2.5 eq*	$3{,}6\times10^{-2}$
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	*kg NOx eq*	$3{,}4\times10^{-2}$
Acidification terrestre	*kg SO2 eq*	$1{,}5\times10^{-1}$
Eutrophisation eau douce	*kg P eq*	$5{,}9\times10^{-3}$
Eutrophisation marine	*kg N eq*	5×10^{-2}
Ecotoxicité terrestre	*kg 1,4-DCB*	53,2
Ecotoxicité eau douce	*kg 1,4-DCB*	$8{,}9\times10^{-1}$
Ecotoxicité marine	*kg 1,4-DCB*	1,1
Toxicité humaine, cancerogène	*kg 1,4-DCB*	$6{,}4\times10^{-1}$
Toxicité humaine, non cancerogène	*kg 1,4-DCB*	20,9
Utilisation des sols	*m^2a crop eq*	21
Appauvrissement en ressources minérales	*kg Cu eq*	$1{,}1\times10^{-1}$
appauvrissement en ressources fossiles	*kg oil eq*	3,6
Consommation en eau	*m^3*	6×10^{-1}

Tableau 7. Scores d'impacts environnementaux du procédé, du berceau à la porte, après utilisation de la base de données Agri-footprint, allocation énergétique. Conditions opératoires du scénario 2.

En conclusion, il apparait que la modification des conditions opératoires appliquées au procédé est un levier majeur dans le but d'éco-concevoir ce procédé. En effet, une réduction significative des impacts environnementaux est réalisable, tout en conservant le même service rendu par le procédé. Des améliorations de la performance environnementale supplémentaires du procédé pourraient être réalisées en modélisant l'amont agricole à partir de données spécifiques et non pas génériques. De plus, il est important de noter que la valorisation potentielle des différents flux de déchets en coproduits permettrait de réduire les impacts environnementaux associés au procédé. Pour cela, une extension du système ou une allocation des impacts environnementaux doit être réalisée.

La section suivante permet de mettre en évidence de nouvelles possibilités d'amélioration d'un procédé par le couplage entre la modélisation et simulation des procédés et l'Analyse du Cycle de Vie, afin de mettre en évidence notamment l'apport de la méthodologie des plans d'expériences à l'Analyse du Cycle de Vie.

Les travaux ont été réalisés sur l'étape de l'extrusion bi-vis en particulier. A l'aide des plans d'expériences, il est possible de faciliter la démarche d'inventaire du cycle de vie. La section suivante présente une étude comparative des différentes configurations qu'il est possible de définir pour le fonctionnement de l'extrudeur. Ainsi, la modélisation par plans d'expériences permet d'identifier des optimums :

- technologique (maximisation de la production) ;
- économique (minimisation des coûts de production) ;
- environnemental (minimisation des scores de dommages environnementaux).

Ces trois configurations de procédés sont comparées et mettent en évidence la présence d'objectifs antagonistes lors de l'optimisation d'un procédé.

III. Environmental, technological and economic improvements of a wheat extrusion process by using experimental design

R. JULIO ✉, C. SABLAYROLLES, C. VIALLE, L. JACQUEMIN, P.Y. PONTALIER, J. ALBET

Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Université de Toulouse, INRA, Toulouse, France

Cette publication a été soumise dans le journal *Waste and Biomass Valorization*

Abstract

Purpose:

This study highlights the opportunity of finding several optimal configurations for an extrusion process, used to extract hemicelluloses from wheat bran and straw. The experimental design methodology can be used to determine representative models of a process running in function of the operating conditions and functioning parameters.

Methods:

These models allows the mass and energy balances prediction related to the studied process. Mass and energy balances can be used to find a technological optimum by maximizing the production yields, but also an economic optimum and an environmental optimum thanks to Life Cycle Assessment. The prediction of the necessary data to perform LCA based on the use of semi-empirical models can lead to develop the eco-design practices, on biorefining processes notably.

Results:

Three different optimal configurations are proposed. The technological optimum leads to a maximization of the hemicelluloses production flowrates (to 2.52 kg/h). The economic optimum is based on the minimization of production costs (to 8.31 €). The environmental performance is optimized by minimizing three environmental impacts scores: Human health (5.26×10^{-5} DALY), Ecosystems (2.20×10^{-7} species.year) and Resources (0.808 $).

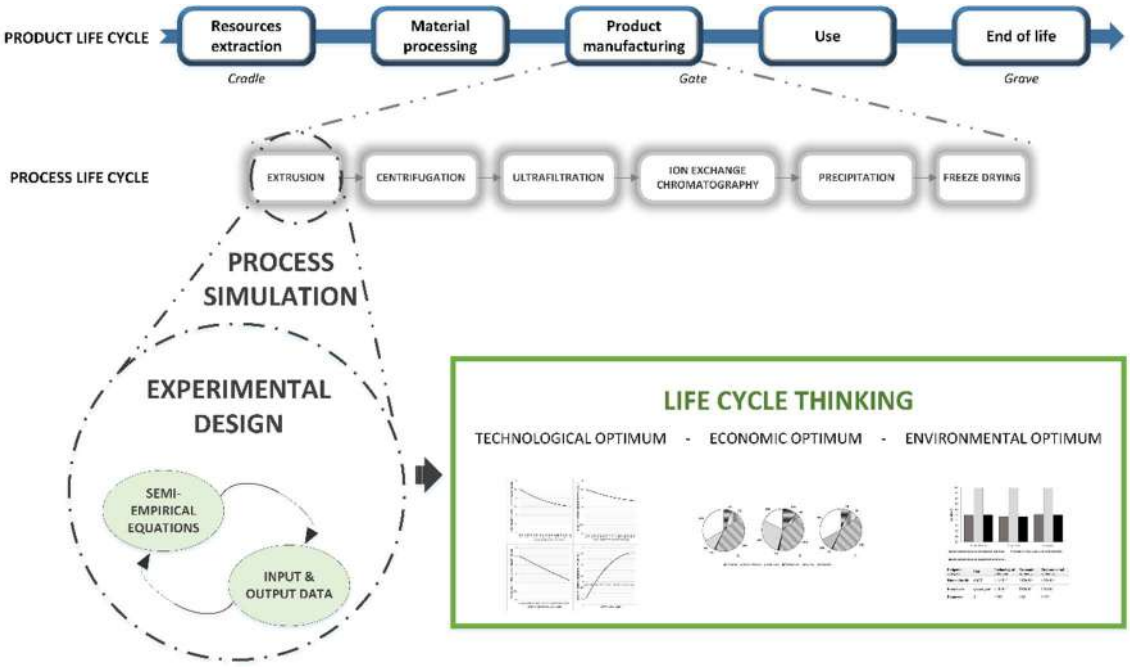
Conclusions:

This study highlights the antagonisms of these three objectives. Indeed, three different optimal configurations have been identified while improving the environmental, technological or economic performances.

Keywords

Life Cycle Assessment; eco-design; experimental design; process modeling; biorefinery

Graphical abstract



1. Introduction

One of the main challenges nowadays is to give another guideline to our society and our industry. Indeed, fossil resources and rare metal rarefaction involve drastic changes in our production ways. Modern industries need to apply an innovative system based on sustainable development and circular economy[23,24]. Consequently, developing biorefineries is crucial, to promote processes using and valorizing renewable resources[25–27]. Moreover, the application of green chemistry principles is essential to allow and facilitate this transition[28,29]. The establishment of biorefineries need to be performed by using renewable resources (biomass), but also by developing novel eco-designed processes, in order to optimize their environmental performance.

This study has two main objectives: (1) to demonstrate how experimental design can be used to optimize an innovative process on technological but also economic or environmental considerations. Indeed, these are generally used to find the optimal operating conditions, in order to maximize production yields (technological considerations). Nevertheless, it is possible to use the modeling equations to find different optimums corresponding to economic or environmental objectives. The second objective of this study is (2) to highlight the possibility to predict the mass and energy balances of a process by using experimental design and to use these balances to perform an environmental Life Cycle Assessment (LCA). To our knowledge, no publication coupling experimental design and LCA has already been published. This new approach could develop the field of dynamic Life Cycle Inventories and allows the deployment of eco-designing strategies for biorefining processes. Indeed, using predicting models can feed the inventory step and understand the evolution of environmental impacts in function of operating conditions changes. This approach has been tested on an extrusion step, which is part of a hemicelluloses extraction and purification process.

2. Process description

Circular economy and sustainable development are strongly correlated to the use of wastes and non-valuated biomass co-products as raw materials. The agro-industrial sector generates large amounts of bio wastes, which are a source of highly interesting components. Wheat is one of the most produced cereal, but its growth to harvest grains leads to significant quantities of straw and bran. These two co-products are poorly used, generally to feed livestock. The studied process is used to isolate and purify hemicelluloses from wheat bran and straw. The treated biomass contains approximately 9% of water. Detailed dry matter compositions of these two co-products have been determined by Van Soest and Wine method[30]. Wheat bran and straw are mainly composed of celluloses, hemicelluloses and lignins. The interesting compounds in this study are hemicelluloses, which represent 62.3% of the overall bran mass (dry matter), and 31.7% for straw[4]. In a first step, biomass is pretreated by straw crushing and bran destarching. These pretreatments are required for the following extrusion step, to allow the combined extrusion of the two co-products. Then, the extract is isolated by centrifugation, and purified by ultrafiltration and chromatography to isolate and recover the hemicelluloses. Finally, ethanolic precipitation and freeze-drying operations lead to obtain a hemicellulose powder. A study describes more in details the overall process[5,6]. The overall process can be applied to produce hemicellulose powders which can be used in several applications, as biofilms precursors for instance[8,31]. Figure 20 represents the global process, containing the extrusion sequence.

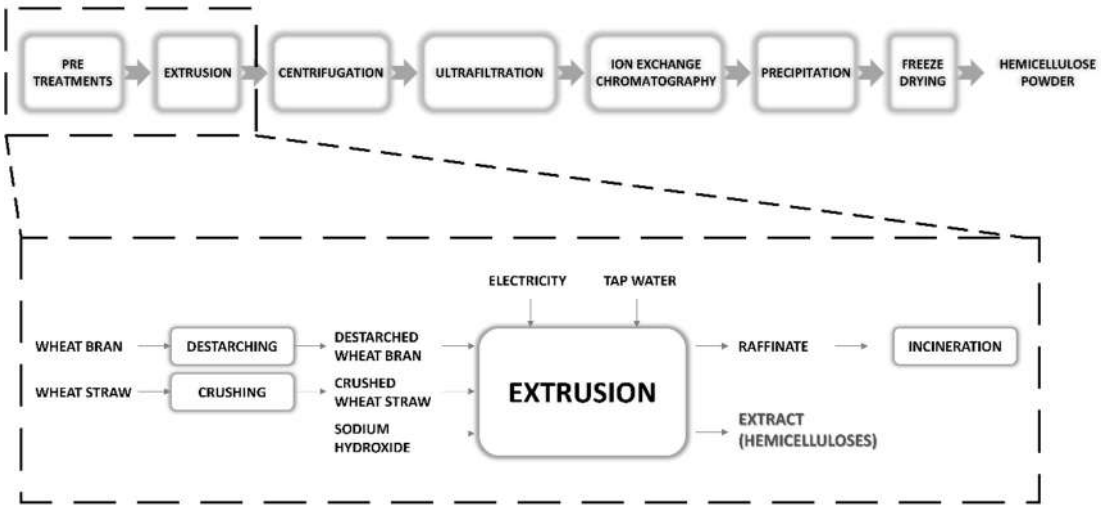


Figure 20. Global process for hemicelluloses recovery and detailed process tree for the extrusion assessment.

In order to study the influence of operating conditions and input variables on the environmental performance of the process, this study focuses on the twin-screw extrusion step. A twin-screw extruder is a technology which permits to apply three different treatments to the biomass. Indeed, there is a combination of mechanical, thermal and chemical treatments. The extruder is composed of three different feeds corresponding to straw, bran mixed with sodium hydroxide and washing water entries. Additionally, there are two outputs. The extract corresponds to the filtrate output, which is mainly liquid. The raffinate is the second one, also named refined straw fibers (essentially solid).

3. Material and methods

3.1 Assessed system boundaries

When performing an assessment through a Life Cycle perspective, the first step is to define the system boundaries and a functional unit, to detail the aim of the process and to allow comparisons of several configurations. This is commonly performed for environmental LCAs. In this study, this necessary step is expanded to technological and economic assessments. Indeed, boundaries of the studied system have to be the same for the three different assessments (technological, economic and environmental).

The objective of this study is to enhance the technological, economic or environmental performance of the extrusion process. Based on Life Cycle thinking, the performed assessments are presented with a cradle to gate framework. Indeed, costs or burdens relative to wheat bran and straw production are taken into account. Moreover, pre-treatment steps as destarching and crushing are also included. Energy and water requirements as well as sodium hydroxide amount are considered too. Concerning waste management, raffinate is considered as a solid waste and its treatment by incineration is also assessed. Nevertheless, infrastructures are considered out of the scope of the study. Figure 20 represents the process tree of the assessments performed on the extrusion process step.

The extrusion step generates two co-products: raffinate and extract. For the assessment of multi-product processes, it is necessary to deal with the allocation problematic[20]. Nevertheless, the following process only use the extract part. For the LCA limited to the extrusion step, all the impacts are allocated to the production of the extract. Currently, the raffinate part is not fully valorized but only incinerated. Consequently, it is considered as a waste in this assessment. Nonetheless, for a further extended LCA of the overall process, it should be interesting to consider raffinate as a valued co-product, and to apply the system expansion methodology.

3.2 Experimental design description

The experimental design methodology has been performed to describe the influence of four parameters on the capacity to extrude wheat bran and straw for hemicellulose recovery[4]. The nature and granulometry of raw materials are supposed to be constant, and all the experiments for the determination of the model responses have been achieved for a temperature of 50°C. Indeed, this temperature permits to work at mild conditions to reduce the energy consumption of the extruder while maintaining interesting hemicelluloses extraction rates[4].

Four input variables which influence the output streams composition and flowrates are studied: wheat bran/sodium hydroxide ratio, straw/bran ratio, water flowrate and screw rotation speed. Table 8 describes the scope of validity of the model equations, and so the variation range of each variable.

Variables	**Xr_1**	**Xr_2**	**Xr_3**	**Xr_4**
	Wheat bran/sodium hydroxide ratio	**Wheat straw/wheat bran ratio**	**Washing water flowrate**	**Screw rotation speed**
Unit	-	-	*kg/h*	*rpm*
Minimal value	2	1.5	50	150
Maximal value	7	9.5	100	270

Table 8. Variation ranges of inputs variables.

For statistical calculation, the variables were coded according to equation (1).

$$X_c = \frac{X_r - X_{center}}{\Delta} \qquad (1)$$

Where X_c is the coded value of the independent variable; X_r is the real value corresponding to the coded value of the independent variable; X_{center} is the central value of the domain; Δ is the variation step.

By varying these inputs, different information concerning the two output streams (raffinate and extract) were noticed. Consequently, there are equations able to predict:

- Extract flowrate (kg/h)
- Dry matter percentage in the extract (%)
- Detailed composition of the dry matter content from the extract (cellulose, hemicellulose, lignin and protein content) (%)
- Raffinate flowrate (kg/h)
- Dry matter percentage in the raffinate (%)
- Detailed composition of the dry matter content from raffinate (cellulose, hemicellulose, lignin and protein content) (%)
- Energy used during the extraction (kWh)

The relation between the operatory variables and each obtained response in the scope of validity is a polynomial empirical model, with second degree equation type (equation (2)).

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2$$
$$+a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 \qquad (2)$$

Where Y_i is the response, a_x, a_{xx} are the regression coefficients of the model equation and X_x are the experimental factors with coded units.

3.3 Technological assessment

The main goal of the process is to extract and purify hemicelluloses from wheat, which will be contained in the extract part after the extrusion. This quantity can be calculated thanks to the equation (3).

$$Q_h = \frac{R_h}{100} \times Q_{bran} \qquad (3)$$

Where Q_h is the precipitated hemicelluloses flowrate (kg/h), Q_{bran} is the dry bran flowrate (kg/h) and R_h the yield of precipitated hemicelluloses in the extract (%).

R_h is determined thanks to the experimental design methodology, by an equation following the equation (2) model. With the corresponding regression coefficients, R_h calculation equation model is noticed as equation (4).

$$R_h = 11.53 + 8.07\,X_1 + 12.5\,X_2 + 0.86\,X_3 - 3.79\,X_4 + 0.58\,X_1^2 - 4.53\,X_2^2 + 1.1\,X_3^2 + 3.07\,X_4^2 - 6.69\,X_1X_2 - 1.05\,X_1X_3 - 3.29\,X_2X_3 + 3.33\,X_1X_4 - 1.16\,X_2X_4 - 1.63\,X_3X_4 \qquad (4)$$

Finally, the technological optimum is identified by maximizing the hemicelluloses flowrate (Q_h), with a constant value for Q_{bran}, in order to compare the precipitated hemicelluloses flowrates obtained for the same amount of bran as input. During the study, Q_{bran} is equal to 5.9 kg/h, dry matter (DM).

Thanks to these models, it is possible to create new unit operations in a process simulation software database, which can then be linked to already existing modeled operations. The several equations needed to represent the extrusion system operation are implemented in ProsimPlus®, a process simulation software.

3.4 Economic assessment

One of the main limits nowadays for the implementation of biorefineries is the problematic of developing economically viable processing routes[32]. Consequently, an economic analysis was performed on the extrusion sequence, based on the experimental design equations. Indeed, it is possible to find an economic optimum, based on raw materials, utilities and treatments costs. Consequently, the optimal configuration corresponds to the operating conditions which allows to produce 1 kilogram of hemicelluloses with the lowest production costs. To compare, the study is based on constant inputs flowrates for bran (Q_{bran} = 5.9 kg/h DM). Table 9 gives an overview of the raw materials, utilities and waste treatment costs. For this study, the raffinate output is considered as an industrial waste and is incinerated. System boundaries of the economic assessment are detailed on Figure 20, with a focus on the extrusion step.

Raw materials, utilities and treatment	Cost (€)	References *(prices on June 2017)*
Destarched wheat bran (per kg)	0.236	[1]
Crushed wheat straw (per kg)	0.165	[2]
Sodium hydroxide (per kg)	0.583	[3]
Tap water (per liter)	0.00362	[4]
Electricity (per kWh)	0.1503	[5]
Incineration of industrial waste (per kg)	0.121	[6]

[1]: http://www.agriaffaires.com/annonces/resultats/1.html?t=1504534278

[2]: http://www.agriaffaires.com/resultats/1/paille+de+bl%25c3%25a9.html

[3]: https://www.icis.com/resources/news/2007/11/01/9075188/caustic-soda-prices-and-pricing-information/

[4]: https://www.service-client.veoliaeau.fr/home/eau-dans-la-ville/prix_eau.html

[5]: https://particulier.edf.fr/content/dam/2Actifs/Documents/Offres/Grille_de_prix_TB_20160101.pdf

[6]:http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/etude_comparative_taxation_elimination_dechets_europe_201703_note_synthese_ademe_.pdf

Table 9. Raw materials, utilities and waste treatment costs.

Linked to the mass and energy balances obtained thanks to the experimental design, operating costs and raw materials acquisition needed to produce 1 kilogram of hemicelluloses can be calculated depending of extrusion flowrates (the overall cost is named C_{total}). Equation (5) represents the calculation of C_{total}.

$$C_{total} = \sum_{i=1}^{n=6} \frac{C_i Q_i}{Q_h} \quad (5)$$

(1:destarched bran; 2: crushed straw; 3: sodium hydroxide; 4: tap water; 5: electricity; 6: incineration)

Where C_{total} represents the overall cost of the extraction of 1 kilogram of hemicelluloses (€), C_i the unit cost of product/utility/treatment i (€), Q_i the quantity of product/utility/treatment i (kg/h or kWh) and Q_h the quantity of extracted hemicelluloses depending on the operating conditions (kg/h).

3.5 Environmental Life Cycle Assessment

Environmental Life Cycle Assessment (LCA) is a standardized methodology used to evaluate the environmental impacts of a product, a process or a service during its whole life cycle, from raw materials extraction to the end of life (recycling, incineration)[33,34] and to propose ways of improvements. Another characteristic of LCA is the possibility to assess simultaneously an important number of environmental aspects, such as climate change, eutrophication, acidification, toxicity or resources depletion. Nevertheless, the limiting step to perform a LCA is the inventory step, due to the complexity of data collection, especially about innovative processes. Using models (mathematical or from experiment, such as experimental design) can highly facilitate this step. As previously explained, equations which are function of operating conditions (screw rotation speed) and input streams can be used to determine production yields, output streams and energy consumption. These flows can be directly used to perform a complete LCA.

An environmental analysis conducted by Life Cycle Assessment has been performed on the global process[8,31]. Nevertheless, the experimental design and the influence of operating conditions were not taken into account in that study.

Here, the aim is to improve the environmental performance of the process, without neglecting the production yields. Consequently, a primary objective is to ensure the industrial viability of the extrusion configuration, by keeping interesting production yields, which can be directly controlled thanks to modeling and simulation results into ProsimPlus®.

Moreover, the results obtained with ProsimPlus® can be implemented into a LCA tool: Simapro®. Thanks to this connection, the impact assessment results are calculated and updated when the operating conditions are modified into ProsimPlus®. Consequently, a modification of functioning parameters can be directly interpreted and its impacts on the environment can be quantified. This methodology helps to perform “dynamic Life Cycle Inventories”. It facilitates the inventory data research, ensures a better understanding of the direct effects of inventory flows of a process on the environment and leads to an instant update of the Life Cycle Inventory when a different process simulation is executed.

Background data used for Life Cycle Assessment come from the Ecoinvent® database v3.3 and from Agribalyse®, a specific LCI database for French agricultural products[14] for wheat bran and wheat straw production. Foreground data are obtained thanks to the process simulation step, which is based on models developed with specific experiments conducted at pilot scale for the extrusion of wheat bran and straw. Detailed information about used data are available as supplementary files. The chosen functional unit used to compare different configurations is the production of 1 kg of hemicelluloses in the extract. The life cycle impact assessment method used is Recipe® Endpoint Hierarchist v1.13[15].

4. Results

4.1 Technological optimum

Regarding a technological objective, the optimal configuration is the one for which the highest quantity of hemicelluloses is obtained (Q_h). Some comparisons of different twin-screw extraction conditions have been performed on the extrusion step, but they only focus on maximizing the production rates[7,35]. Consequently, models obtained from experimental design is applied in order to calculate a response which corresponds to the precipitated hemicelluloses flowrate (Q_h). A specific set of variables give a maximized quantity of hemicelluloses. Indeed, the most important hemicelluloses flowrate is equal to 2.52 kg/h. This result is obtained in soft conditions, by applying the lowest water flowrate, screw speed and bran/sodium hydroxide ratio. Thanks to this configuration, 42.63% of total hemicelluloses can be extracted. Table 10 summarizes the values of the four variables, the hemicelluloses extraction yield and the precipitated hemicelluloses flowrates corresponding to the technological optimal configuration of the extruder.

	Technological optimal configuration
Wheat bran/sodium hydroxide ratio	*2*
Wheat straw/wheat bran ratio	*9.2*
Washing water flowrate (kg/h)	*50*
Screw rotation speed (rpm)	*150*
Hemicelluloses extraction yield R_h (%)	42.63
Precipitated hemicelluloses flowrate Q_h (kg/h)	**2.52**

Table 10. Set of variables corresponding to the technological optimum.

4.2 Economic optimum

The economic optimum is determined by comparing the operating costs linked to inputs materials, utilities and waste treatment of the production of 1 kg of hemicelluloses. Thereby, based on the use of equation (5), the configuration mentioned above (Table 10), which leads to a maximized hemicelluloses flowrate, generates production costs equal to 9.13 €/kg of hemicelluloses. Moreover, it is interesting to notice that the technological optimal configuration is not the same than the economic optimal configuration. Indeed, to obtain the lowest operating cost for 1 kg of hemicelluloses, the operating conditions need to be modified. Contrary to the technological optimum, the most profitable configuration is obtained by maximizing two parameters: bran/sodium hydroxide ratio, and screw rotation speed. These updated functioning parameters induce a cost decrease, to obtain a value of 8.31 €. Table 11 summarizes the operating conditions and production costs of the economic optimal configuration.

	Economic optimal configuration
Wheat bran/sodium hydroxide ratio	*7*
Wheat straw/wheat bran ratio	*5.2*
Washing water flowrate (kg/h)	*50*
Screw rotation speed (rpm)	*270*
Operating costs of 1 kg of hemicelluloses (€)	**8.31**

Table 11. Set of variables corresponding to the economic optimum.

4.3 Environmental optimum

Determining an optimal configuration of a process from an environmental point of view may be complex. Indeed, environmental Life Cycle Assessment performed at a midpoint level simultaneously assess a wide range of environmental impact categories (17 with the Recipe Midpoint Hierarchist v1.13 method). Therefore, a variation of operating conditions could lead to increase a part of the environmental impacts scores of some categories and decrease other ones in the same time. To facilitate the decision-making process, the environmental performance of each possible configuration of the process is determined by calculating the generated impacts on the three main protection areas: Human health (expressed in DALY), ecosystems (species.year) and resources (dollars) with the Recipe Endpoint Hierarchist v1.13 impact assessment method. Working at the damage/endpoint level will lead to focus on more explicit categories and to make

comparison of environmental scores easier, by decreasing from 17 to 3 the number of compared categories.

The environmental optimal configuration is assessed by using process simulation results to perform environmental LCA. The most environmentally-friendly conditions are the mildest. The best environmental performance is obtained for the minimal values of water flowrate and screw rotation speed. Table 12 summarizes the functioning parameters corresponding to the environmental optimal configuration.

	Environmental optimal configuration
Wheat bran/sodium hydroxide ratio	*2*
Wheat straw/wheat bran ratio	*8.9*
Washing water flowrate (kg/h)	*50*
Screw rotation speed (rpm)	*150*

Table 12. Set of variables corresponding to the environmental optimum.

5. Optimums comparison and discussion

Sensitivity analyses (Figure 21) confirm the importance of extruding with a slow screw rotation speed and low water flowrates. Indeed, by keeping constant every parameter except screw rotation speed, which varies from 150 to 270 rpm, a regular decrease of precipitated hemicelluloses flowrate is observed. Moreover, studying the influence of washing water flowrate confirms that the most important quantities of hemicelluloses are obtained for the lowest water flowrates (50 kg/h in this study). Considering the wheat bran/sodium hydroxide ratio, a constant decrease of the precipitated hemicelluloses flowrate can be observed, correlated to the increase of the ratio. During this study, the amount of bran as input has been kept constant (equal to 5.9 kg/h). Consequently, the extraction is directly linked to the quantity of sodium hydroxide. Finally, the quantity of wheat straw as input also has a direct influence on the hemicelluloses extraction capacity. Indeed, the increase of wheat straw leads to an increase of the hemicelluloses flowrate. This augmentation reaches a maximal value, for a dry matter straw flowrate equal to 54.4 kg/h (a straw/bran ratio equal to 9.2). For higher values of straw flowrates, a moderate decrease of hemicelluloses extraction can be observed.

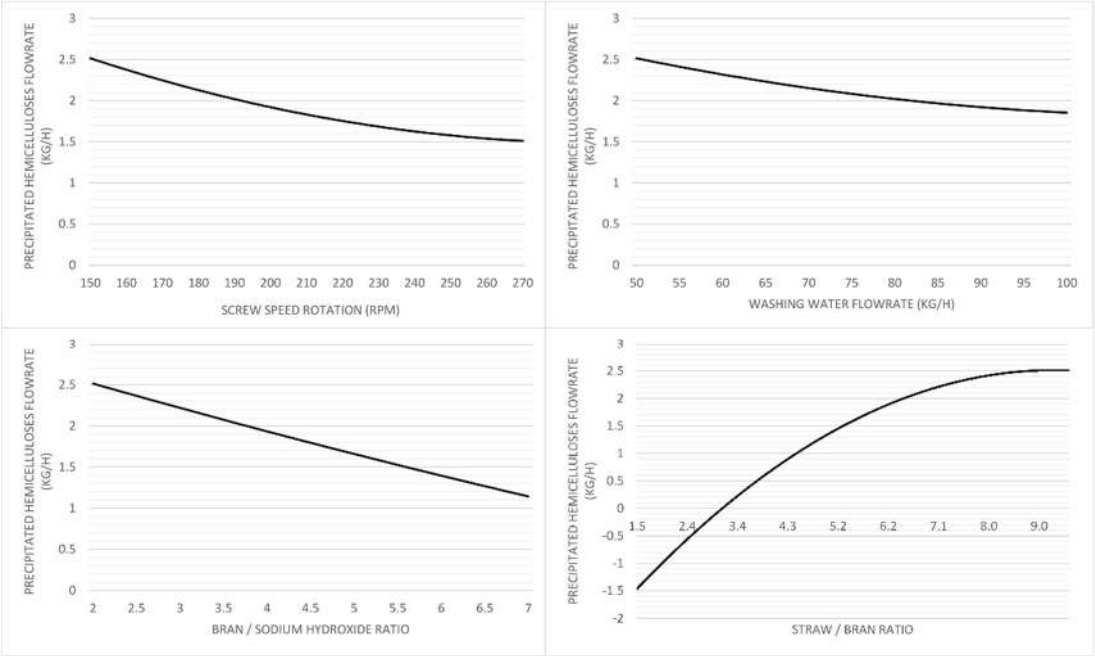


Figure 21. Influence of the four variables on precipitated hemicelluloses flowrate.

Considering the tendencies of the optimal configuration, it could be interesting to test extrusion with lower washing water flowrates and slower screw rotation speed to eventually observe a superior precipitated hemicelluloses flowrate. For now, it is impossible to validate with the experimental design because these values are out of the experimental domain, and consequently the response equations are not usable. Real experiments have to be performed to explore a new domain. Nevertheless, these softer conditions could lead to improve the environmental performance, linked to energy and water consumptions. Furthermore, decreasing the wheat bran/sodium hydroxide ratio (and thus increasing the amount of sodium hydroxide) could possibly lead to obtain better results in term of hemicelluloses extraction. However, it could possibly induce an increase of the operating costs and the environmental impacts scores.

The production costs repartition is slightly different in function of the optimization objective (Figure 22). Nevertheless, the tendencies are the same: the needed quantity of wheat straw is responsible of the major part of the operating costs (approximately 40% of the total costs). Incineration also has an important role in the cost repartition, from 18 to 33%. Moreover, tap water only generates 1% of the overall cost in the three different optimal configurations. Consequently, trying to produce hemicelluloses with less water will not lead to significant modification of the production costs. Nevertheless, it could possibly induce better extraction yields, considering the sensitivity analysis performed above on the variation of water flowrate. However, electricity consumption represents 9 to 28% of the operating costs, mainly linked to the energy needed to heat and turn the extruder screws. Therefore, it could be interesting to test slower screw rotation speeds in order to validate the combined enhancement of the operating costs and extraction performances.

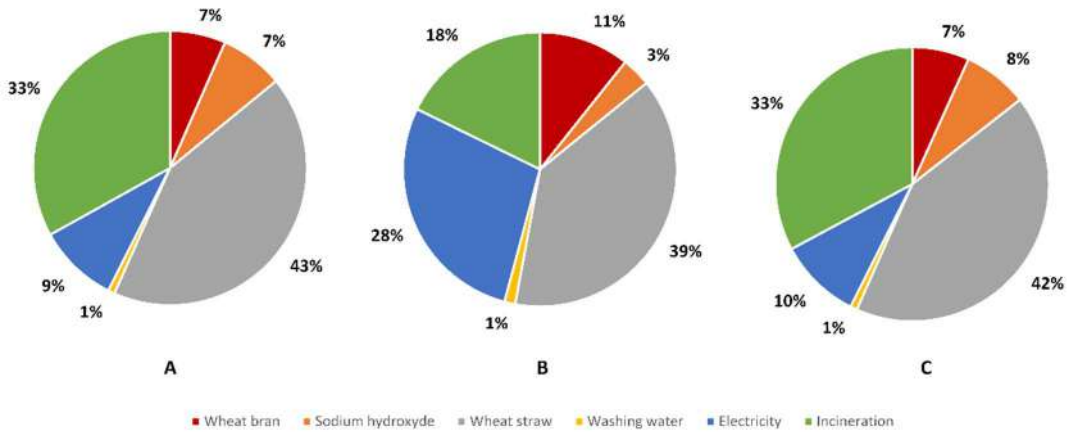
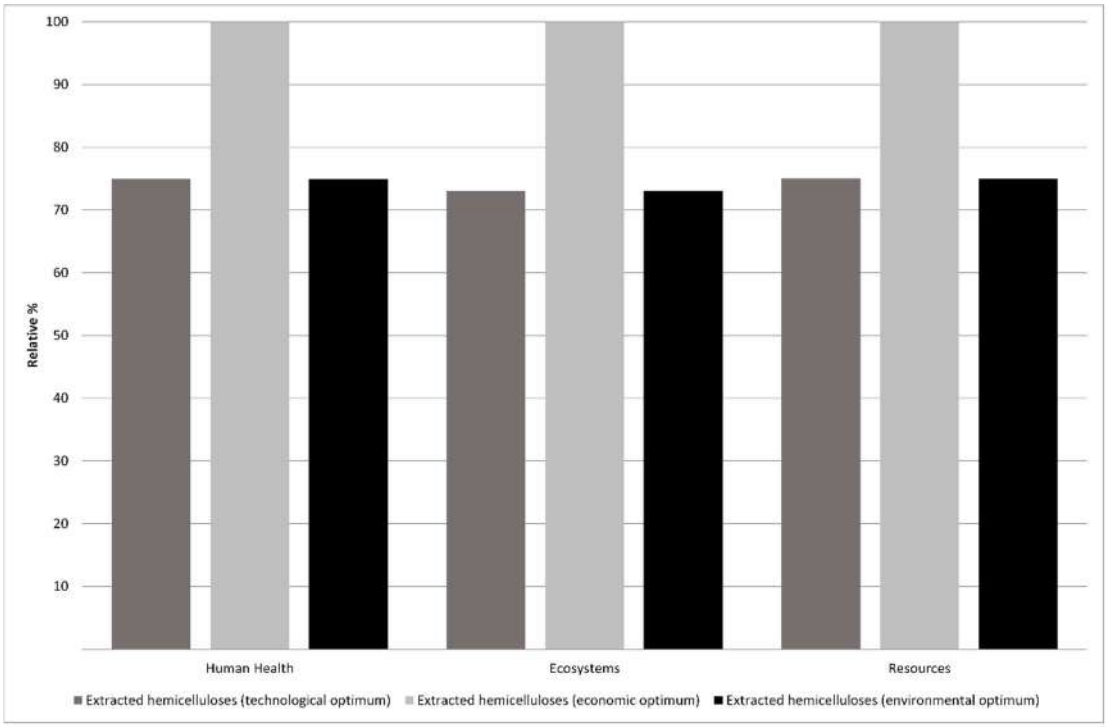


Figure 22. Comparison of operating costs repartition for technological (A), economic (B) and environmental (C) optimums.

These results should be considered valid at a specific and precise point in time only. Indeed, the calculation of the production costs of 1 kg of hemicelluloses has been performed based on prices noticed on June 2017. Nevertheless, this study doesn't take into account the variation of raw materials and utilities prices in function of global market supplies and demands. Moreover, biomass products prices are strongly dependent of harvesting, which is directly linked to climate issues and more. Consequently, prices of biomasses such as wheat bran and straw significantly fluctuate over time. As presented on Figure 22, wheat is the main contributor to operating costs, with a relative percentage of nearly 50%. Consequently, changes in the biomass price could lead to different optimal configurations. In order to face and mitigate this effect, it could be necessary to use costs data obtained as a smoothed value over a five-year period. Finally, it could also be important to take into account the production flowrates. Indeed, the technological optimal set leads to a production of 2.52 kg/h of hemicelluloses while the economic set only produces 1.7 kg/h. By taking into account workforce costs and annual production, the economic assessment could give significantly different results.

Finally, a comparative Life Cycle Assessment of the three extrusion configurations corresponding to the technological, economic and environmental optimums have been performed. The different impacts scores for human health, ecosystems and resources damages for technological, economic and environmental optimums are detailed on Figure 23. The operating conditions of the environmental optimum are slightly similar to the technological optimal configuration. Only one operating condition is modified: the wheat straw/wheat bran ratio, which has now a value of 8.9. The environmental performances of the environmental and technological optimal configurations are really close considering the three assessed categories. The difference is more important with the economic optimum which generates 25% more impacts than the environmental and technological optimums. Nevertheless, it highlights the importance of choosing an objective, because the operating conditions of the extrusion process could strongly differ.



Endpoint category	Unit	Technological optimum	Economic optimum	Environmental optimum
Human health	*DALY*	$5.27x10^{-5}$	$7.02x10^{-5}$	$5.26x10^{-5}$
Ecosystems	*species.year*	$2.21x10^{-7}$	$3.02x10^{-7}$	$2.20x10^{-7}$
Resources	*$*	0.811	1.08	0.808

Figure 23. Endpoint categories impacts scores in function of the optimization objective.

Sensitivity analyses have been performed to study the evolution of the endpoint scores in function of each operating parameter. Figure 24 puts in evidence these results. An increase of screw rotation speed, and consequently of the energetic consumption leads to a rise of each protection area. Similar results are observed linked to the increase of water flowrate. A decrease of the quantity of sodium hydroxide causes a decrease of the environmental damages scores. Finally, variations of wheat straw input quantities generates a decrease, followed by an increase of the endpoint scores.

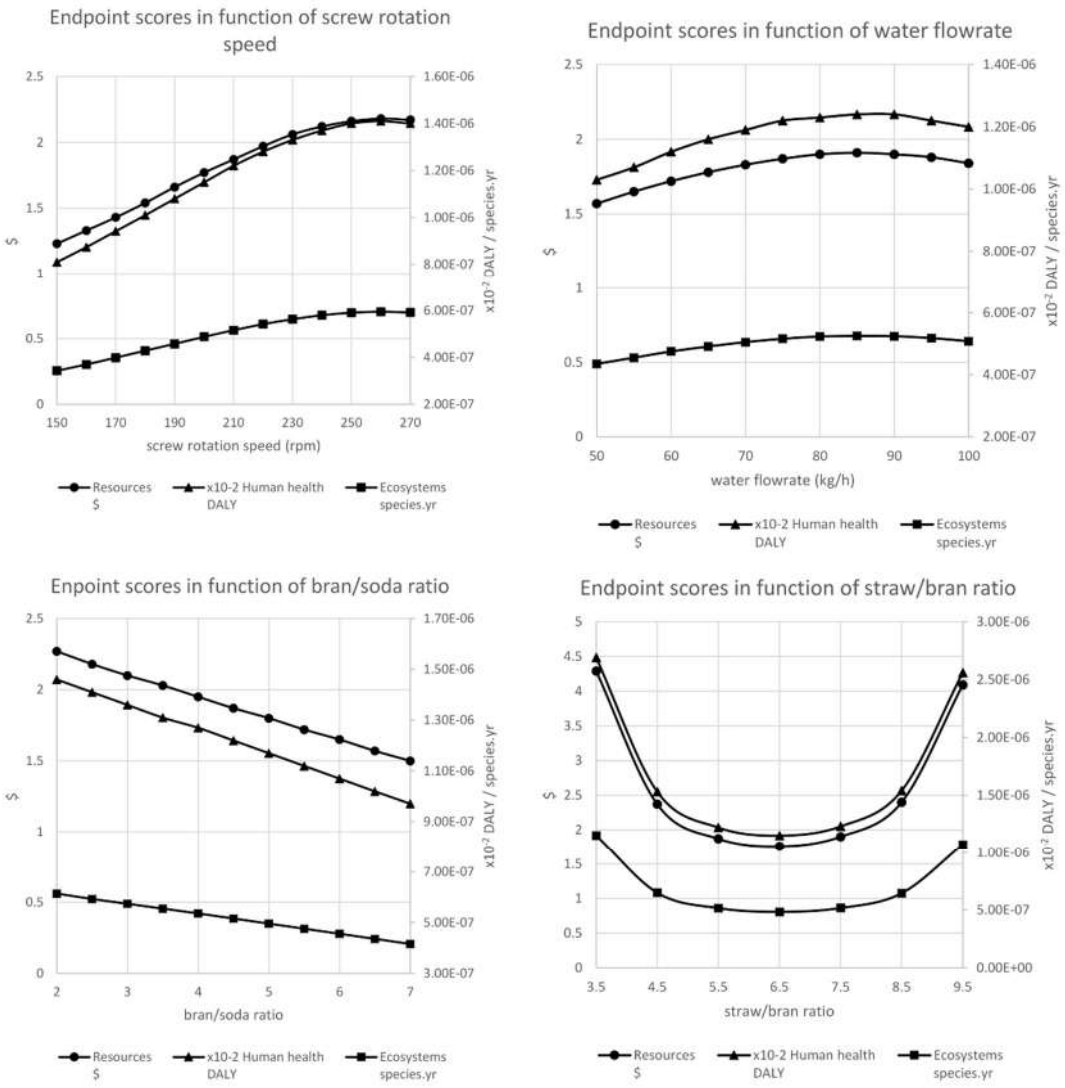


Figure 24. Influence of the four variables on the environmental damages scores.

Another assessment has been performed by separating the impacts linked to the upstream agricultural activities (wheat bran and straw production and harvest) from the impacts related to processing steps (pre-treatments and extrusion). It highlights the importance to take into account the production of biomass in the assessment, which generates significant damages on the environment. Indeed, this step contributes to 8.5 to 22.2 % to the environmental impacts scores. These results are detailed on Figure 25. They highlight the importance of assessing biorefinery and biomass-based processes and activities from a cradle to gate perspective[36]. Indeed, a gate to gate assessment could lead to neglect potentially preponderant environmental impacts. Moreover, results of an environmental optimization could be significantly different in function of the consideration or not of agricultural activities.

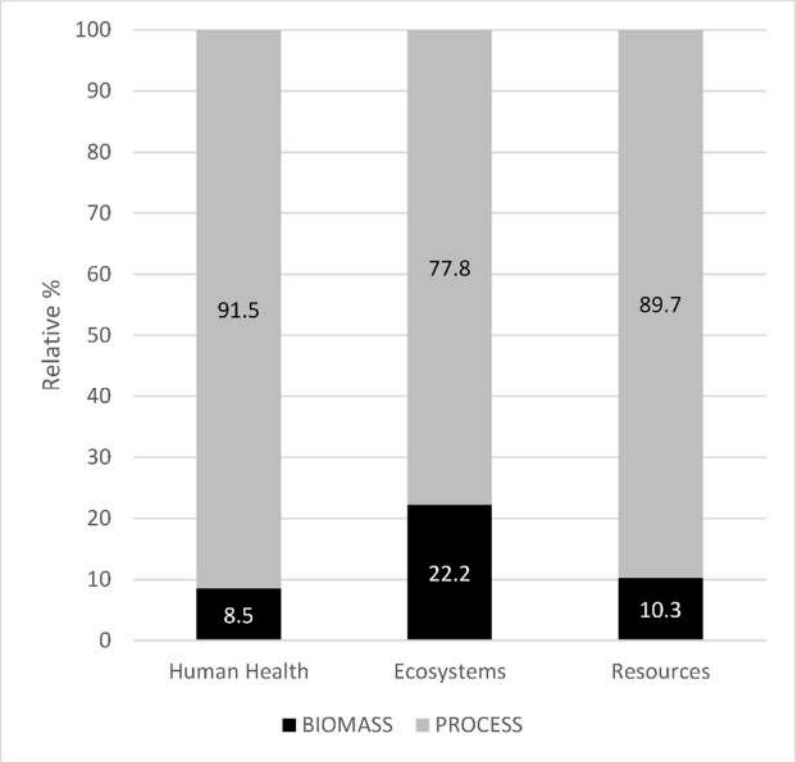


Figure 25. Highlighting of upstream agricultural activities contribution to the environmental performance.

Finally, the paramount role of the agricultural activities leads to a questioning on the representativeness of data used in the study. Indeed, these data are generic, and obtained at a national area. Significant disparities can be observed in the amount of pesticides, fertilizers or water used and it could lead to an important modification of the environmental impacts of wheat culture and harvest in function of the dedicated region. Furthermore, soil quality or possible land use changes could be taken into account. Moreover, elementary flows at the field are also strongly dependent of time. Indeed, environmental impacts of biomasses cultures can be significantly modified from one year to the next. As proposed for the economic optimum calculation, using smoothed value over a five-year period could minimize this approximation. Nevertheless, another option could be to perform consequential Life Cycle Assessments[37,38]. Indeed, it could lead to analyze and anticipate the important biomass market fluctuations and to obtain a more precise environmental profile of cereals cultures and downstream processing activities.

Table 13 summarizes the operating conditions sets of each optimal configuration and gives an overview of the production flowrates, the production costs and the environmental performances of the three different optimums.

	Technological optimum	Economic optimum	Environmental optimum
Wheat bran/sodium hydroxide ratio	*2*	*7*	*2*
Wheat straw/wheat bran ratio	*9.2*	*5.2*	*8.9*
Washing water flowrate (kg/h)	*50*	*50*	*50*
Screw rotation speed (rpm)	*150*	*270*	*150*
Hemicelluloses flowrate (kg/h)	**2.52**	**1.70**	**2.50**
Production costs (€)	**9.13**	**8.31**	**8.92**
Human health (DALY)	**$5.27x10^{-5}$**	**$7.02x10^{-5}$**	**$5.26x10^{-5}$**
Ecosystems (species.year)	**$2.21x10^{-7}$**	**$3.02x10^{-7}$**	**$2.20x10^{-7}$**
Resources ($)	**0.811**	**1.08**	**0.808**

Table 13. Summary of optimal conditions, production flows, costs and environmental damages scores.

Some major improvements could be performed to increase the potential and the detail level of this methodology. First, it could be really interesting to take into account the biogenic carbon storage and delayed emissions which is a major problematic for Life Cycle Assessments of biomass and bio-based products[39]. Once the environmental optimum is chosen, a more complete assessment could be performed, at a midpoint level, to have a more detailed vision of the environmental performance of the process, and to avoid the aggregation phase of midpoints into endpoints, which can lead to a loss of precision[40]. Moreover, a paramount way for improving should be to consider the raffinate as a co-product and not as a waste. It will lead to an allocation choice problematic, but it could significantly modify the three optimal configurations of the extrusion process. A complete modeling and optimization of the process could be performed in order to identify the hotspots and to prioritize the eco-design of the most contributive unit operations of the process from an environmental point of view. This study highlights the fact that optimizing a process and finding the most interesting operating conditions differs depending on the implied stakeholders and their relative considerations. Indeed, by improving the environmental, economic or technological performance of an extrusion process, three different operating conditions sets emerge. It should be really interesting to take into account these three considerations simultaneously, and to also integrate the social aspect in the assessment and optimization of a process. A multi-objective optimization could be performed, in order to work on the sustainable LCA and eco-design of the process[41–43]. Nevertheless, a multi-objective optimization could lead to different optimums regarding this study, because each optimized dimension represents antagonist objectives, and some trade-offs and compromises should certainly be realized and arbitrated[44].

6. Conclusions

The experimental design methodology can be applied to determine semi-empirical models representing a process running. This allows to predict the production rates, but also the economic viability of a process and in the same time its environmental performance through a life cycle perspective. Indeed, mass and energy balances obtained by experimental design can be used to facilitate and complete the inventory step in LCA. Such “dynamic Life Cycle Inventories” could increase the understanding of direct links between flows and environmental impacts, facilitate the consideration of these impacts during the design steps of a process and develop the eco-design of biorefineries.

Conclusion

Tout d'abord, la première partie de ce chapitre a permis de détailler les travaux effectués sur la modélisation des différents constituants de la biomasse et des procédés de transformation de la matière végétale au sein d'un outil de simulation de procédés. La modélisation de la biomasse végétale est réalisée par la méthode des pseudos-composés. Ainsi, la paille et le son de blé ont été modélisés comme un mélange hétérogène de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de protéines. Les constituants issus de l'hydrolyse (glucose et xylose) ont également été générés.

Cette partie a également permis de mettre en avant la possibilité d'utiliser la méthodologie des plans d'expériences pour la modélisation des opérations unitaires de bioraffinage. Cette méthode peut ainsi permettre de valoriser un grand nombre de données expérimentales et de faire intervenir les conditions opératoires du procédé comme des variables lors de sa simulation. Le couplage entre des opérations unitaires créées et des appareils déjà existants au sein des simulateurs de procédés a été abordé, permettant de réaliser une modélisation suivant une approche « boîte grise - boîte blanche ».

Ensuite, une Analyse du Cycle de Vie du procédé a été réalisée au sein de la partie II, à partir des données générées par la simulation de procédés. Cette évaluation environnementale a mis en avant, au sein du procédé, la contribution des différentes opérations unitaires constituant le procédé aux catégories d'impacts intermédiaires. Elle a ainsi permis d'orienter les modifications de conditions opératoires afin d'améliorer la performance environnementale du procédé. Une ACV comparative entre deux scénarios, avant et après modification des conditions opératoires, a validé le gain environnemental engendré par ces changements de paramètres de fonctionnement. Ainsi, il est recommandé de configurer l'extrusion bi-vis à un débit en eau minimal (50 kg/h), un rapport son/soude maximal (7), une vitesse de rotation des vis minimale (150 rpm) et un rapport paille/son de 8,9. L'ultrafiltration quant à elle doit être configurée afin de concentrer au maximum le rétentat en xylose. Ainsi, la pression transmembranaire recommandée est de 2 bars, le nombre d'étages est de 5 et le facteur de concentration fixé à 10.

De plus, une étude de sensibilité sur le choix des fiches d'inventaires associées aux activités agricoles a mis en évidence les fortes disparités en termes d'impacts sur l'environnement selon les bases de données utilisées. Il en résulte que la fiche associée à la base de données Agribalyse, choisie initialement, ne considère pas la totalité des impacts environnementaux associés à la production de la paille de blé. En effet, 100 % des impacts associés aux activités au champ sont attribués au grain de blé. Or, dans ce cas bien précis où l'Analyse du Cycle de Vie attributionnelle d'un procédé de bioraffinerie basé sur l'utilisation de paille de blé est réalisée, il parait plus pertinent que la paille soit considérée dans le système étudié avec un impact environnemental reflétant sa production (notamment les impacts associés à l'utilisation de pesticides et de fertilisants). Il est ainsi possible de modifier les données d'arrière-plan associées à la paille de blé au sein de la base de données Agribalyse afin d'allouer une partie des impacts environnementaux de la production de grain de blé à la production de paille de blé ou bien d'utiliser la base de données Agri-footprint dans l'hypothèse où des données spécifiques ne peuvent être obtenues.

D'une manière plus générale, il semble indispensable lors de la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie attributionnelles de bioraffineries de vérifier les impacts associés à la production de la biomasse végétale. Dans la mesure où il s'agit de la matière première, il semble important de s'assurer que sa production ne soit pas considérée comme sans impact sur l'environnement.

Enfin, les travaux présentés dans la partie III se focalisent sur une opération unitaire en particulier : l'extrusion de paille et de son de blé. Ces travaux permettent de démontrer le potentiel de la méthode et de son applicabilité à la fois aux domaines environnementaux et de l'optimisation des procédés. En effet, les plans d'expériences peuvent être utilisés afin de faciliter l'inventaire du cycle de vie de technologies émergentes. De plus, une étude comparative de différentes configurations de l'extrudeur a mis en avant la possibilité d'optimiser un procédé d'un point de vue environnemental, économique ou technologique. Il s'agit donc d'une méthode pouvant être utilisée pour faciliter la prise de décision.

Le chapitre suivant traite d'un exemple d'éco-conception d'un procédé de valorisation des hémicelluloses de bois, qui pourrait être intégré à des activités de production de pâte à papier (à partir de cellulose) afin de convertir une industrie papetière en bioraffinerie.

A travers ce troisième cas d'études, certaines problématiques inhérentes à l'Analyse du Cycle de Vie de procédés de bioraffinerie sont étudiées. Ainsi, la modélisation détaillée des activités de l'amont forestier est réalisée, afin de considérer les impacts associés et de limiter les approximations lors de l'évaluation des impacts environnementaux de ces activités. Le cas du carbone biogénique est également détaillé. Ce chapitre présente également la comparaison d'opérations unitaires de même fonction, pour le choix d'une technologie lors de l'éco-conception d'un procédé, et l'arbitrage dans le choix d'une biomasse particulière afin de réduire les impacts environnementaux du procédé.

Références

1. Goupy, J. *Introduction aux plans d'expériences*. (2018).

2. Weidlich, U. & Gmehling, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and. gamma.. infin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **26,** 1372–1381 (1987).

3. Gmehling, J., Li, J. & Schiller, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32,** 178–193 (1993).

4. Marechal, P. *Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agro-matériaux*. (Toulouse, INPT, 2001).

5. Zeitoun, R. Procédés de fractionnement de la matière végétale: application à la production des polysaccharides du son et de la paille de blé. (2011).

6. Zeitoun, R., Pontalier, P. Y., Marechal, P. & Rigal, L. Twin-screw extrusion for hemicellulose recovery: Influence on extract purity and purification performance. *Bioresour. Technol.* **101,** 9348–9354 (2010).

7. Jacquemin, L. *et al.* Comparison of different twin-screw extraction conditions for the production of arabinoxylans. *Carbohydr. Polym.* **116,** 86–94 (2015).

8. Jacquemin, L. Production d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle pilote. Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un agro-procédé. (2012).

9. Guinée, J. B., Cucurachi, S., Henriksson, P. J. G. & Heijungs, R. Digesting the alphabet soup of LCA. *Int. J. Life Cycle Assess.* 1–5 (2018). doi:10.1007/s11367-018-1478-0

10. González-García, S. *et al.* Environmental Life Cycle Assessment of a Swedish Dissolving Pulp Mill Integrated Biorefinery. *J. Ind. Ecol.* **15,** 568–583 (2011).

11. Lopes, E., Dias, A., Arroja, L., Capela, I. & Pereira, F. Application of life cycle assessment to the Portuguese pulp and paper industry. *J. Clean. Prod.* **11,** 51–59 (2003).

12. Wernet, G. *et al.* The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *Int. J. Life Cycle Assess.* **21,** 1218–1230 (2016).

13. Van Der Werf, H. M. G. *et al.* Creation of a public LCA database of French agricultural raw products : agriBALYSE. *7th International Conference on Life Cycle Assessment in the Agri-Food Sector, September 22-24, 2010* (2010). Available at: http://agritrop.cirad.fr/561228/. (Accessed: 29th June 2017)

14. Colomb, V. *et al.* AGRIBALYSE®, the French LCI Database for agricultural products: high quality data for producers and environmental labelling. *Oilseeds Fats Crops Lipids* **22,** (2015).

15. Huijbregts, M. A. J. *et al.* ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. *Int. J. Life Cycle Assess.* **22,** 138–147 (2017).

16. Mu, D., Seager, T., Rao, P. S. & Zhao, F. Comparative Life Cycle Assessment of Lignocellulosic Ethanol Production: Biochemical Versus Thermochemical Conversion. *Environ. Manage.* **46,** 565–578 (2010).

17. Jeswani, H. K., Falano, T. & Azapagic, A. Life cycle environmental sustainability of lignocellulosic ethanol produced in integrated thermo-chemical biorefineries. *Biofuels Bioprod. Biorefining* (2015).

18. Deng, Y., Achten, W. M., Van Acker, K. & Duflou, J. R. Life cycle assessment of wheat gluten powder and derived packaging film. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **7,** 429–458 (2013).

19. Durlinger, B. *et al.* Agri-Footprint; a Life Cycle Inventory database covering food and feed production and processing. in *Proceedings of the 9th International Conference on Life Cycle Assessment in the Agri-Food Sector* 310–7 (2014).

20. Weidema, B. Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. *J. Ind. Ecol.* **4,** 11–33 (2000).

21. Weidema Bo. Avoiding Co-Product Allocation in Life-Cycle Assessment. *J. Ind. Ecol.* **4,** 11–33 (2008).

22. Jolliet, O., Saadé, M. & Crettaz, P. *Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan*. (PPUR Presses polytechniques, 2010).

23. Clark, J. H., Farmer, T. J., Herrero-Davila, L. & Sherwood, J. Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences. *Green Chem* **18,** 3914–3934 (2016).

24. Azapagic, A. Sustainability considerations for integrated biorefineries. *Trends Biotechnol.* **32,** 1–4 (2014).

25. Kamm, B. & Kamm, M. Principles of biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **64,** 137–145 (2004).

26. Kamm, B. & Kamm, M. Biorefineries – Multi Product Processes. in *White Biotechnology* (eds. Ulber, R. & Sell, D.) **105,** 175–204 (Springer Berlin Heidelberg, 2007).

27. Cherubini, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* **51,** 1412–1421 (2010).

28. Clark, J. H. *et al.* Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. *Green Chem.* **8,** 853 (2006).

29. Clark, J. H. Green chemistry for the second generation biorefinery—sustainable chemical manufacturing based on biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82,** 603–609 (2007).

30. Van Soest, P. und & Wine, R. H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **50,** 50–55 (1967).

31. Jacquemin, L., Zeitoun, R., Sablayrolles, C., Pontalier, P.-Y. & Rigal, L. Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran. *Process Biochem.* **47,** 373–380 (2012).

32. Wright, M. M. & Brown, R. C. Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **1,** 49–56 (2007).

33. ISO, I. 14040: Environmental management–life cycle assessment–principles and framework. (2006).

34. ISO, I. 14044: Environmental Management, Life Cycle Assessment, Requirements and Guidelines. (2006).

35. Jacquemin, L. *et al.* Performance evaluation of a semi-industrial production process of arabinoxylans from wheat bran. *Process Biochem.* **50,** 605–613 (2015).

36. Sablayrolles, C. & Vaca-Garcia, C. Assessment of sustainability for the bioprocesses: Does it (really) follow life cycle thinking? *Biofuels Bioprod. Biorefining* **10,** 111–112 (2016).

37. Earles, J. M. & Halog, A. Consequential life cycle assessment: a review. *Int. J. Life Cycle Assess.* **16,** 445–453 (2011).

38. Ekvall, T. & Weidema, B. P. System boundaries and input data in consequential life cycle inventory analysis. *Int. J. Life Cycle Assess.* **9,** 161–171 (2004).

Ahlgren, S., Björklund, A., Ekman, A., Karlsson, H., Berlin, J., Börjesson, P., Ekvall, T., Finnveden, G., Janssen, M., Strid, I., 2015. “Review of Methodological Choices in LCA of Biorefinery Systems-Key Issues and Recommendations.” \iBiofuels, Bioproducts and Biorefining.

40. Rosenbaum, R. K. Selection of Impact Categories, Category Indicators and Characterization Models in Goal and Scope Definition. in *Goal and Scope Definition in Life Cycle Assessment* (ed. Curran, M. A.) 63–122 (Springer Netherlands, 2017). doi:10.1007/978-94-024-0855-3_2

41. Julio, R., Albet, J., Vialle, C., Vaca-Garcia, C. & Sablayrolles, C. Sustainable design of biorefinery processes: existing practices and new methodology. *Biofuels Bioprod. Biorefining* (2017).

42. Janssen, M., Chambost, V. & Stuart, P. Choice of a sustainable forest biorefinery product platform using an MCDM method. in *Design for Energy and the Environment: Proceedings of the Seventh International Conference on the Foundations of Computer-Aided Process Design* 389 (2009).

43. Gassner, M. & Maréchal, F. Methodology for the optimal thermo-economic, multi-objective design of thermochemical fuel production from biomass. *Comput. Chem. Eng.* **33,** 769–781 (2009).

44. Azapagic, A. & Clift, R. The application of life cycle assessment to process optimisation. *Comput. Chem. Eng.* **23,** 1509–1526 (1999).

CHAPITRE V : PROCEDE DE VALORISATION DU XYLOSE ISSU DE COPEAUX DE BOIS

- Modélisation détaillée des processus de régénération, de croissance et d'exploitation de cinq types d'essences de bois. Prise en compte du carbone biogénique stocké et relâché par la biomasse végétale lors de l'évaluation des impacts environnementaux.

- Modélisation et simulation du procédé d'extraction et de purification du xylose issu de copeaux de bois. Identification de la technologie d'hydrolyse offrant la meilleure performance environnementale, dans un but d'éco-conception du procédé.

- Analyse du Cycle de Vie comparative des différentes essences de bois, en se basant sur la différenciation de leurs exploitations et de leurs compositions chimiques, afin d'identifier la variété dont l'exploitation génère les impacts environnementaux les plus faibles.

Sommaire

CHAPITRE V : PROCEDE DE VALORISATION DU XYLOSE ISSU DE COPEAUX DE BOIS 212

Introduction **215**

I. Modélisation de l'amont forestier. Prise en compte du carbone biogénique **216**

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude 218

2. Inventaire du Cycle de Vie 219

3. Evaluation des impacts environnementaux 225

4. Interprétations et analyses de sensibilité 232

II. Eco-conception d'un procédé de valorisation de xylose de bois : aide à la décision pour le choix d'opérations unitaires et de la biomasse utilisée **240**

1. Modélisation et simulation du procédé d'extraction et de purification du xylose issu du bois 240

1.1 Réacteur autoclave 241

1.2 Extraction accélérée par solvant (ASE) 242

1.3 Représentation des deux procédés 243

2. Eco-conception du procédé : choix de la technologie d'hydrolyse à l'aide d'indicateurs environnementaux 244

2.1 Détermination de la technologie utilisée pour l'extraction 244

2.2 Détermination des conditions opératoires optimales 247

2.3 ACV du procédé basé sur l'ASE – Données complémentaires 249

3. Analyse de sensibilité sur le choix de l'essence de bois offrant la meilleure performance environnementale 254

Conclusion **258**

Références **260**

Introduction

Le chapitre IV, sur la valorisation de la paille et du son de blé, a permis de démontrer qu'il était possible de modéliser, de simuler et de réaliser l'évaluation environnementale d'un procédé de bioraffinerie afin d'en réduire les impacts sur l'environnement de manière significative. Ce chapitre a également mis en évidence la nécessité de toujours évaluer les impacts du procédé en pensée cycle de vie afin d'éviter les transferts de pollution entre opérations unitaires. Enfin, le potentiel d'optimisation d'un procédé d'un point de vue technique, économique et environnemental a été étudié.

Le chapitre V se focalise quant à lui sur un procédé développé dans le but d'extraire, de purifier et de valoriser le xylose, un des sucres constitutifs des hémicelluloses, issu du bois.

Ce procédé pourrait être utilisé en amont des activités d'une industrie papetière, basée sur le procédé Kraft, dans l'optique de la transformer en une bioraffinerie de bois[1,2]. Traditionnellement, seule la cellulose est extraite du bois et valorisée en pâte à papier. Les autres fractions du bois sont incinérées afin de produire de l'énergie, qui est utilisée au sein du procédé Kraft et redistribuée sur le réseau électrique français.

Les travaux présentés ci-après permettent de mettre en évidence l'importance de certains choix méthodologiques clés lors de la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie de procédés de bioraffinerie.

Ainsi, dans un premier temps, une évaluation des impacts environnementaux liés à la production et à l'exploitation de la biomasse forestière est réalisée. Cette étude permet de travailler sur la modélisation détaillée de l'amont agricole d'un procédé de bioraffinerie afin de prendre en compte certaines spécificités telles que le stockage et le relargage du carbone biogénique lors de la croissance de la biomasse végétale. De plus, les différentes essences de bois sont modélisées différemment afin de prendre en compte le plus précisément possible les éventuelles différences d'impacts sur l'environnement entre variétés de bois. Cette partie permet ainsi d'effectuer la comparaison des impacts de chaque essence de bois afin de faciliter la prise de décision quant au choix d'une matière première pour les bioraffineries.

Ensuite, une étude du procédé d'extraction du xylose est réalisée. Deux technologies différentes permettant l'hydrolyse sont évaluées, dans un but d'éco-conception du procédé, afin de déterminer l'opération générant le moins d'impacts sur l'environnement. Une analyse de l'influence des conditions opératoires sur les impacts environnementaux du procédé est réalisée dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales. Enfin, des travaux de recherche sur le choix de la matière première permettant de minimiser les impacts du procédé sont exposés.

I. Modélisation de l'amont forestier. Prise en compte du carbone biogénique

Les activités agricoles et de production de la biomasse peuvent potentiellement générer des impacts environnementaux significatifs[3]. Ainsi, une étude comparative réalisée par Jeswani et al. (2015)[4] détaille les impacts sur l'environnement de la production de bioéthanol, issu de quatre types de biomasses différents (paille de blé, peuplier, miscanthus et rémanents forestiers). Sur certaines catégories étudiées, la production et l'exploitation de la matière première génère des impacts environnementaux supérieurs à ceux liés au fonctionnement du procédé de production d'éthanol. Ainsi, le changement climatique, les toxicités humaine, terrestre et marine ainsi que l'utilisation des sols sont des indicateurs environnementaux majoritairement liés aux activités agricoles en amont du procédé. On retrouve des résultats permettant de tirer les mêmes conclusions dans de nombreuses études relatives à l'évaluation environnementale de procédés de bioraffinerie. Ainsi, Mu et al. (2010)[5] ont déterminé que la production de biomasse lignocellulosique (paille de blé, copeaux de peuplier, tiges de maïs et papier usagé) générait des impacts supérieurs au procédé de bioraffinerie en ce qui concerne les émissions de gaz à effet de serre ou la consommation de ressources fossiles notamment.

En France, le secteur agricole et de la sylviculture est responsable de 19 % des émissions de gaz à effets de serre, soit 98,9 millions de tonnes d'équivalent CO_2, comme le montrent les figures 1 et 2[6].

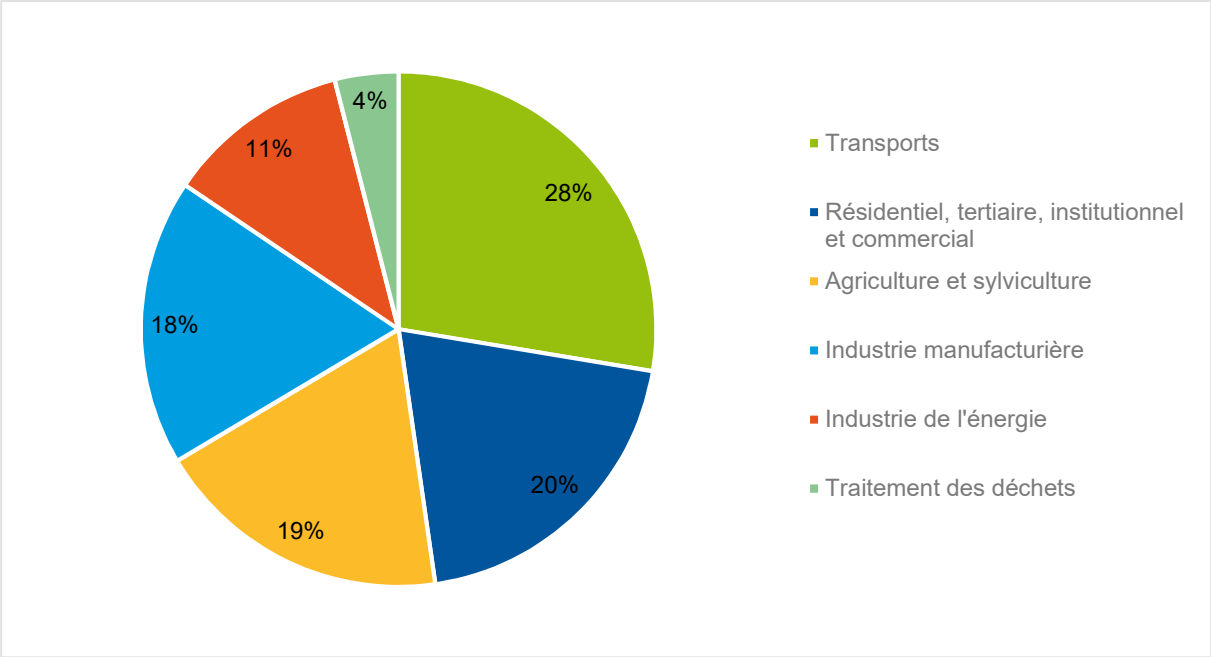
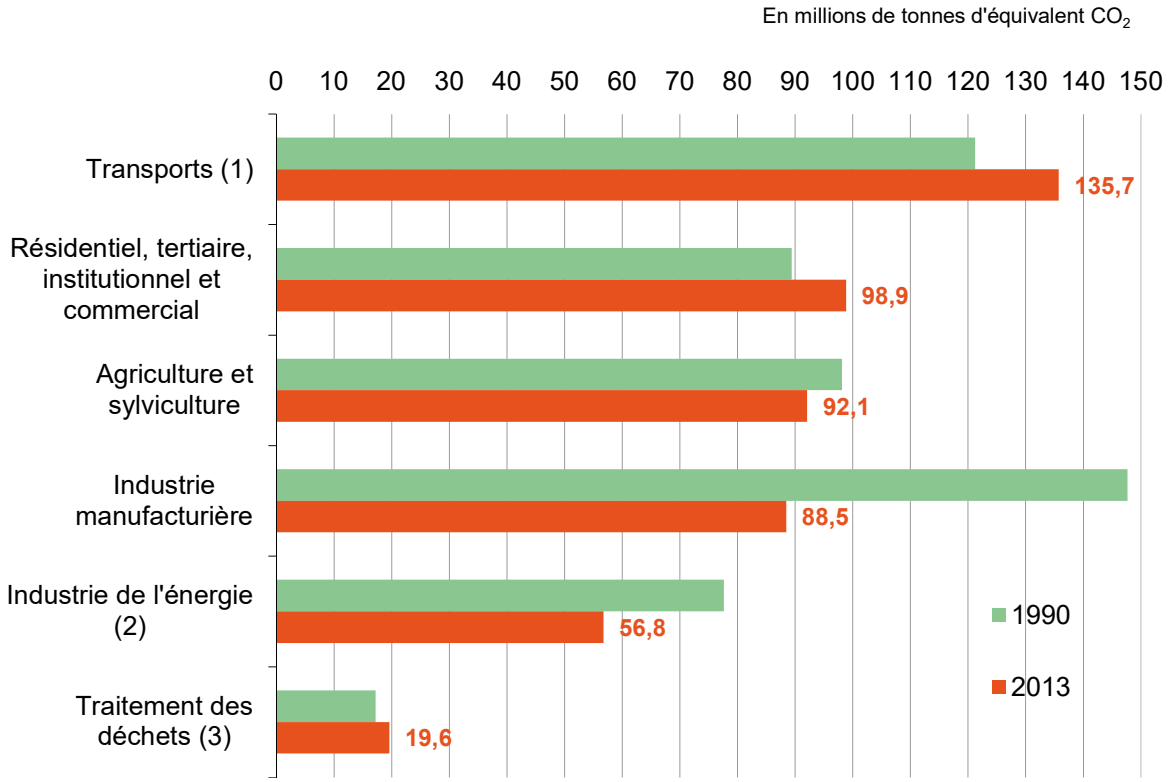


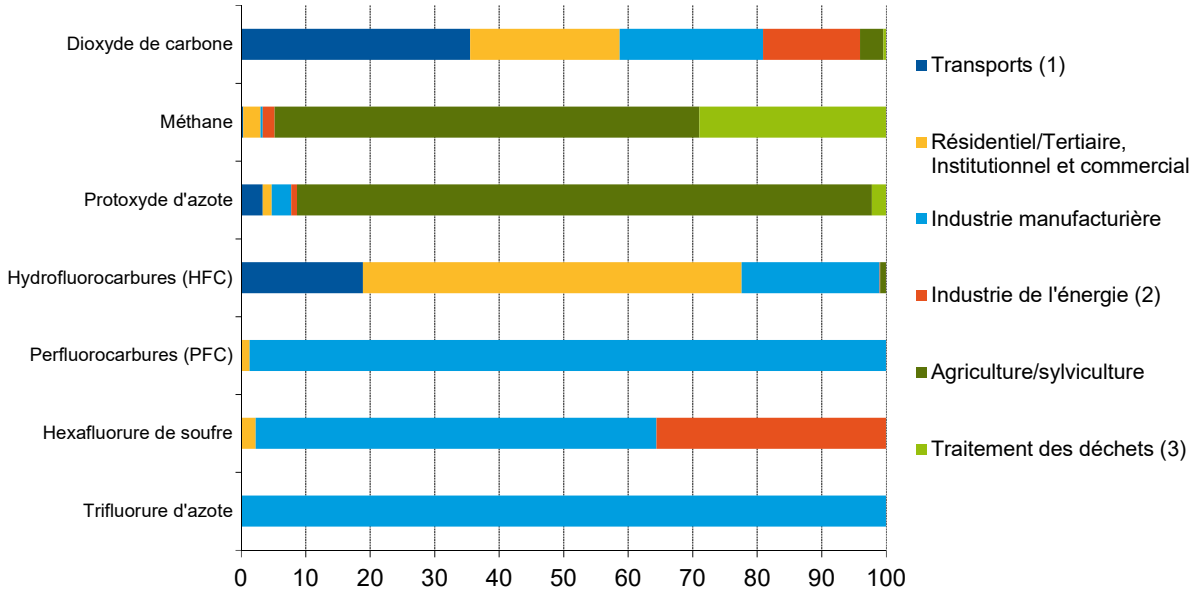
Figure 1. Contribution relative des secteurs industriels aux émissions de gaz à effets de serre, en 2013 (en %), d'après le ministère de la transition écologique et solidaire[6].



Notes : hors UTCF (utilisation des terres, leurs changements et la forêt) ; (1) aérien et maritime : trafic domestique uniquement ; (2) y compris incinération des déchets avec récupération d'énergie ; (3) hors incinération des déchets avec récupération d'énergie, et hors captage de biogaz.

Figure 2. Emissions de gaz à effets de serre en France, par secteur, d'après le ministère de la transition écologique et solidaire[6].

L'étude des gaz à effets de serre, présentée par la figure 3, démontre que l'agriculture est principalement responsable des émissions de méthane (à hauteur de 66 % des émissions industrielles totales), et de protoxyde d'azote (89 % des émissions totales). Ces deux gaz ont des potentiels de réchauffement globaux sur cent ans (PRG_{100}) fortement supérieurs au dioxyde de carbone. En effet, selon le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC)[7], le méthane fossile possède un PRG_{100} de 36,75 tandis que le PRG_{100} du protoxyde d'azote est de 298. Le méthane est essentiellement issu de la fermentation entérique et donc de l'élevage, et n'est donc pas directement lié aux activités de production de biomasse végétale. Cependant, la décomposition organique de la biomasse génère des émissions de méthane biogénique (dont le $PRG_{100\ est}$ de 34[8]). Le protoxyde d'azote quant à lui provient essentiellement de l'épandage d'engrais azotés minéraux et organiques.



Notes : hors utilisation des terres, leur changement et la forêt ; les % présentés sont calculés à partir des quantités de GES exprimées en équivalent CO_2 ; [1] trafic domestique uniquement ; [2] y compris incinération des déchets avec récupération d'énergie ; [3] hors incinération des déchets avec récupération d'énergie.

Figure 3. Part des secteurs d'activités dans les émissions des 6 principaux gaz à effets de serre, d'après le ministère de la transition écologique et solidaire[6].

1. Définition des objectifs et du champ de l'étude

L'objectif principal de cette Analyse du Cycle de Vie est d'étudier les impacts environnementaux potentiels des activités forestières réalisées en amont du procédé Kraft d'une usine de production de pâte à papier.

Cette Analyse du Cycle de Vie permet ainsi de comparer les impacts sur l'environnement de différentes essences de bois, dans la perspective de faciliter le choix de la matière première à utiliser pour le fonctionnement du procédé. L'évaluation environnementale de l'amont forestier vise également à comparer les différents itinéraires sylvicoles pratiqués, afin de déterminer quelles sont les bonnes pratiques à appliquer, d'un point de vue environnemental.

L'évaluation des impacts de la croissance et de l'exploitation forestière sur l'environnement permet de prendre en compte le carbone biogénique stocké lors de la phase de croissance forestière et restitué lors de la fin de vie du produit.

Enfin, l'ACV réalisée sur l'amont forestier sera réutilisée afin d'étudier les impacts environnementaux du procédé permettant la valorisation du xylose issu du bois. Cette étude est donc réalisée dans une vision étendue du cycle de vie (*from cradle to gate*) afin de ne pas omettre d'impacts environnementaux significatifs liés aux activités de croissance et d'exploitation forestière.

Néanmoins, les étapes du cycle de vie en aval des activités d'extraction et de valorisation du xylose ne sont pas prises en compte, dans la mesure où ces étapes n'ont pas d'influence sur l'éco-conception du procédé.

L'unité fonctionnelle retenue pour cette étude est :

Produire 1 tonne du mix bois utilisé comme entrant du procédé Kraft.

La composition détaillée du mix bois est présentée ci-dessous dans les tableaux 1 et 2.

2. Inventaire du Cycle de Vie

Le bois utilisé en entrée du procédé Kraft est un mélange de différentes essences. Le tableau 1 exprime la proportion de bois de feuillus, de bois de résineux et d'eucalyptus dans le mix bois étudié. Le bois de résineux est une essence unique : le pin maritime des Landes. Les essences de bois de feuillus sont quant à elles multiples : du hêtre, du peuplier, du chêne, du châtaignier, du platane, du bouleau et de l'aulne. Le tableau 2 détaille les proportions des différentes essences de bois de feuillus.

	Proportion (%)
Feuillus	51 %
Résineux	47 %
Eucalyptus	2 %

Tableau 1. Répartition des quantités de bois de feuillus, résineux et eucalyptus utilisées pour le procédé Kraft.

Feuillus	Peuplier	34 %
	Hêtre	24 %
	Chêne	22 %
	Châtaignier	11 %
	Bouleau	6 %
	Aulne	2 %
	Platane	1 %

Tableau 2. Répartition des différentes essences de bois de feuillus.

Afin de représenter au mieux les impacts sur l'environnement de l'amont forestier d'une usine de production de pâte à papier Kraft, des arbres des processus différents ont été réalisés afin de différencier les pratiques sylvicoles en fonction des essences de bois. Ceci permet également d'obtenir un niveau de détail supérieur en matière d'impacts sur l'environnement. Ainsi, il est possible de comparer les impacts générés par la production et l'exploitation de chaque essence, et ainsi de déterminer quels sont les types de bois engendrant les impacts les plus significatifs. Il est ainsi possible par cette méthode d'éventuellement arbitrer des choix potentiels de biomasse à utiliser ou non.

Il est donc nécessaire de distinguer les différentes essences de bois lors de la réalisation de l'ACV de l'amont forestier, car les étapes de croissance ou d'exploitation de la forêt diffèreront selon la nature du bois.

Ainsi, cinq arbres des processus différents ont été créés afin de représenter les différentes voies d'exploitation forestières, en fonction des techniques d'abattage et d'ébranchage, des techniques de débardage utilisées ou encore du type de croissance des essences de bois. Certaines essences de bois ayant des pratiques de croissance et d'exploitation identiques, elles se retrouvent regroupées en un seul arbre des processus. C'est le cas du chêne, du châtaignier, du platane, du bouleau et de l'aulne. Les différents arbres des processus sont donc nommés :

- Hêtre
- Chêne, Châtaignier, Platane, Bouleau et Aulne
- Eucalyptus
- Peuplier
- Pin maritime des Landes (résineux)

Ces arbres des processus peuvent être classés en deux catégories, en fonction du type de régénération des forêts. Ainsi, il est important de distinguer les essences de bois dont la régénération est naturelle (hêtre, chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne, eucalyptus) des essences à régénération artificielle (peuplier et pin maritime des Landes). La figure 4 représente les trois arbres des processus à croissance naturelle, tandis que la figure 5 représente les deux arbres des processus à croissance artificielle.

Ces cinq arbres des processus différents se basent sur les données issues des itinéraires techniques recommandés et de guides de bonnes pratiques pour l'exploitation forestière des différentes essences. Ces guides proviennent d'organismes tels que l'Office National des Forêts (ONF)[9], le Centre National de la Propriété Forestière (CNPF)[10] ou de documentations spécialisées tels que les Schémas Régionaux de Gestion Sylvicole (SRGS)[11]. L'élaboration des arbres des processus est également basée sur des données fournies par des acteurs industriels de l'industrie sylvicole.

Comme cela est indiqué sur la figure 5, la régénération artificielle des forêts fait intervenir des étapes de labour, de préparation des sols, d'utilisation d'engrais, de plantation et de traitements phytosanitaires.

Les différences entre les arbres des processus se font ensuite sur l'étape d'exploitation des forêts. Ainsi, sont distingués :

- les techniques d'abattage et d'ébranchage, qui peuvent être manuelles (tronçonneuse) ou bien mécanisées (abatteuse) ;
- le débardage, qui peut être réalisé au porteur ou bien au skidder ;

Les transports du bois vers l'usine de production de pâte à papier sont également pris en compte. Il existe deux types de transport du bois : par camion ou bien par train.

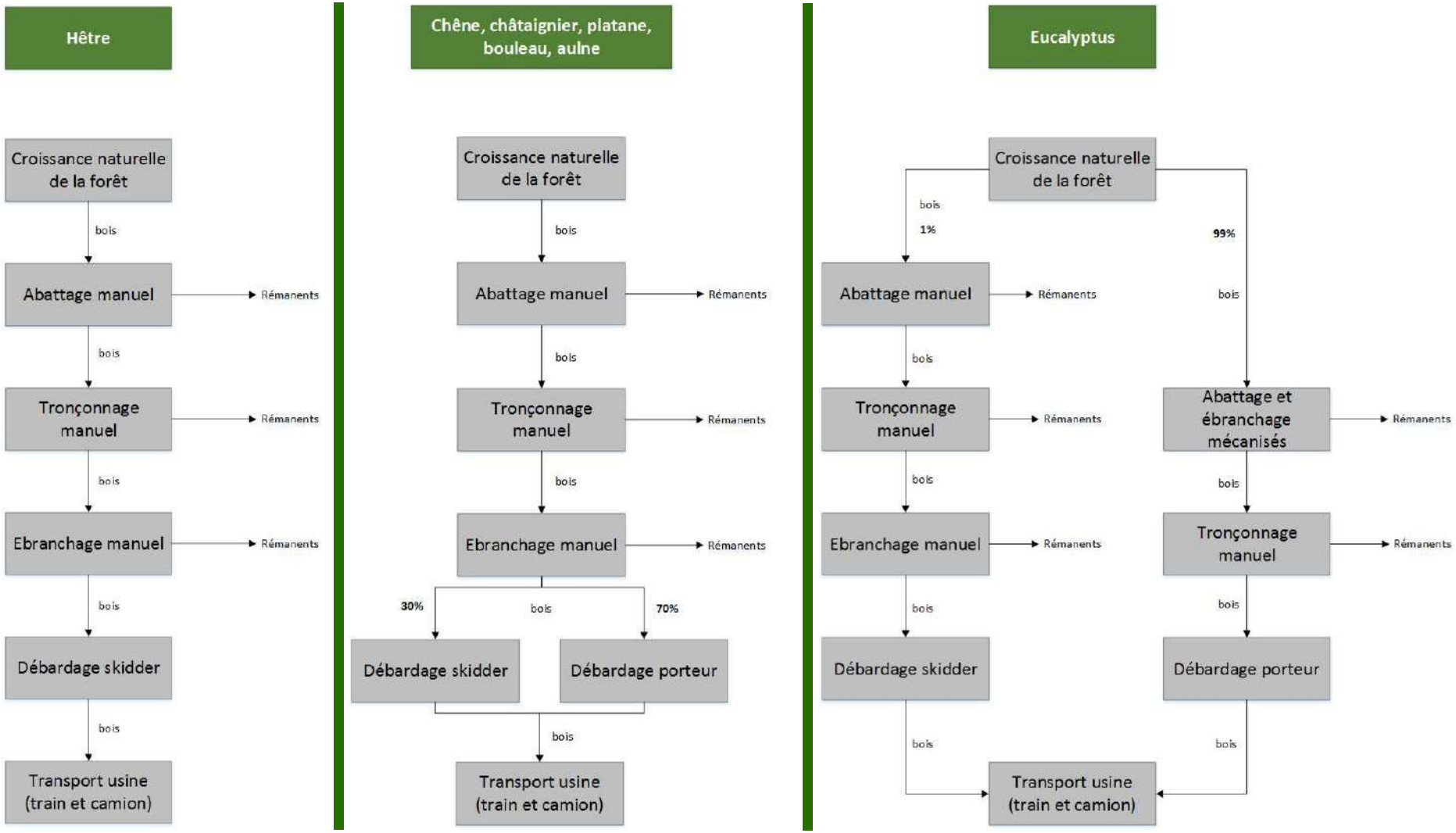


Figure 4. Arbres des processus des essences de bois à croissance naturelle.

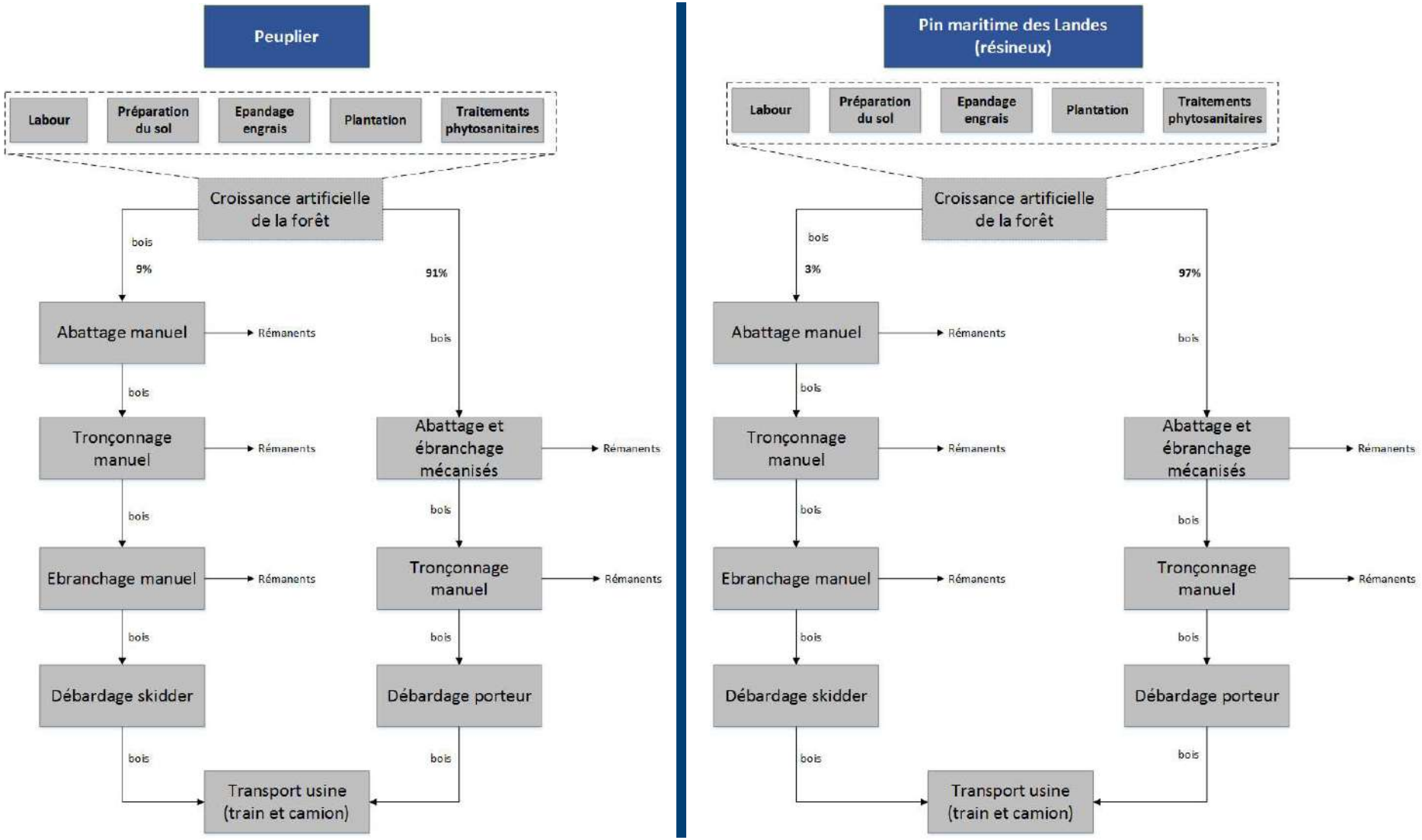


Figure 5. Arbres des processus des essences de bois à croissance artificielle.

Les tableaux de données d'inventaire présentant l'origine des données de premier plan, leur qualité et les fiches utilisées pour les données d'arrière-plan sont disponibles en annexe.

En se basant sur les données fournies par différents acteurs industriels, les hypothèses suivantes ont été réalisées :

Rémanents forestiers :

- L'abattage génère 20 % de pertes par rapport à la masse totale initiale de l'arbre. Ainsi, pour un arbre de 1 kg, 800 g seront récupérés pour être exploités, et 200 g seront considérés comme des rémanents forestiers.
- Le tronçonnage génère 5 % de pertes supplémentaires.
- L'ébranchage génère 1 % de pertes supplémentaires.

Durées d'exploitations :

- Les rendements d'exploitation forestière manuelle sont de 3 000 tonnes/an. En se basant sur une base de 250 jours travaillés par an, à raison de 8 heures par jour, il en résulte qu'une tonne de bois est exploitée et préparée en 40 minutes. Ce temps est réparti en 8 minutes d'abattage, 12 minutes de tronçonnage et 20 minutes d'ébranchage.
- L'exploitation mécanisée a un rendement de production de 20 000 tonnes/an. Ainsi, une tonne de bois est exploitée en 6 minutes. L'exploitation mécanisée comprend l'abattage et l'ébranchage. Le tronçonnage réalisé en suivant est toujours manuel.

Débardage :

- Le débardage au skidder a un rendement de l'ordre de 10 000 tonnes/an. Avec les mêmes hypothèses de temps de travail que précédemment, une tonne de bois est débardée en 12 minutes.
- Le débardage au porteur a quant à lui un rendement de l'ordre de 15 000 tonnes/an. Avec les mêmes hypothèses de temps de travail que précédemment, une tonne de bois est débardée en 8 minutes.

Transport du bois :

- Le transport du bois est essentiellement réalisé par camion. 65 % de la quantité totale de bois est acheminée par camion. Le rayon d'approvisionnement moyen en bois est de 247 km.
- Le transport en train représente 35 % du transport total de bois. 92 % du bois acheminé par train possèdent un rayon d'approvisionnement moyen de 650 km (provenance : depuis Saint Pierre des Corps). Les 8 % restants ont un rayon d'approvisionnement moyen de 320 km (provenance : depuis Le Boulou).

Scénario de régénération artificielle des forêts :

- Les impacts liés aux étapes de labour, de préparation du sol, d'épandage d'engrais, de plantation et de traitements phytosanitaires ont été divisés par la durée d'exploitation de la forêt, afin de rapporter ces émissions à un an. Ces impacts ont ensuite été ajoutés aux

impacts totaux de l'exploitation annuelle des forêts (140 075 tonnes sont exploités annuellement pour une usine de pâte à papier). Enfin, ces impacts sont ramenés à une tonne du mix bois.

- L'épandage d'engrais est réalisé trois fois lors de la régénération artificielle des forêts, les trois premières années. Les autres étapes ne sont réalisées qu'une seule fois, la première année.
- L'engrais utilisé est du superphosphate triple à 45 %. La quantité utilisée est de 135 kg/ha.
- Pour la plantation, 3 kg de graines sont nécessaires par hectare. Les rendements par hectare utilisés sont de l'ordre de 12 m^3 de bois/ha/an soit 10,56 t de bois/ha/an. Ces rendements sont utilisés afin de calculer les quantités de pesticides, de fertilisants, ainsi que l'utilisation des différentes machines (labour, préparation des sols…) lors de l'établissement d'un scénario de régénération artificielle.
- Les traitements phytosanitaires sont réalisés à l'aide de glyphosate, avec une application de 1,2 kg/ha.
- Les modèles d'émissions utilisés sont les modèles par défaut issus de la base de données Ecoinvent. Ainsi, 100 % des émissions directes sont réalisées vers le compartiment sol. Les recommandations de la PEFCR[8] sont d'estimer que 90 % des émissions vont au sol, 9 % vers l'air et 1 % dans l'eau. De plus, le devenir des engrais et des produits phytosanitaires n'est pas considéré. L'utilisation de ces hypothèses simplificatrices est justifiée par le fait que ces étapes ne contribuent pas de façon significative aux impacts environnementaux du procédé évalué, sur l'ensemble de son cycle de vie (figure 30).
- La durée d'exploitation d'une forêt varie selon le type d'essence. On distingue les coupes d'éclaircies et les coupes rases. A la suite d'une coupe rase, le cycle d'exploitation forestière est terminé. Ainsi, le pin maritime des Landes est exploité pendant 50 ans avant sa coupe rase. Le peuplier est exploité pendant 100 ans. Ces données seront utilisées pour évaluer les impacts de la régénération artificielle de ces deux essences sur une année. Les coupes d'éclaircies sont réalisées à des temporalités différentes en fonction des essences de bois considérées. Ainsi, les essences de hêtre, de chêne, châtaignier, platane, bouleau et aulne connaissent une coupe d'éclaircie tous les 40 ans. L'eucalyptus et les résineux sont coupés tous les 10 ans, et le peuplier tous les 20 ans.
- La figure 6 représente le cycle d'exploitation d'une forêt de pin maritime des Landes. Les étapes de régénération artificielle sont représentées, et leurs impacts sont lissés sur 50 ans. Des récoltes (coupes d'éclaircies) ont lieu tous les 10 ans. Ainsi, le carbone stocké lors de la croissance des arbres est calculé sur 10 ans, tout comme le carbone relâché par la décomposition des rémanents forestiers.

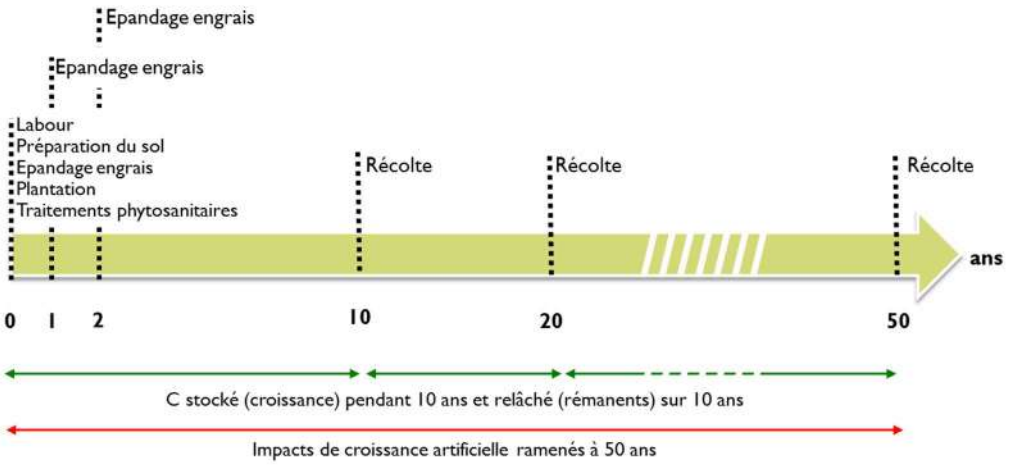


Figure 6. Cycle d'exploitation d'une forêt de résineux.

Calcul du Carbone biogénique stocké et relâché :

Le calcul du carbone biogénique est basé sur les travaux de Ximenes et al. (2008)[12].

- Pour un arbre, 65 % de sa masse totale est de la matière sèche.
- On considère également que 50 % de la matière sèche est du carbone.
- 20 % de la biomasse est présente sous le sol (racines) donc un coefficient multiplicateur de 120 % est utilisé.
- La masse de CO_2 est égale à : $m_{CO2} = 3,67 \times m_C$

Ainsi, on obtient : $\boldsymbol{m_{CO2}\ séquestré = m_{arbre} \times 0,65 \times 0,5 \times 3,67 \times 1,2}$

A l'aide de cette équation, il est possible de calculer le dioxyde de carbone séquestré lors de la phase de croissance de l'arbre en fonction de la masse de bois exploitée, ainsi que la quantité de dioxyde de carbone qui sera relâchée lors de la décomposition des rémanents forestiers en fonction de la masse de rémanents. Les émissions de dioxyde de carbone biogénique associées aux rémanents sont prises en compte lors des étapes générant ces rémanents (abattage, ébranchage, tronçonnage).

Cette équation permet d'évaluer la quantité totale de CO_2 séquestrée lors de toute la croissance de l'arbre, jusqu'à sa coupe (coupe d'éclaircie). La masse de carbone séquestrée par chaque essence de bois est donc ensuite divisée par la durée entre chaque coupe d'éclaircie, afin de comparer la quantité de carbone stockée par chaque essence de bois sur une année, et d'identifier, en considérant les exploitations (manuelle et mécanisée), le transport et la régénération, l'essence de bois ayant la meilleure performance environnementale sur un an.

Au sein des méthodes d'évaluation des impacts environnementaux, les facteurs de caractérisation du dioxyde de carbone fossile et du dioxyde de carbone biogénique sont, pour un horizon temporel de 100 ans, respectivement égaux à 1 et à -1[13].

3. Evaluation des impacts environnementaux

La méthode d'évaluation des impacts environnementaux utilisée est ReCiPe 2016 Midpoint (H) v1.01 / Global / Caractérisation. Les rémanents forestiers sont considérés comme des déchets non traités. Ainsi, ce système ne conduit à la création que d'un seul produit : une tonne de bois. La totalité des impacts environnementaux sont donc alloués à la production du mix bois étudié.

Ainsi, la première évaluation, dont les résultats sont présentés à l'aide de la figure 7, permet d'évaluer la contribution relative aux impacts sur l'environnement des quatre étapes clés de l'amont forestier pour le mix bois étudié (les cinq types d'essences de bois, dans les proportions du mix étudié) : la régénération artificielle du peuplier et du pin maritime des Landes, la phase de croissance forestière des cinq types d'essences forestières, l'exploitation forestière de toutes les essences et le transport du bois.

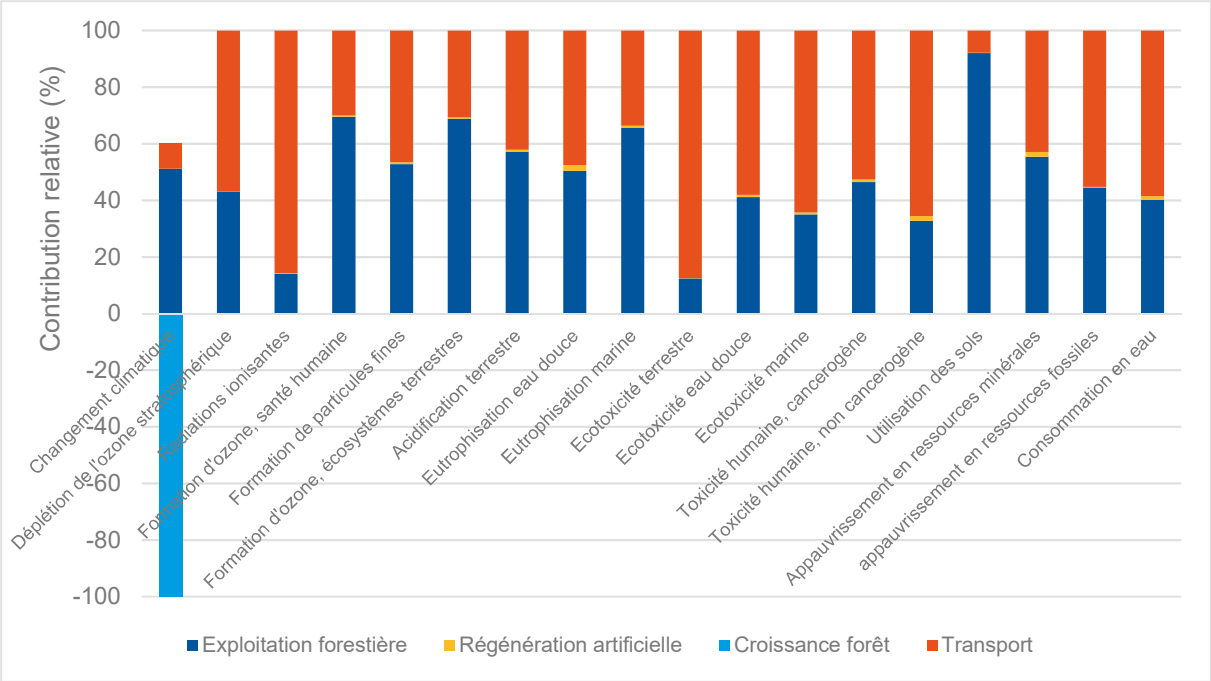


Figure 7. Evaluation des impacts environnementaux liés à l'exploitation forestière, à la régénération artificielle, au transport et à la croissance des forêts du mix bois étudié. ReCiPe 2016 Midpoint.

Ainsi, il apparait clairement que la régénération artificielle des forêts présente un impact négligeable sur l'environnement, en comparaison des autres étapes du cycle de vie de l'amont forestier. En effet, elle ne représente au maximum que 2 % des impacts totaux, pour l'eutrophisation en eau douce. Ceci peut être expliqué par le fait que les processus de régénération artificielle ne sont appliqués qu'une seule fois sur l'ensemble du cycle d'exploitation des forêts, à la différence de cultures annuelles (maïs, blé), pour lesquelles ces traitements sont annuels et engendrent donc des impacts significatifs.

Il apparait également que la répartition des impacts environnementaux est partagée entre le transport et l'exploitation forestière de façon équilibrée (avec des contributions entre 40 et 60 %) pour la quasi-totalité des catégories d'impacts étudiées. Toutefois, le transport du bois est clairement l'étape prépondérante en ce qui concerne la création de radiations ionisantes et l'écotoxicité terrestre. En effet, le transport du bois est responsable respectivement de 86 % et 88 % de la totalité des impacts de ces deux catégories.

Des résultats fortement similaires apparaissent dans la littérature. En effet, une étude menée par Neupane et al. (2011)[14] sur l'Analyse du Cycle de Vie de copeaux de bois pour la production d'éthanol met en avant les contributions relatives aux impacts environnementaux de différentes étapes liées au forêts à régénération artificielle. Ainsi, sont distinguées les étapes de préparation des sols, de plantation, d'entretien, la récolte du bois ou encore le transport (par camion). Les résultats de cette étude mettent en évidence la faible contribution des étapes de régénération artificielle par rapport au transport et à l'exploitation. Ainsi, sur l'ensemble des catégories étudiées, la régénération artificielle n'est responsable que d'environ 5 % des impacts totaux, tandis que le transport contribue à hauteur de 35 % à 60 % et que l'exploitation engendre en moyenne 50 % des impacts totaux.

Une analyse détaillée de l'impact du transport en termes de radiations ionisantes permet de déterminer que ces impacts sont majoritairement liés à deux substances : le Radon 222 et le

Carbone 14. Leur contribution relative est représentée par la figure 8. Ces substances étant nucléaires, elles sont liées au mix énergétique français, et donc à la consommation électrique. En matière de transport, ces impacts sont donc essentiellement liés au transport de bois par train (responsable à environ 74 % de l'ensemble des radiations ionisantes), comme le montre le diagramme de Sankey du transport du bois (figure 9).

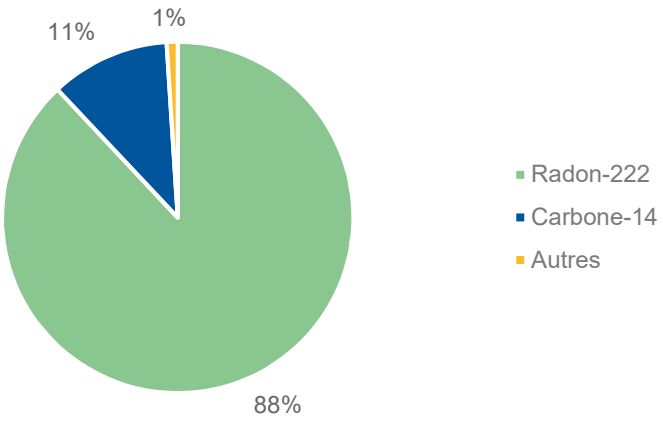


Figure 8. Analyse par substances sur l'étape de transport pour le mix bois étudié. Catégorie d'impact intermédiaire : radiations ionisantes. ReCiPe 2016 Midpoint.

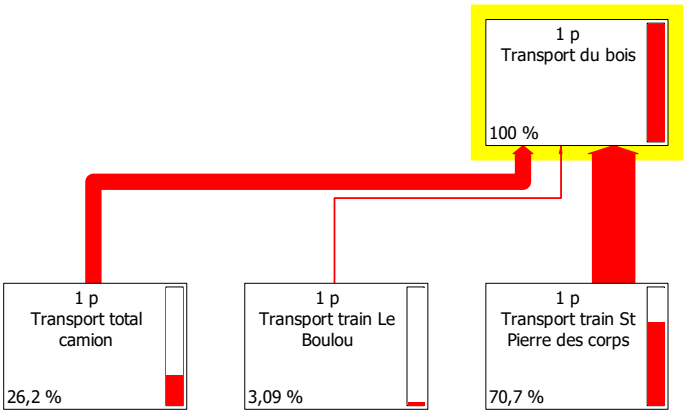


Figure 9. Diagramme de Sankey représentant la contribution relative du transport par train (depuis Le Boulou et Saint Pierre des Corps) et camion à la génération de radiations ionisantes, pour l'ensemble des étapes de l'amont forestier pour le mix bois étudié. Catégorie d'impact intermédiaire : radiations ionisantes. ReCiPe 2016 Midpoint.

Si, en ce qui concerne la formation de radiations ionisantes, c'est le train qui génère le plus d'impacts, ce n'est pas le cas pour les autres catégories d'impacts étudiées. En effet, la figure 10 met clairement en évidence la prépondérance du camionnage dans les impacts environnementaux liés au transport de bois. Ceci est essentiellement dû au fait que le transport par camion est largement plus utilisé que le transport par train, puisque 65 % du bois est acheminé par camion.

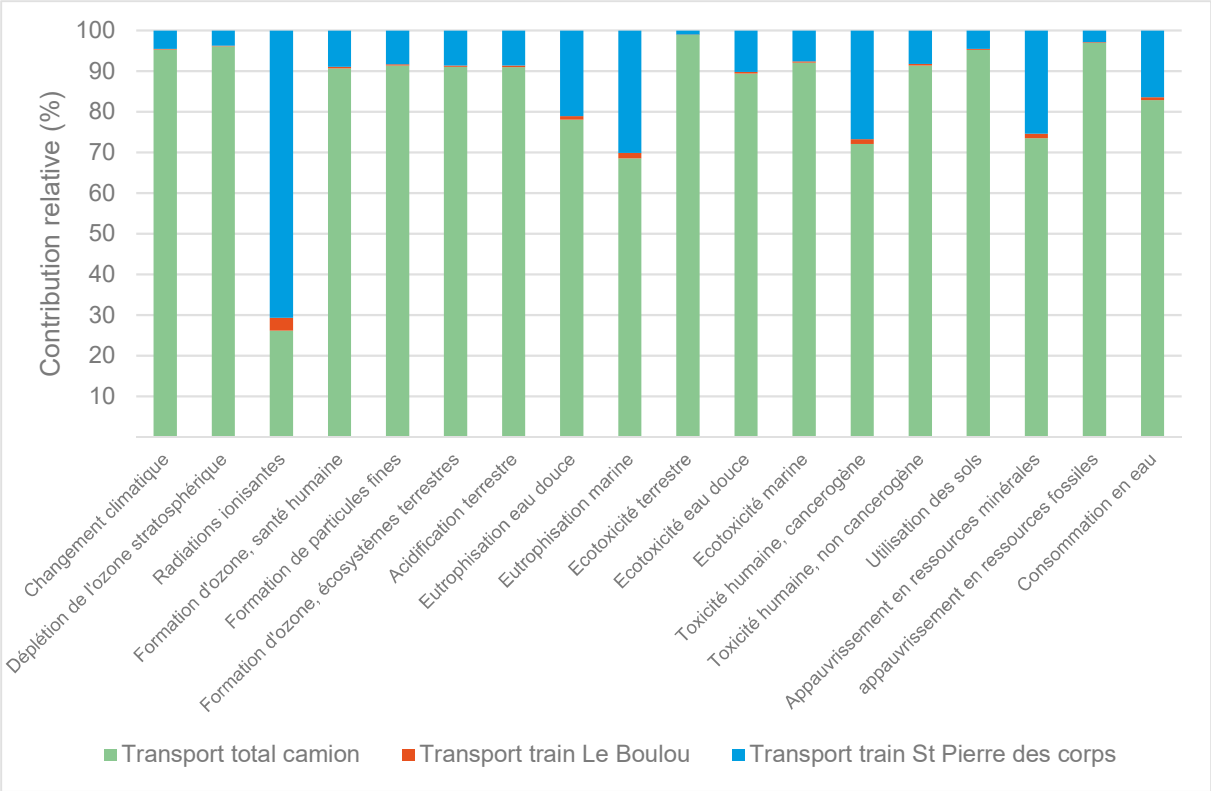


Figure 10. Comparaison des impacts environnementaux liés au transport du bois par train et par camion pour le mix bois étudié. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories).

Les impacts relatifs à l'écotoxicité terrestre sont également essentiellement engendrés par le transport du bois. Une analyse par substance (figure 11) permet de définir que ces impacts sont essentiellement causés par le cuivre émis dans le compartiment aérien (92 % des impacts totaux), et le zinc (5,5 % des impacts totaux).

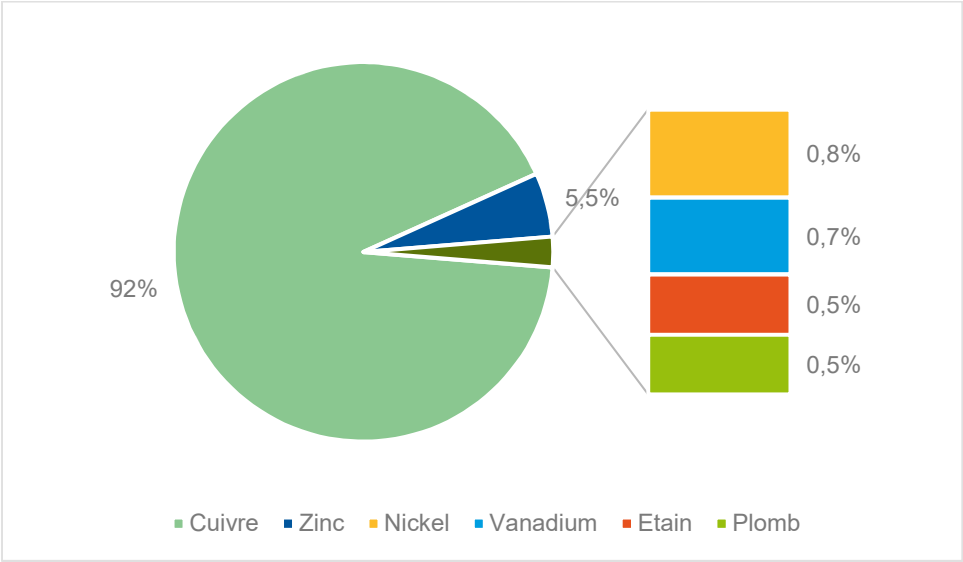


Figure 11. Analyse par substances sur l'ensemble des étapes de l'amont forestier pour le mix bois étudié. Catégorie d'impact intermédiaire : écotoxicité terrestre. ReCiPe 2016 Midpoint.

Enfin, les impacts sur l'utilisation des sols sont essentiellement générés par l'exploitation forestière. Une analyse des flux les plus importants (figure 12) révèle que c'est essentiellement l'occupation des terres (notamment des surfaces forestières), plus que leur transformation qui est responsable de ces impacts.

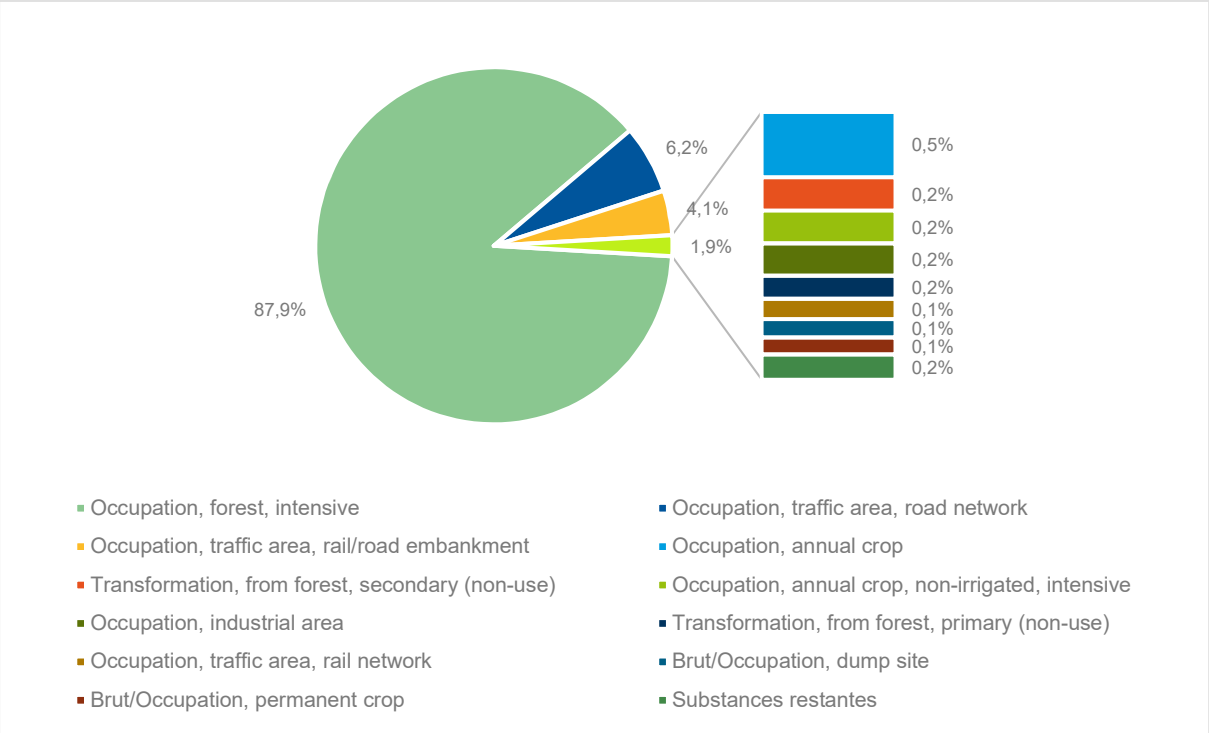


Figure 12. Analyse des processus contribuant à générer des impacts sur l'utilisation des sols, pour le mix bois étudié. ReCiPe 2016 Midpoint.

Une autre évaluation est réalisée en distinguant les différentes essences de bois du mix étudié (toujours présentes dans les proportions du mix). Les étapes de régénération (artificielle, pour le peuplier et le bois de résineux), de croissance et d'exploitation de chaque essence sont prises en compte et leurs impacts sont groupés. Cette évaluation est réalisée en excluant les différents impacts liés au transport du bois, afin de ne se focaliser que sur les essences de bois. Les résultats sont mis en évidence sur le graphique suivant (figure 13). Il apparait que c'est l'exploitation de bois de résineux, donc le pin maritime des Landes qui contribue le plus à l'ensemble des catégories d'impacts étudiées, en comparaison des autres essences de bois. En effet, cette essence est responsable de 47 % (écotoxicité eau douce) à 66 % (utilisation des sols et eutrophisation marine) des impacts environnementaux totaux, en fonction des catégories étudiées. En ce qui concerne le changement climatique, 74 % du carbone biogénique stocké lors de la croissance forestière l'est au sein de forêts de résineux.

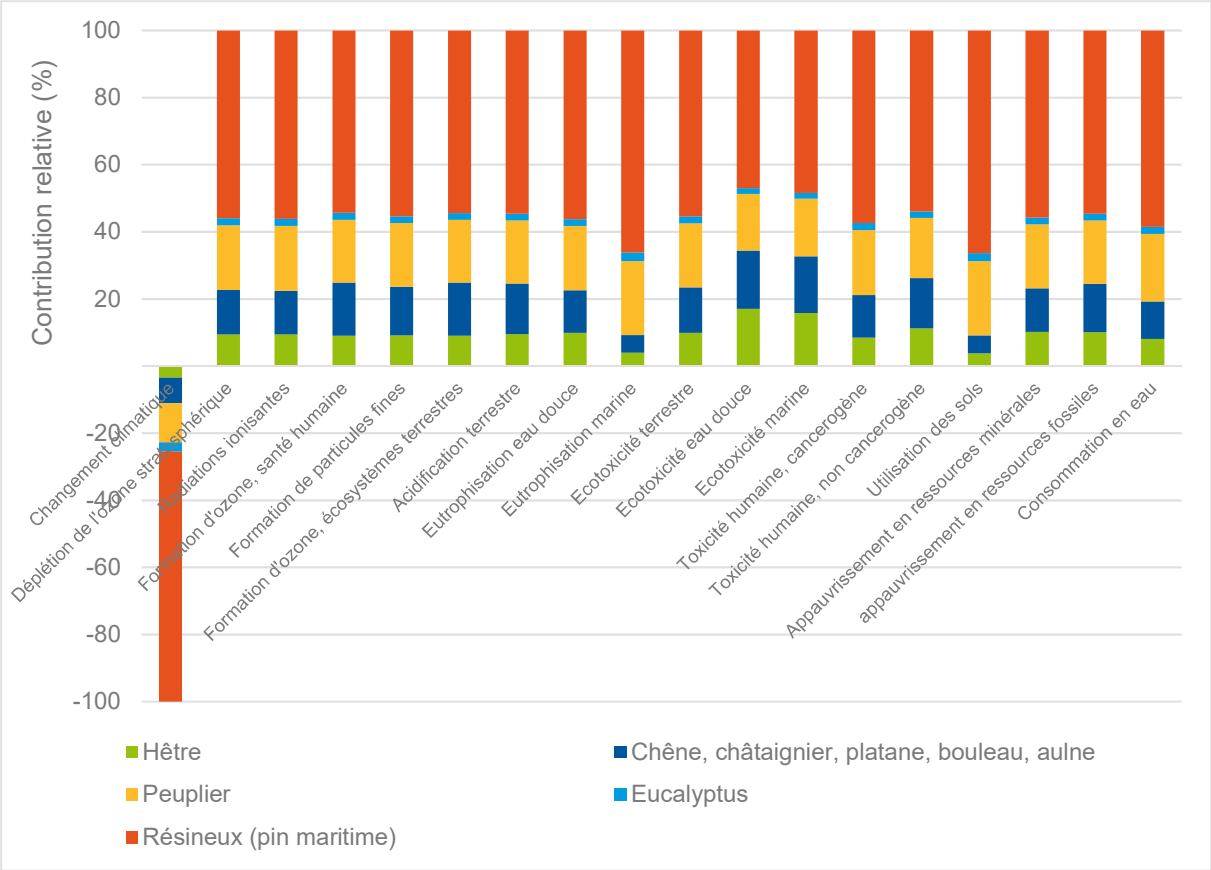


Figure 13. Contributions relatives des différentes essences de bois aux impacts totaux du mix bois étudié. ReCiPe 2016 Midoint (toutes catégories d'impacts environnementaux).

Toutefois, il est logique de constater que l'exploitation de forêts de résineux génère le plus d'impacts sur l'environnement, dans la mesure où il s'agit de l'essence majoritaire du mix de bois utilisé. En effet, le pin maritime des Landes représente 47 % de la totalité du bois utilisé au sein du procédé Kraft. Toutefois, il existe des différences entre les pourcentages représentant les proportions de chaque essence dans le mix bois étudiés et les pourcentages représentant leur contribution relative aux impacts environnementaux, ce qui sous-entend que les différentes essences, à masse produite équivalente, engendre des impacts environnementaux différents. A titre d'exemple, le bois de résineux, représentant 47 % du mix bois étudié, génère des impacts compris entre 50 et 74 % des impacts totaux en fonction des catégories considérées.

Une évaluation focalisée sur les étapes de la régénération artificielle mise en place pour le bois de résineux et pour le peuplier permet d'identifier deux processus comme responsables de la quasi-totalité des impacts environnementaux liés à la régénération artificielle. Ces deux processus sont l'épandage d'engrais et la plantation de semis (avec la prise en compte de leur croissance sous serre), comme le montrent les figures 14 et 15. Les différences entre les deux graphiques sont dues aux différences de pratiques sylvicoles entre les deux essences. En effet, la durée d'exploitation des forêts diffère, de même que le nombre de plants par hectare et que les quantités d'engrais utilisées.

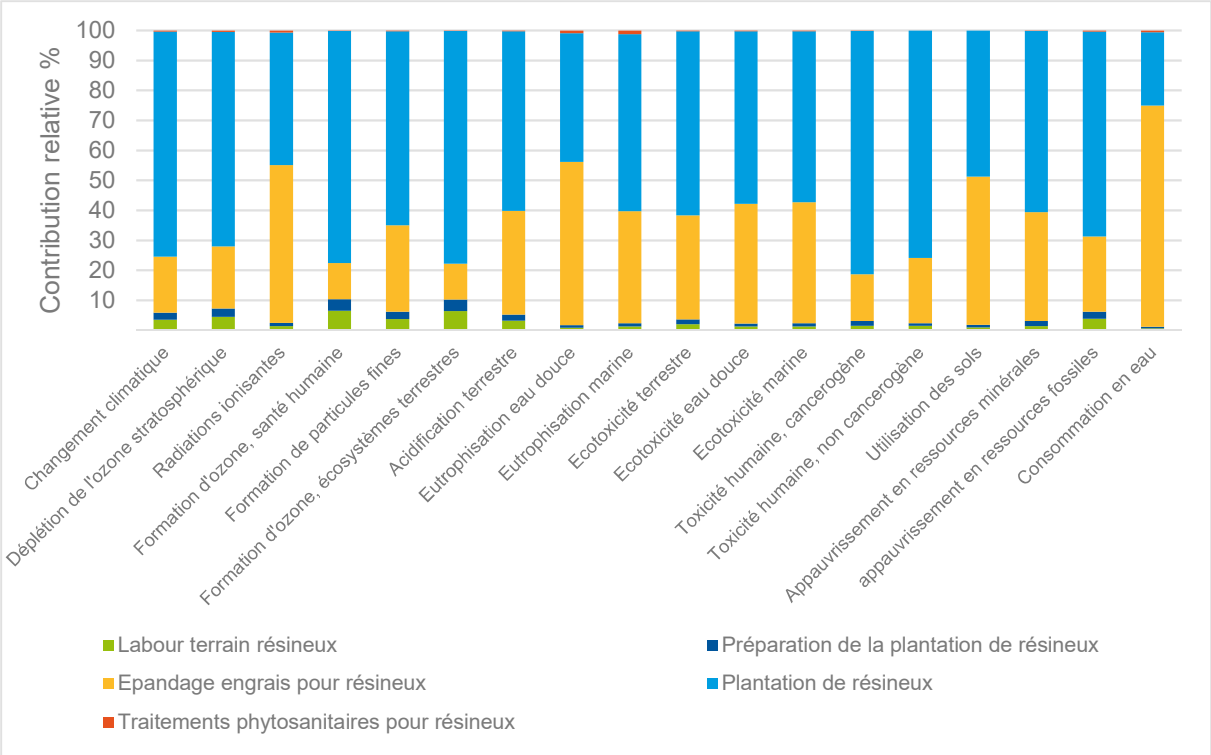


Figure 14. Evaluation des impacts environnementaux des différentes étapes de régénération artificielle des résineux. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories d'impacts environnementaux).

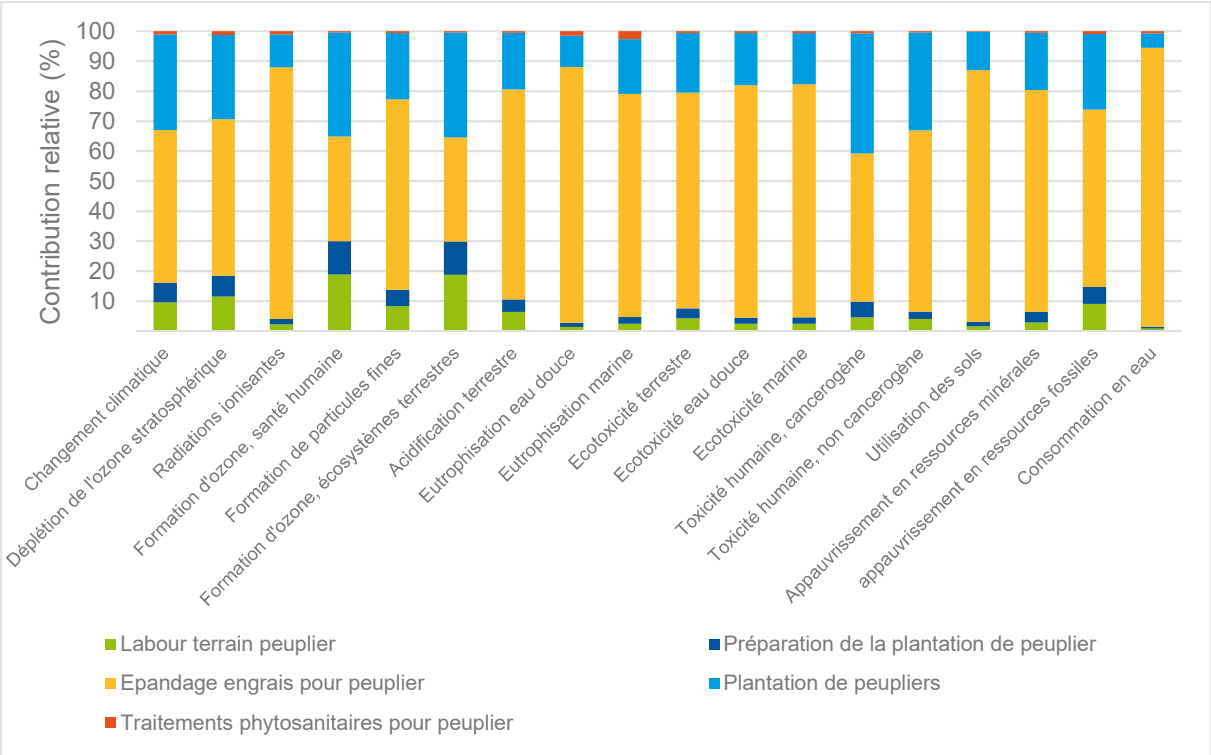


Figure 15. Evaluation des impacts environnementaux des différentes étapes de régénération artificielle des peupliers. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories d'impacts environnementaux).

Concernant les contributions relatives des différentes étapes de la régénération artificielle des forêts aux impacts environnementaux, des résultats semblables ont été mis en évidence par Gonzalez-Garcia et al. (2014)[15]. En effet, cette évaluation des impacts associés à l'exploitation de pin maritime en France identifie deux étapes comme contribuant le plus aux impacts environnementaux : la préparation du site (qui comprend l'utilisation de pesticides et de fertilisants) et l'établissement de la culture (qui comprend la préparation de la plantation et la plantation en elle-même). Ainsi, il apparait que ces deux étapes contribuent à la quasi-totalité des impacts évalués par cette étude, récolte du bois exclue, dans la mesure où les graphes présentés par Gonzalez-Garcia et al. (2014) prennent en compte cette étape.

Une seconde étude, réalisée par Dias et Arroja (2012)[16] identifie également que, pour le pin maritime, l'étape d'utilisation de fertilisants et l'étape de plantation contribue dans des proportions équivalentes aux impacts environnementaux totaux.

4. Interprétations et analyses de sensibilité

Cas particulier des impacts sur le changement climatique :

Il est important de constater que sur les différentes figures représentant les résultats environnementaux de l'amont forestier (figures 7 et 13), les impacts sur le changement climatique sont négatifs. Ceci est dû au fait que le dioxyde de carbone stocké par les arbres lors de leur phase de croissance a été pris en compte. Ainsi, l'étude des activités forestières réalisées en amont des activités industrielles d'un papetier permet de mettre en évidence que l'ensemble des activités, à savoir la croissance de la forêt, son exploitation et le transport du bois conduisent à des impacts totaux négatifs en ce qui concerne le changement climatique. Il s'agit donc d'impacts évités. En d'autres termes, le cycle de vie de la production de bois utilisé pour le procédé Kraft d'une industrie papetière stocke plus de gaz à effets de serre qu'il n'en émet. Sur cette catégorie d'impacts précisément, les activités de production de la biomasse permettront donc de contrebalancer une partie des émissions de gaz à effets de serre engendrées par les activités de l'usine.

Pour rappel, les facteurs de caractérisation du dioxyde de carbone fossile et du dioxyde de carbone biogénique sont, pour un horizon temporel de 100 ans, respectivement égaux à 1 et à -1[13].

L'analyse détaillée des impacts en matière de changement climatique d'une tonne du mix bois utilisée est présentée figure 16. Les séries ayant des noms d'essences de bois comprennent la régénération, la croissance et l'exploitation de chaque essence. Ainsi, il est possible de constater que l'exploitation du bois stocke davantage de CO_2 lors de la croissance qu'il n'en émet via son exploitation, puisque les impacts de chaque série (autre que transport du bois) sont négatifs. Lorsque le transport est également considéré, pour chaque tonne produite du mix bois, un total de 56,5 kg de CO_2 équivalent est stocké. Ainsi, les activités relatives à l'amont forestier, et plus précisément la croissance des essences de bois agissent comme un puits de carbone[17].

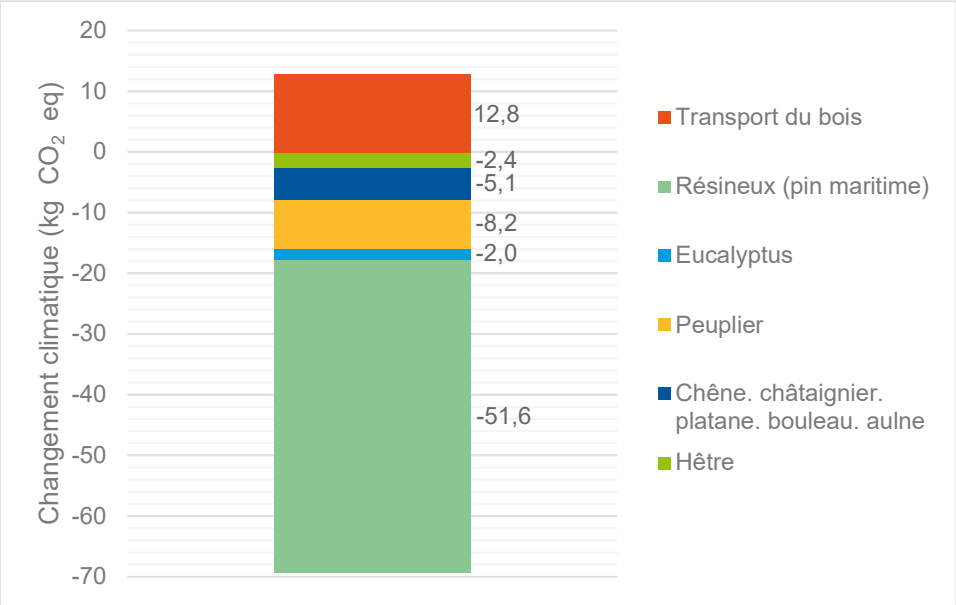


Figure 16. Evaluation des impacts environnementaux de la production d'une tonne du mix bois étudié. Les séries ayant des noms d'essences de bois comprennent la régénération, la croissance et l'exploitation de chaque essence. ReCiPe 2016 Midpoint. Catégorie : changement climatique.

De plus, l'évaluation comparative des impacts des cinq types d'essences de bois sur le changement climatique permet d'identifier que l'abattage et l'ébranchage mécanisés et le tronçonnage manuel sont les processus du cycle de vie qui contribuent le plus à cette catégorie d'impact, comme la figure 17 le met en évidence.

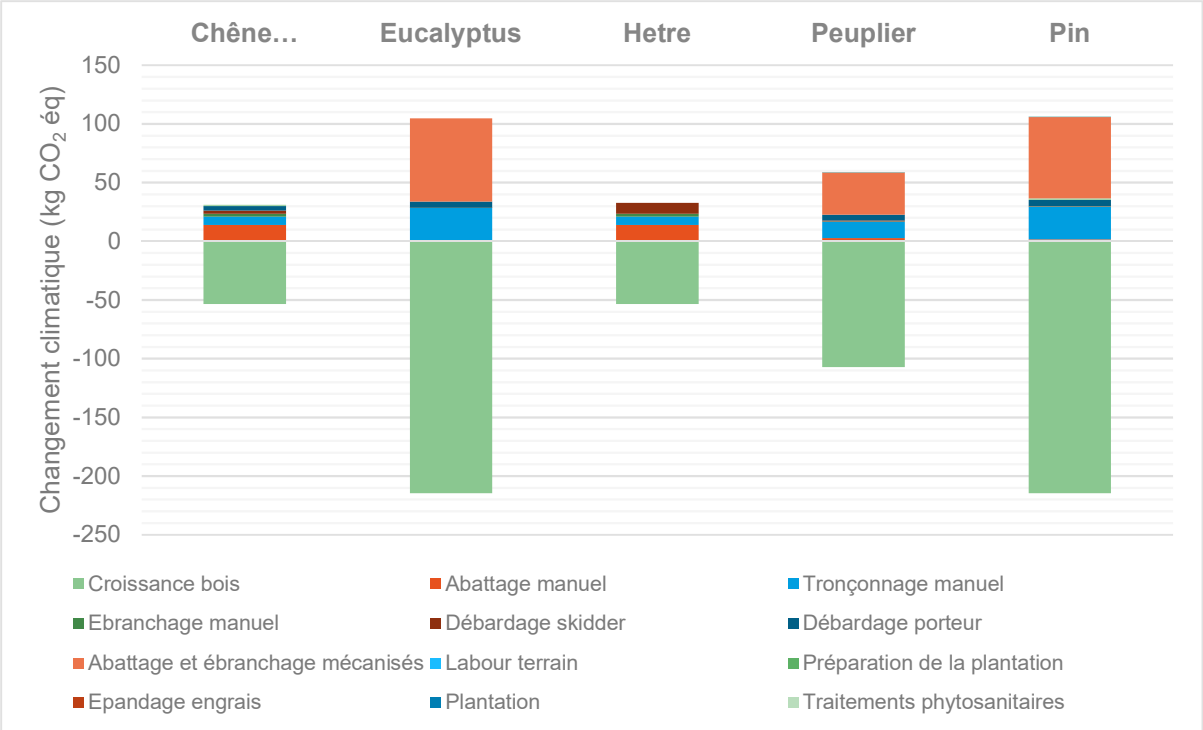


Figure 17. Comparaison des impacts sur le changement climatique d'une tonne de chaque essence de bois constituant le mix bois.

Les détails des différents calculs sont présentés en annexe.

Comparaison des différentes essences de bois :

Afin de comparer les différentes essences de bois, et de déterminer celle qui génère le moins d'impacts sur l'environnement pour faciliter une éventuelle prise de décision quant à la biomasse à utiliser en priorité, une Analyse du Cycle de Vie comparative de la régénération, de la croissance et de l'exploitation afin de **produire une tonne de chaque essence de bois** a été réalisée. La figure 18 présente les résultats de cette évaluation.

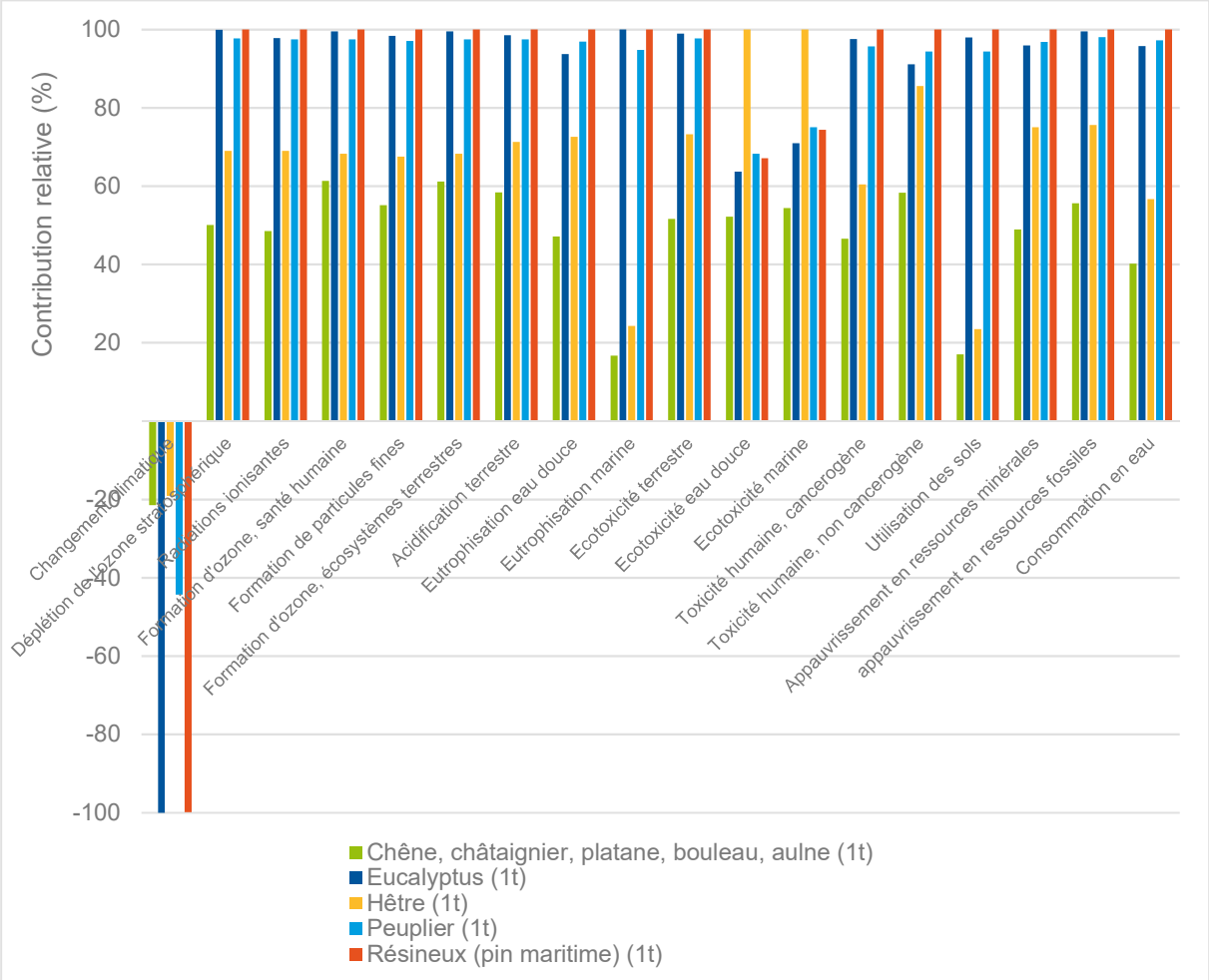


Figure 18. Comparaison des impacts environnementaux générés par la croissance et l'exploitation d'une tonne de chaque essence de bois constituant le mix étudié. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories intermédiaires).

Au vu de ces résultats, il apparait qu'il existe des différences d'impacts plus ou moins marquées entre les différentes essences de bois. Ces résultats confirment l'intérêt de modéliser le plus précisément possible les activités de culture et d'exploitation de la biomasse végétale.

Il apparait que les essences de bois à croissance rapide (eucalyptus et résineux), et donc à coupe d'éclaircies plus fréquente (tous les 10 ans), permettent un stockage de CO_2 plus important sur une année. En effet, ces deux essences présentent des émissions de gaz à effet de serre négatives cinq fois plus importantes que le chêne et le hêtre, dont la croissance est

lente (une coupe d'éclaircie tous les 40 ans) et plus de deux fois plus importantes que celles du peuplier (coupe tous les 20 ans).

Certaines essences de bois semblent générer des impats environnementaux similaires. Ainsi, deux catégories semblent se dégager :

- Hêtre (jaune) + chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne (vert) : ces essences présentent globalement les impacts environnementaux les plus faibles, dans la majorité des catégories d'impacts étudiées. Ce sont des **essences exploitées de façon manuelle**.
- Eucalyptus (bleu foncé) + peuplier (bleu clair) + pin maritime des Landes (rouge) : ces essences présentent des impacts environnementaux similaires, et supérieurs aux impacts du hêtre et de l'ensemble chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne. Ces essences sont **essentiellement exploitées de façon mécanisée** (99 % de l'eucalyptus, 91 % du peuplier et 97 % du pin).

Il semble donc que les différences d'impacts entre les différentes essences étudiées soient liées aux modes d'exploitation de ces essences.

Ainsi, il semblerait que l'exploitation manuelle soit plus avantageuse sur le plan environnemental que l'exploitation mécanisée. Afin de valider cette hypothèse, une ACV comparative des deux modes d'exploitation, pour une tonne de bois a été réalisée. Les résultats sont mis en évidence par la figure 19. La comparaison des deux scénarios a été réalisée à l'aide de la méthode de Monte Carlo. Ainsi, 5000 itérations ont été réalisées afin de comparer les deux modes d'exploitation à partir des valeurs par défaut de la matrice de pedigree. Cela permet de déterminer si les différences entre les deux scénarios sont significatives.

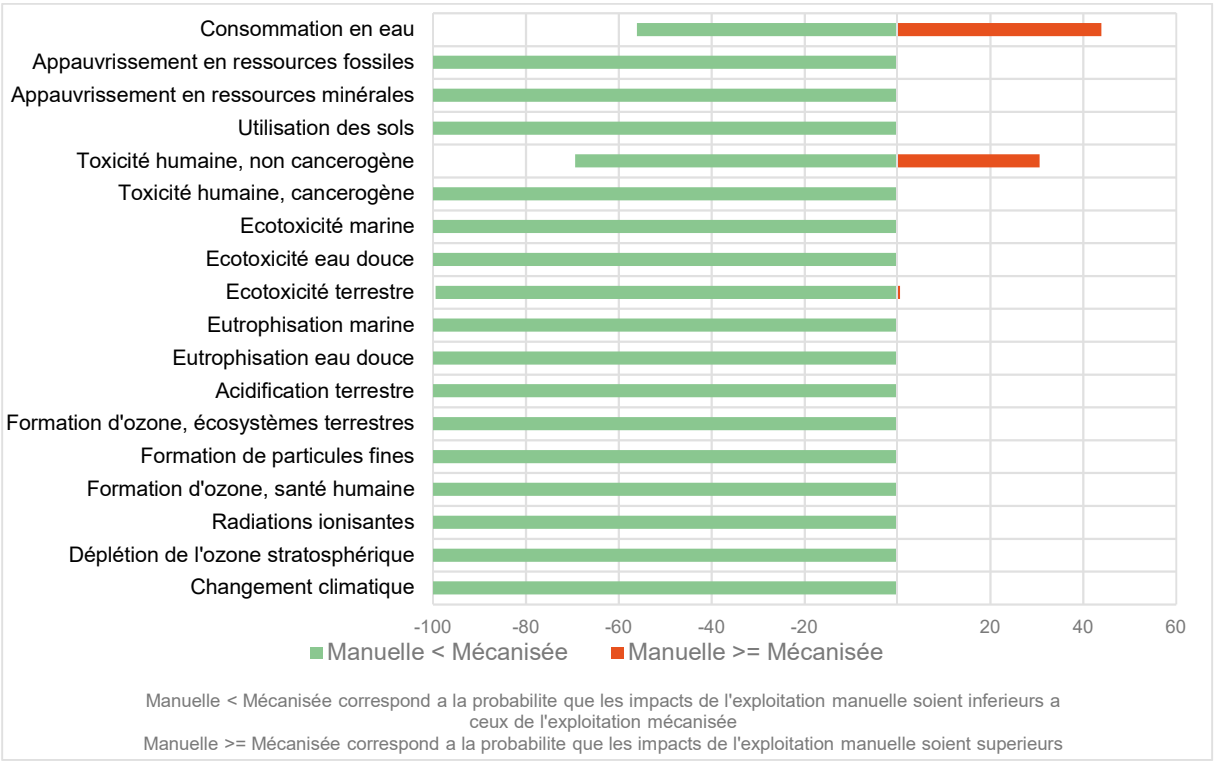


Figure 19. Comparaison par la méthode statistique de Monte Carlo des exploitations manuelle et mécanisée d'une tonne de bois de peuplier (5 000 itérations). ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories).

Les résultats issus de l'analyse statistique par la méthode de Monte Carlo permettent de confirmer que l'exploitation manuelle génère moins d'impacts environnementaux que l'exploitation mécanisée, et ce pour 17 catégories d'impacts étudiées sur 18. Seule la consommation en eau ne permet pas de différencier les deux types d'exploitation, car des probabilités de 50 % sont obtenues pour les deux scénarios. Ce résultat est expliqué par le fait que dans les hypothèses de modélisation, la quantité d'eau utilisée est la même pour les deux modes d'exploitation. Pour l'ensemble des autres catégories d'impacts étudiées, à l'exception de la toxicité humaine non cancérogène, les probabilités que l'exploitation manuelle génère moins d'impacts que l'exploitation mécanisée sont de 100 %. Pour la toxicité humaine non cancérogène, cette probabilité est de 69 %. Une étude réalisée par Dias et al. (2007)[18] sur le pin maritime et l'eucalyptus confirme le fait que l'exploitation mécanisée génère des impacts environnementaux supérieurs au tronçonnage manuel. Toutefois, il convient de préciser que ce résultat est logique dans la mesure où le travail humain est considéré comme sans charge environnementale en ACV, à la différence de l'utilisation de machines (en ce qui concerne l'énergie fournie).

Le graphique présenté figure 18 permet de confirmer que le pin maritime des Landes, le peuplier et l'eucalyptus sont les essences générant le plus d'impacts sur l'environnement. En effet, elles génèrent les impacts les plus élevés pour 16 des 18 catégories d'impacts étudiées (à l'exception de l'écotoxicité eau douce et de l'écotoxicité marine).

En revanche, il est plus complexe de déterminer quelle essence de bois est la plus respectueuse vis-à-vis de l'environnement. La figure 18 permet d'identifier deux types d'exploitation d'essences potentiels, qui présentent des impacts significativement inférieurs aux autres essences : le hêtre, et l'ensemble chêne, châtaignier, platane, bouleau et aulne. Pour ces deux types d'essences, les résultats environnementaux sur l'ensemble des catégories d'impacts sont proches. Bien que l'ensemble chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne semble présenter les scores d'impacts environnementaux les plus faibles, les écarts entre les deux essences sont relativement faibles pour la plupart des catégories d'impacts étudiées, à l'exception de l'écotoxicité en eau douce et de l'écotoxicité marine. Ces données ne permettent donc pas de conclure quant à l'identification de l'essence de bois la moins nocive d'un point de vue environnemental.

Afin de déterminer quelle essence entre le hêtre et l'ensemble chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne génère le moins d'impacts sur l'environnement, une étude statistique comparative a été réalisée à l'aide de la méthode de Monte Carlo, sur 5000 itérations, à partir des valeurs par défaut de la matrice de pedigree. La figure 20 présente les résultats obtenus. A l'aide de ce graphique, il est possible de conclure que, globalement, le regroupement des essences chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne cause des impacts environnementaux inférieurs à ceux de l'essence de hêtre. En effet, sur les 18 catégories d'impacts étudiées, 17 présentent une probabilité supérieure à 76 % que l'ensemble d'essences génère moins d'impacts que le hêtre. Cette probabilité est même de 100 % pour treize indicateurs.

Ainsi, dans l'hypothèse où il serait nécessaire d'émettre des recommandations quant au choix d'exploitation d'une essence de bois unique, les résultats statueraient sur le choix d'une des essences constituant l'ensemble chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne.

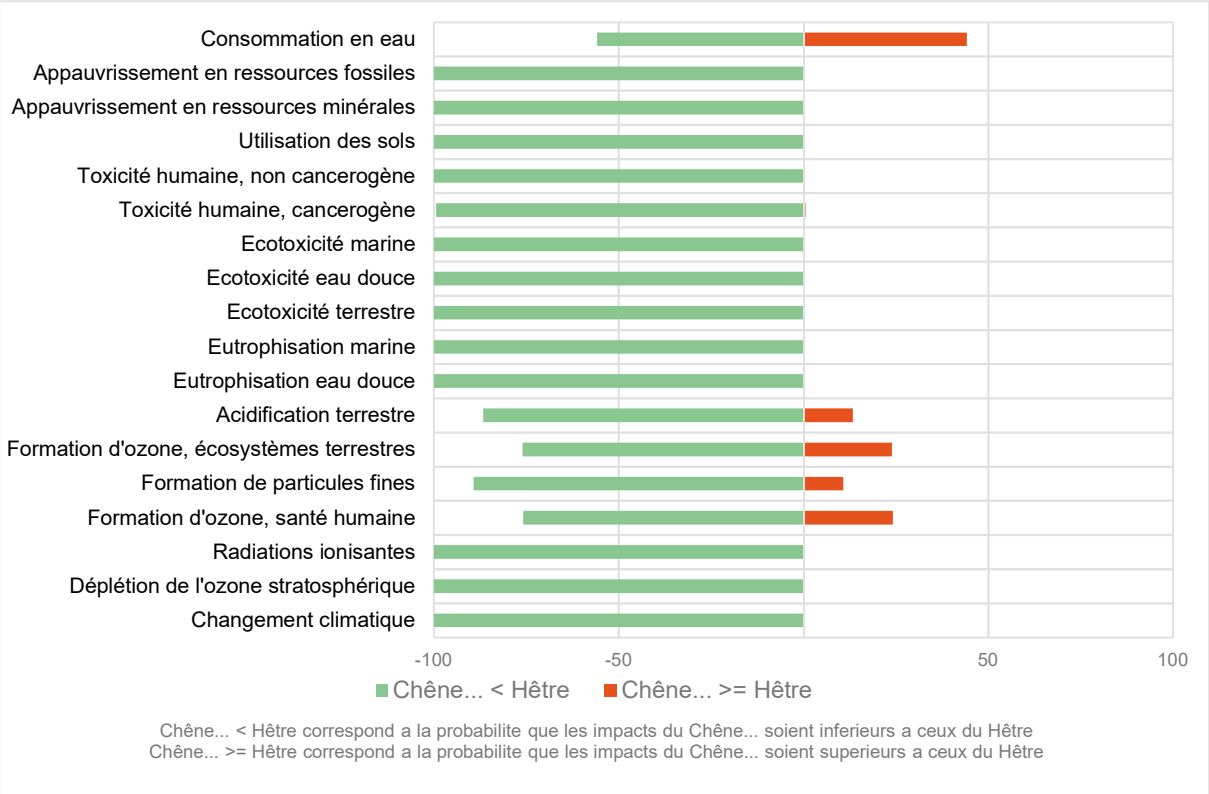


Figure 20. Comparaison par la méthode statistique de Monte Carlo des essences de hêtre et de l'ensemble chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne. (5000 itérations). ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories).

Analyse de sensibilité à la méthode d'évaluation des impacts :

Les résultats d'Analyses du Cycle de Vie présentés précédemment ont été obtenus en utilisant la méthode d'évaluation ReCiPe 2016 Midpoint (H) v1.01 / Global / Caractérisation. Néanmoins, il est important de confirmer les résultats obtenus et les conclusions qui en découlent en procédant à l'évaluation des impacts environnementaux par d'autres méthodes. Afin de vérifier la robustesse et la fiabilité des résultats, deux autres méthodes d'évaluation des impacts ont été utilisées : IMPACT 2002+ v2.13 et ILCD 2011 Midpoint + v1.09. En effet, la plupart des impacts intermédiaires évalués par ReCiPe sont également évalués par ces deux méthodes.

Ainsi, les impacts environnementaux associés aux différentes essences de bois ont été recalculés à l'aide de ces deux méthodes. Cependant, certaines catégories d'impacts ne sont pas évaluées par certaines méthodes. Ainsi, la consommation en eau, la formation d'ozone photochimique et la formation de particules fines n'apparaissent pas lors du calcul par la méthode IMPACT 2002 +. De même, la méthode ILCD 2011 ne permet pas de mesurer les impacts en matière d'écotoxicité terrestre.

Les résultats obtenus pour les trois méthodes d'évaluation sont présentés à l'aide de la figure 21. Ces résultats sont présentés en contribution relative des différentes essences de bois participant aux impacts environnementaux. En effet, il n'est pas possible de comparer les valeurs absolues obtenues avec chacune des méthodes pour toutes les catégories d'impacts, dans la mesure où ces catégories ne sont pas toujours exprimées par la même unité. Ainsi, si le changement climatique est toujours exprimé en kg CO_2 équivalent, les radiations ionisantes sont exprimées en kBq Co-60 éq par ReCiPe 2016, en kBq U-235 éq par ILCD 2011 et en Bq C-14 éq pour IMPACT 2002 +.

L'analyse de sensibilité à la méthode d'évaluation des impacts environnementaux est donc utilisée afin de vérifier si les mêmes essences de bois sont identifiées comme étant les plus contributives, et dans des proportions similaires d'une méthode à l'autre. Ainsi, les comparaisons présentées à l'aide de la figure 21 permettent de valider les résultats et les conclusions énoncés précédemment. En effet, pour la plupart des catégories d'impacts environnementaux, les résultats obtenus par les trois méthodes sont très fortement similaires, et les processus les plus contributeurs sont les mêmes : essentiellement le transport du bois et l'essence de pin maritime des Landes. Certaines différences notables sont relevées :

- Pour les impacts d'eutrophisation marine, la contribution du transport du bois est plus importante avec la méthode IMPACT 2002 + en comparaison de ReCiPe 2016 et ILCD 2011. En effet, avec IMPACT 2002 +, la contribution du transport est proche de 50 %, tandis qu'elle est de l'ordre de 30 % pour les deux autres méthodes.
- En ce qui concerne l'écotoxicité des eaux douces, la contribution de l'exploitation de bois de résineux est plus élevée avec la méthode ReCiPe 2016 qu'avec les deux autres méthodes (augmentation de 28 % à 40 % environ).
- Pour l'écotoxicité terrestre, la comparaison des contributions relatives révèle que le transport du bois joue un rôle plus important selon la méthode IMPACT 2002 + (85 % des impacts totaux environ) que pour la méthode ReCiPe 2016 (60 % des impacts environnementaux totaux).
- Enfin, les impacts liés à l'utilisation des sols diffèrent. Lorsque la méthode ReCiPe 2016 est utilisée, seuls deux processus sont identifiés comme contribuant à cet impact : l'exploitation de l'ensemble chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne (30 % des impacts totaux) et l'exploitation du bois de résineux (70 % des impacts totaux). Or, avec les méthodes IMPACT 2002 + et ILCD 2011, le transport contribue également de façon significative : de l'ordre de 20 % et 30 % respectivement.

Néanmoins, d'un point de vue global, les résultats obtenus par les trois méthodes sont similaires, et attestent de la fiabilité des conclusions de l'évaluation environnementale.

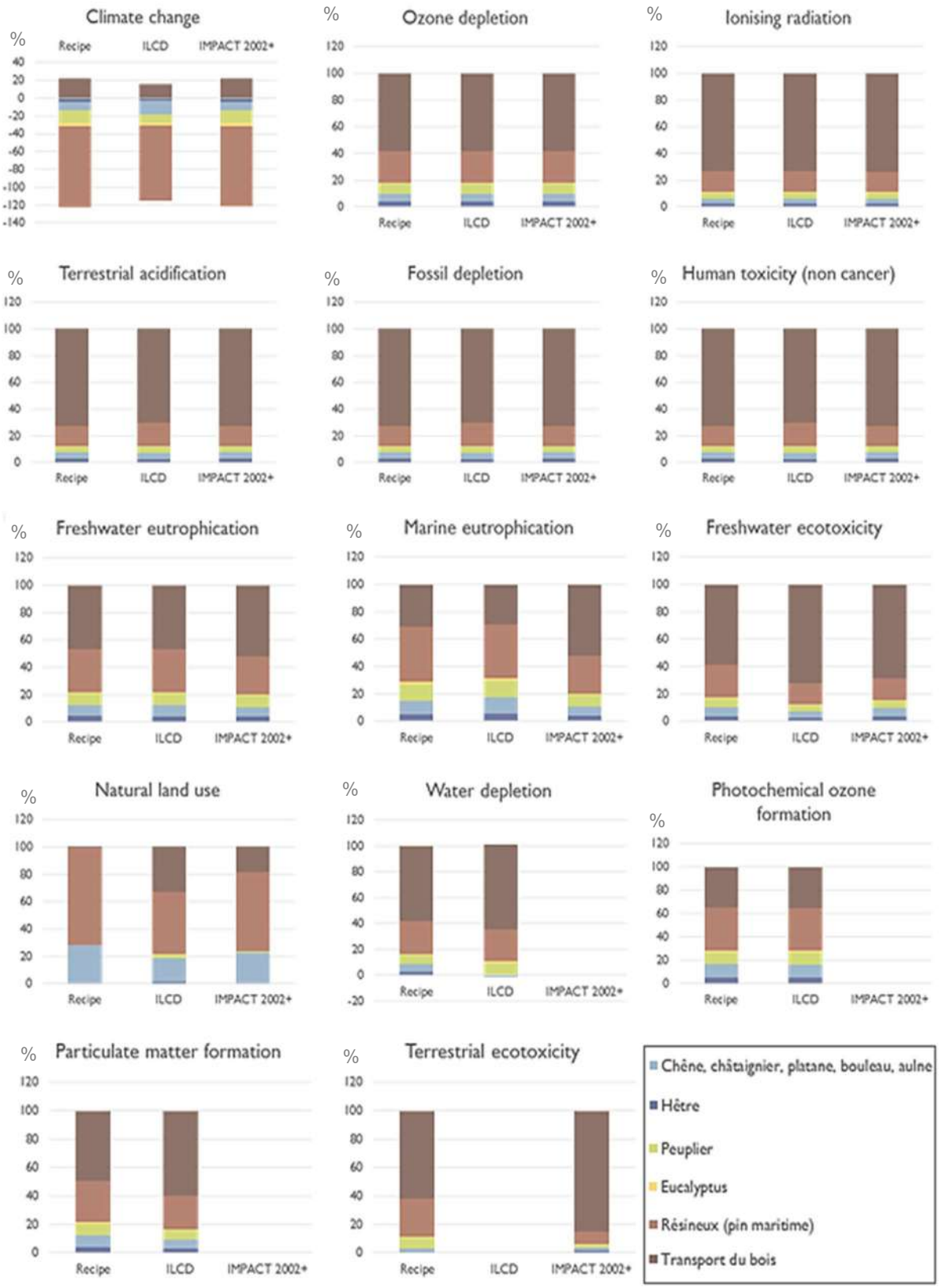


Figure 21. Comparaison des contributions relatives (en %) des différentes essences de bois du mix étudié, dans les proportions du mix bois à partir des méthodes d'évaluation ReCiPe 2016, IMPACT 2002 + et ILCD 2011. (Toutes étapes du cycle de vie considérées, hors transport).

II. Eco-conception d'un procédé de valorisation de xylose de bois : aide à la décision pour le choix d'opérations unitaires et de la biomasse utilisée

Ce cas d'études est également une opportunité intéressante de travailler sur l'aide à la décision quant au choix des opérations unitaires à utiliser et à choisir au moment de la conception d'un procédé. En effet, plusieurs opérations unitaires, basées sur des technologies différentes, peuvent être utilisées afin de remplir la même fonction. La modélisation/simulation, puis l'évaluation environnementale de ces opérations unitaires, en pensée cycle de vie, peut fournir des informations pertinentes, facilitant le processus de prise de décision et d'arbitrage entre différentes solutions.

1. Modélisation et simulation du procédé d'extraction et de purification du xylose issu du bois

Comme abordé lors du **chapitre II, section V.3**, l'objectif du projet est d'éco-concevoir un procédé s'intégrant à des activités papetières. Le but global de ce procédé est de permettre la valorisation de sucres xyloses issus du bois. Ce procédé, placé en amont du procédé Kraft, est constitué de quatre opérations unitaires :

- une étape d'hydrolyse à l'eau, qui permet d'extraire le xylose du bois ;
- une centrifugation afin de séparer le gâteau de filtration, solide, de l'extrait contenant le xylose ;
- une étape d'ultrafiltration qui permet de purifier l'extrait en xylose ;
- une étape de chromatographie échangeuse d'ions utilisée comme une purification supplémentaire de l'extrait.

Pour ce cas d'études bien précis, le travail sur l'éco-conception repose sur le choix d'une technologie à utiliser afin de remplir la fonction d'une des étapes du procédé. Ici, c'est l'étape d'hydrolyse qui est étudiée. En effet, deux voies d'hydrolyses à l'eau sont considérées :

- une hydrolyse au sein d'un réacteur autoclave ;
- une hydrolyse à l'aide de la technologie ASE (pour *Accelerated Solvent Extraction*).

Les étapes de centrifugation, d'ultrafiltration et de chromatographie échangeuse d'ions ont été modélisées et simulées pour le cas d'études n°2, le procédé de valorisation des coproduits du blé (chapitre IV). Ces modèles sont réutilisés pour ce cas d'études. Les modèles développés pour la centrifugation et la chromatographie échangeuse d'ions ne reposent pas sur des expériences basées sur une biomasse particulière, mais sur des hypothèses de taux de séparation des différents constituants. Ainsi, ces deux opérations unitaires peuvent être utilisées pour différentes biomasses. Concernant l'ultrafiltration, le modèle utilisé a été développé à partir de travaux réalisés sur des hydrolysats filtrés de blé. L'hypothèse réalisée ici est que, dans la mesure où les constituants d'un filtrat issu de paille et de son de blé et d'un hydrolysat de bois sont fortement similaires (essentiellement composés d'eau, et les mêmes fractions d'intérêt : cellulose, hémicelluloses, lignines), il est possible de réutiliser ce modèle pour le cas d'études du bois. Ainsi, seuls les deux procédés d'hydrolyses sont présentés ci-dessous.

1.1 Réacteur autoclave

Lors de la simulation, cette opération unitaire est composée de deux entrées et de deux sorties matière. Les entrées sont une alimentation en bois, sous forme de copeaux de tailles similaires, habituellement utilisés comme entrant pour le procédé Kraft lors de la fabrication de pâte à papier. Il est possible de spécifier la composition du bois en entrée de procédé, notamment la quantité de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines ou encore le pourcentage de matière sèche du bois.

La seconde entrée est une alimentation en eau, utilisée pour permettre l'hydrolyse du bois. La quantité d'eau en entrée est calculée à partir de la masse de bois en entrée, en se basant sur un ratio liquide/solide prédéfini (le ratio L/S est fixé à 6 pour cette hydrolyse).

Les sorties du procédé sont l'hydrolysat obtenu, qui contient le xylose, qui est ici la fraction d'intérêt visée, et une deuxième sortie, afin de récupérer en fin de séquence d'hydrolyse les copeaux de bois. Ces copeaux contiennent toujours la cellulose du bois, qui sera extraite via le procédé Kraft.

La figure 22 représente l'opération unitaire d'hydrolyse en réacteur autoclave, simulée à l'aide du logiciel ProsimPlus®.

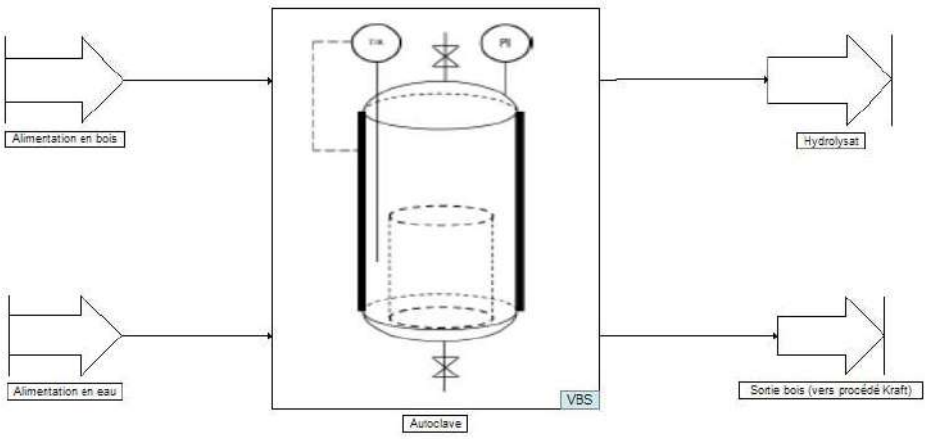


Figure 22. Schéma de l'opération unitaire d'hydrolyse par réacteur autoclave.

L'hydrolyse en réacteur autoclave a été modélisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. Dans ce cas, il s'agit d'un plan de Doelhert à deux facteurs : le temps et la température. Les limites respectives de ces deux facteurs sont :

- une gamme de temps allant de 30 minutes à 90 minutes ;
- une gamme de température allant de 120 °C à 170 °C.

Le modèle d'équation pour les réponses obtenues est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2 \qquad \text{(éq 1)}$$

Avec Y la réponse du modèle ; b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12} les coefficients du modèle ; X_1 et X_2 les valeurs expérimentales codées du temps et de la température.

Ce plan d'expériences permet de calculer plusieurs réponses telles que le pourcentage en matière sèche de l'extrait obtenu et les rendements d'extraction en plusieurs fractions d'intérêt (composés phénoliques et xylose).

Des données supplémentaires sur le plan d'expériences utilisé, notamment l'ensemble des coefficients du modèle, ont été publiées par Beaufils et al. (2017)[19].

1.2 Extraction accélérée par solvant (ASE)

L'extraction accélérée par solvant est une opération réalisée à de fortes pressions. Dans le cas de cette étude, la pression est de 100 bars. Cette pression élevée permet de maintenir le solvant à l'état liquide. Il s'agit donc d'une extraction dans des conditions dites sub-critiques.

Cette opération est composée des deux mêmes entrées et des deux mêmes sorties que l'extraction en réacteur autoclave. La seule différence se fait au niveau de l'alimentation en eau. Dans le cas de l'extraction ASE, le ratio liquide/solide est fixé à 15.

La figure 23 représente l'opération unitaire d'hydrolyse par technologie ASE, simulée à l'aide du logiciel ProsimPlus®.

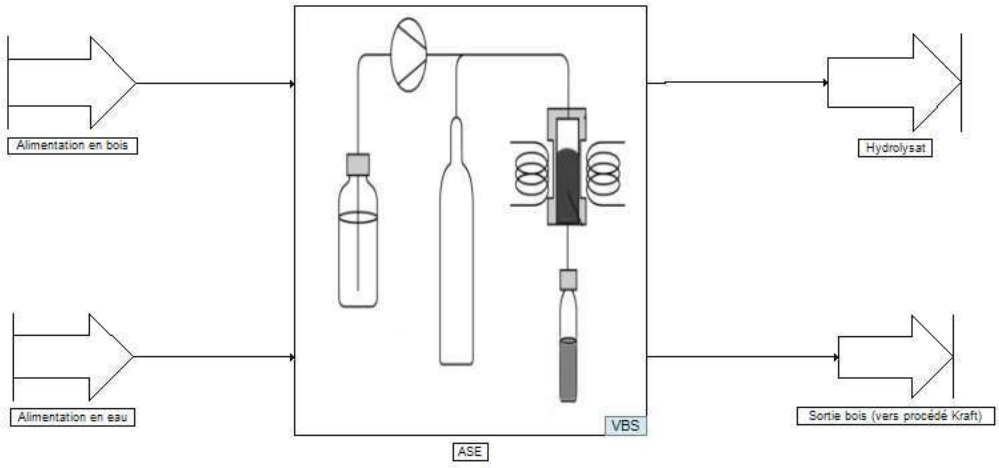


Figure 23. Schéma de l'opération unitaire d'hydrolyse par la technologie ASE.

Cette opération unitaire a également été modélisée à l'aide d'un plan d'expériences (plan de Doehlert à deux facteurs : le temps et la température, dans les mêmes gammes de fonctionnement que pour le réacteur auoclave), permettant d'obtenir les mêmes réponses que pour l'hydrolyse en réacteur autoclave[19].

1.3 Représentation des deux procédés

Ainsi, deux arbres des processus distincts sont définis, et simulés à l'aide du logiciel de simulation ProsimPlus® afin de pouvoir prédire les bilans matière et énergie des deux configurations et ainsi réaliser l'étape d'inventaire du cycle de vie des procédés. Les schémas représentant les procédés basés sur l'hydrolyse en réacteur autoclave et à l'ASE sont respectivement représentés par les figures 24 et 25.

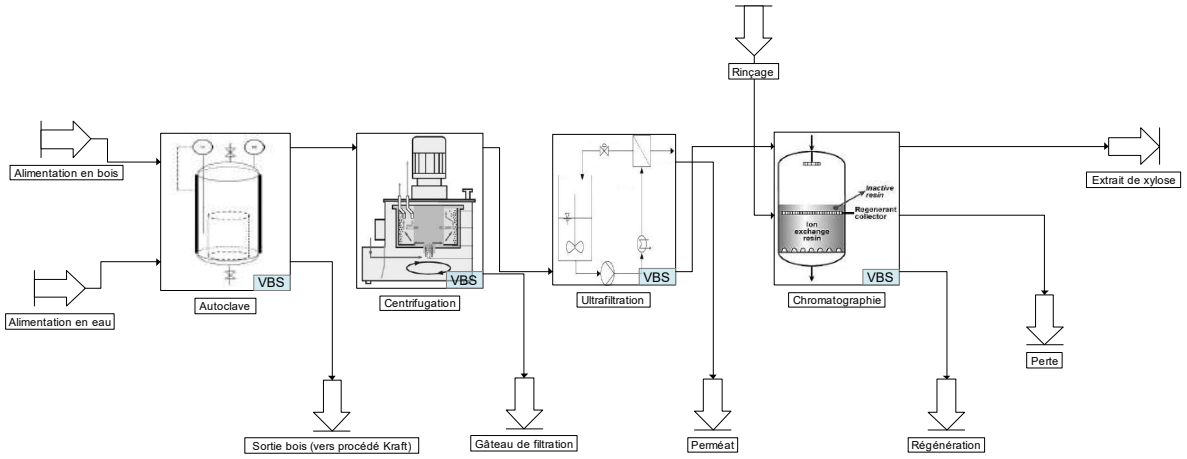


Figure 24. Schéma de procédé basé sur l'hydrolyse par réacteur autoclave. Modélisé sous ProsimPlus®.

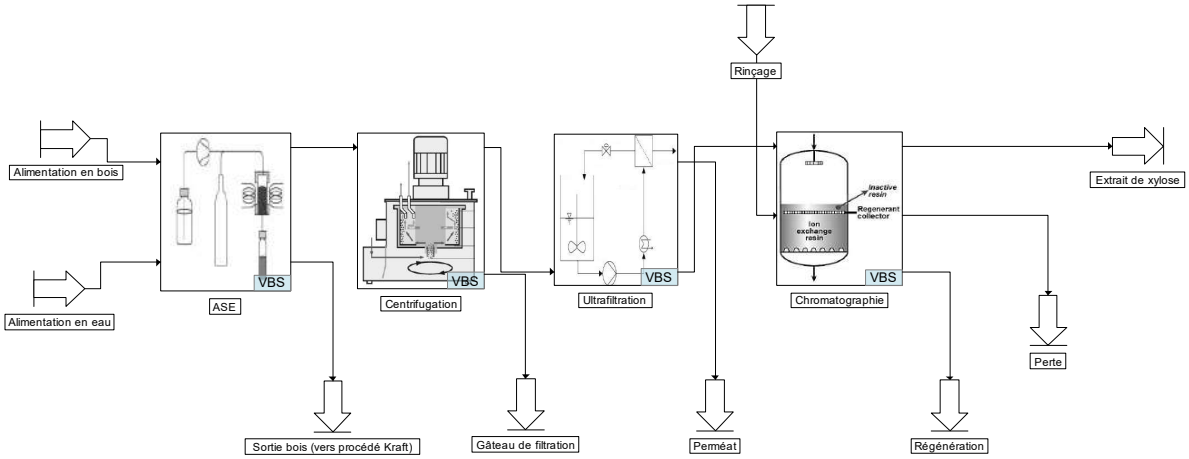


Figure 25. Schéma de procédé basé sur l'hydrolyse par technologie ASE. Modélisé sous ProsimPlus®.

Sur l'ensemble du procédé, les conditions opératoires modulables sont donc :

- pour l'hydrolyse : le temps et la température ;
- pour l'ultrafiltration : la pression transmembranaire, le nombre d'étages, le débit de recirculation et le facteur de concentration volumique.

2. Eco-conception du procédé : choix de la technologie d'hydrolyse à l'aide d'indicateurs environnementaux

2.1 Détermination de la technologie utilisée pour l'extraction

La prise de décision quant au choix de la technologie à employer afin de réaliser l'extraction du xylose des copeaux de bois va se baser sur des indicateurs environnementaux, qui correspondent aux scores d'impacts environnementaux calculés lors d'une Analyse du Cycle de Vie, à l'aide de la méthode ReCiPe 2016 Midpoint (H) v1.01 / Global / Caractérisation.

L'ACV est réalisée dans une perspective dite du berceau à la porte (*from cradle to gate*) afin de prendre en compte les impacts liés à la matière première végétale, mais aussi aux autres étapes du procédé : la centrifugation, l'ultrafiltration et la chromatographie. Il est essentiel de prendre en compte l'ensemble des opérations unitaires constitutives du procédé lors de l'évaluation environnementale de celui-ci. En effet, les bilans matière issus de l'opération d'extraction vont influer sur les bilans des opérations suivantes. Ainsi, il n'est pas possible de déterminer quelle est la meilleure technologie pour l'hydrolyse en ne se focalisant que sur celle-ci.

Etude de sensibilité sur le choix de l'Unité Fonctionnelle :

Il n'est pas aisé de comparer ces deux technologies bien qu'elles aient toutes deux la même fonction, à savoir permettre l'hydrolyse des hémicelluloses de bois afin de récupérer un extrait contenant du xylose en sortie de procédé. La problématique principale est que ces technologies ne produisent pas des extraits finaux de même pureté. En effet, si les rendements d'extraction en xylose par rapport à la quantité de xylose initiale des deux technologies sont similaires, il existe des **différences notables au niveau du taux de xylose dans l'extrait, par rapport à la matière sèche totale de l'extrait**. En effet, l'extraction à l'aide du réacteur autoclave va majoritairement extraire le xylose et des autres composants mais en de très faibles quantités. En revanche, l'extraction accélérée par solvant va permettre d'extraire le xylose présent dans le bois, mais également la cellulose (en partie) et d'autres sucres constitutifs des hémicelluloses, en de plus grandes quantités qu'avec le réacteur autoclave. En définitive, les quantités brutes de xylose extrait par les deux technologies sont similaires, mais la pureté en xylose de l'extrait issu du réacteur autoclave est supérieure à la pureté de l'extrait issu de la technologie ASE. Le tableau 3 ci-dessous résume les différentes fractions massiques des principaux constituants des extraits à l'issue des deux procédés complets, après une extraction à 170 °C et pendant 90 minutes.

Ainsi, la pureté en xylose (exprimée par rapport à la matière sèche de l'extrait) des deux extraits diffère fortement :

- 45 % pour l'extraction par ASE ;
- 65 % pour l'extraction en réacteur autoclave.

	ASE		Autoclave	
	Masse extraite (kg)	Fraction massique (%)	Masse extraite (kg)	Fraction massique (%)
Eau	1,96	69	1,95	83
Cellulose	0,24	8	0,06	3
Xylose	0,40	14	0,25	11
Autres hemicelluloses	0,16	6	0,04	2
Lignines	0,09	3	0,03	1
Total	2,85	100	2,34	100

Tableau 3. Compositions des extraits après des extractions à 170 °C pendant 90 minutes, à l'aide des technologies ASE et réacteur autoclave.

Deux unités fonctionnelles peuvent alors être envisagées :

- **Produire 1 kg d'extrait d'une pureté minimale en xylose de 45 % (par rapport à la matière sèche de l'extrait).**
- **Produire un extrait contenant 1 kg de xylose.**

La première unité fonctionnelle, en limitant la pureté minimale de l'extrait à 45 % en xylose, permet de considérer et de comparer les deux configurations possibles du procédé. Néanmoins, cette unité fonctionnelle ne ferait pas apparaitre les différences, pourtant notables et significatives, entre les deux extraits, en terme de pureté en xylose. De plus, cette unité fonctionnelle ne permet pas de comparer des productions d'une même quantité de xylose, qui se trouve pourtant être le produit principal du procédé.

La seconde unité fonctionnelle se focalise quant à elle sur la quantité de xylose produit. Cette unité fonctionnelle permet de prendre en compte le produit principal issu du procédé. De plus, comme les fractions massiques en xylose sont similaires avec les deux technologies (14 % en ASE, 11 % en autoclave), et que les masses totales d'extraits sont également proches (2,85 kg en ASE, 2,34 kg en autoclave), la deuxième unité fonctionnelle permet donc de réaliser une comparaison entre deux extraits globalement similaires.

La figure 26 met en évidence la comparaison des impacts environnementaux entre le procédé basé sur l'ASE et le procédé basé sur le réacteur autoclave, en utilisant la première unité fonctionnelle. La figure 27 présente la comparaison basée sur la deuxième unité fonctionnelle. Dans les deux études, l'extraction accélérée par solvant (ASE) présente des impacts environnementaux inférieurs à ceux générés par le procédé basé sur le réacteur autoclave.

Si les conclusions quant au choix d'une technologie permettant de réaliser l'extraction du xylose tout en minimisant les impacts environnementaux du procédé sont les mêmes avec les deux unités fonctionnelles, il est tout de même important de constater que le choix de l'unité fonctionnelle peut grandement influer sur les scores d'impacts environnementaux. En effet, dans le scénario de comparaison basé sur la première unité fonctionnelle (« produire 1 kg d'extrait d'une pureté minimale en xylose de 45 % (par rapport à la matière sèche de l'extrait) »), l'utilisation de l'ASE permet d'obtenir une réduction des impacts environnementaux allant de 23 % à 30 % selon les catégories étudiées, en comparaison de l'utilisation de l'autoclave. Pour l'évaluation basée sur la deuxième unité fonctionnelle (« produire un extrait contenant 1 kg de xylose »), la réduction offerte par le choix de l'ASE est comprise entre 38 % et 48 % en fonction des catégories. Une unité

fonctionnelle plus détaillée et permettant de mieux distinguer les produits obtenus pourrait être identifiée en élargissant le champ de l'étude, en se basant sur le produit final créé à partir de l'extrait. Ainsi, connaitre le devenir du produit permettrait de mieux définir l'unité fonctionnelle en se basant sur la fonction du produit obtenu à partir de l'extrait.

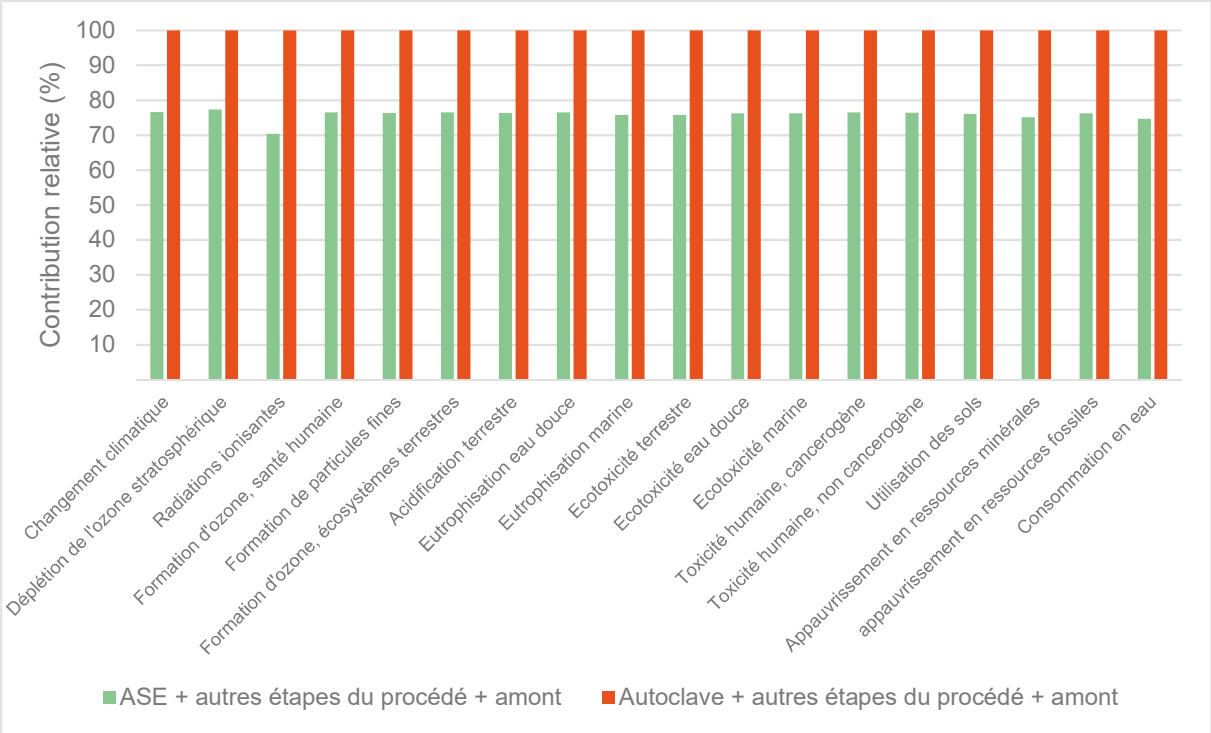


Figure 26. Comparaison des impacts environnementaux des procédés basés sur l'ASE et le réacteur autoclave, avec comme unité fonctionnelle: Produire 1 kg d'extrait d'une pureté minimale en xylose de 45 % (par rapport à la matière sèche de l'extrait).

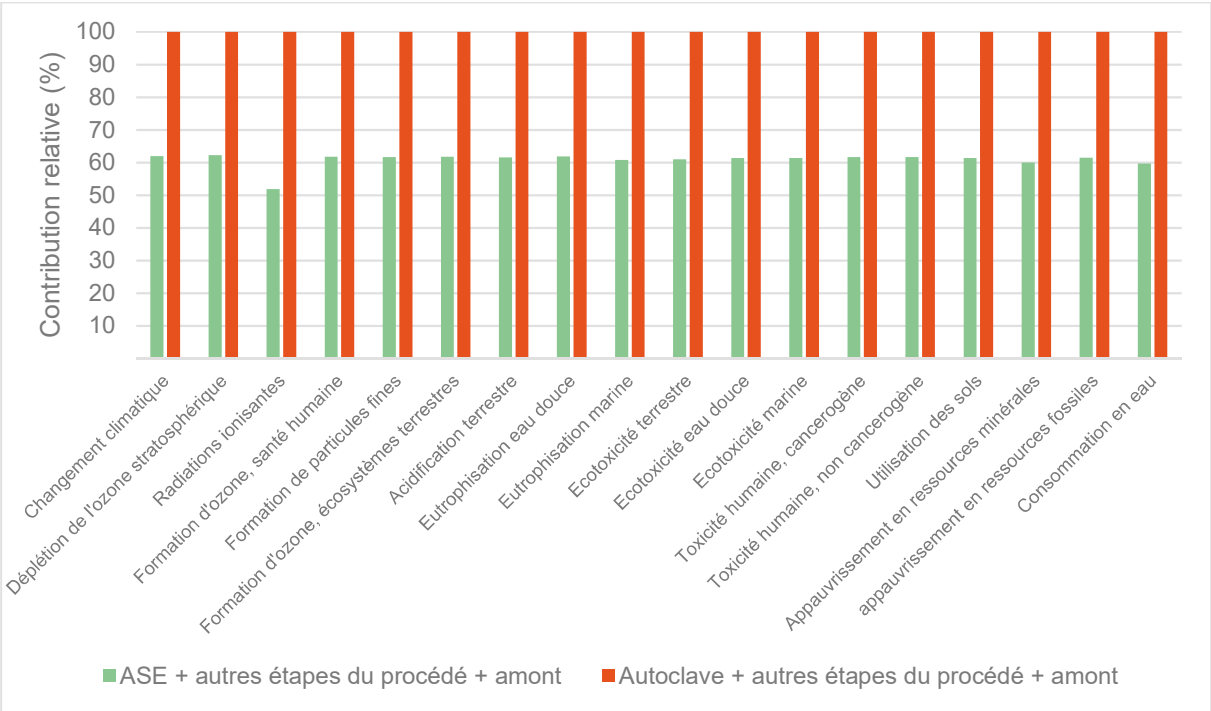


Figure 27. Comparaison des impacts environnementaux des procédés basés sur l'ASE et le réacteur autoclave, avec comme unité fonctionnelle: Produire un extrait contenant 1 kg de xylose.

Les évaluations environnementales présentées par la suite sont réalisées à partir de l'utilisation de la deuxième unité fonctionnelle : **« produire un extrait contenant 1 kg de xylose ».**

2.2 Détermination des conditions opératoires optimales

L'étape suivante pour travailler sur l'éco-conception de ce procédé d'extraction et de purification du xylose provenant du bois est de déterminer quelles sont les conditions opératoires optimales à appliquer à l'opération d'extraction accélérée par solvant afin d'améliorer la performance environnementale du procédé. Pour réaliser cette étape, la méthodologie employée est la même que celle décrite dans le **chapitre IV, section III**, pour le procédé de valorisation des hémicelluloses de blé.

Ainsi, des études de sensibilités ont été réalisées afin d'étudier l'influence des conditions opératoires (à savoir le temps et la température) sur les scores de dommages, représentant les sphères de protection, calculés à l'aide de la méthode ReCiPe 2016 Endpoint (H) v1.01 / Global / Caractérisation.

Les résultats publiés par Beaufils et al. (2017)[19] mettent en évidence que les rendements d'extraction en xylose sont maximaux lorsque les conditions opératoires sont à la limite supérieure du domaine de validité du modèle : une température de 170°C et un temps d'extraction de 90 minutes. En ce qui concerne la performance environnementale du procédé, les mêmes conclusions sont obtenues. En effet les scores de dommages environnementaux sont inversement proportionnels à l'augmentation de la température et du temps, comme le mettent en évidence les figures 28 et 29.

La figure 28 montre l'évolution des scores de dommages environnementaux calculés par la méthode ReCiPe Endpoint, toutes étapes du procédé et de l'amont forestier pour le mix bois étudié considérées, en fonction de la température d'extraction, pour un temps d'extraction fixe, de 90 minutes. Il apparait que les dommages environnementaux sont maximums pour une température de 120 °C. A cette température, la quantité de xylose extraite est faible, de l'ordre de 2,6 % par rapport au xylose initialement présent selon les données issues de la simulation. Ainsi, les scores pour les dommages sur la santé humaine, les écosystèmes et les ressources sont les plus élevés. Avec l'augmentation de la température, les rendements d'extraction en xylose augmentent également, ce qui conduit à une diminution des scores de dommages. Il est possible de remarquer que la diminution des scores de dommages est particulièrement rapide jusqu'à atteindre la température de 130 °C. Au-delà, et jusqu'à 170 °C, la diminution des scores de dommages environnementaux est régulière.

La figure 29 met en évidence la diminution des scores de dommages en fonction du temps d'extraction, pour une température fixée à 170 °C. Il est possible de constater que les dommages environnementaux diminuent linéairement lorsque la durée d'extraction augmente.

Au vu de ses résultats, il pourrait être intéressant d'élargir les limites du domaine de validité du modèle, en pratiquant des expériences supplémentaires à des températures et des temps d'extraction plus élevés, afin de déterminer si de meilleurs rendements d'extraction en xylose pourraient être obtenus, et si la diminution des scores de dommages environnementaux se poursuivrait.

En conclusion, d'un point de vue technologique, mais également environnemental, il est préférable de maximiser la température et le temps d'extraction lors de l'utilisation de l'extraction accélérée par solvant.

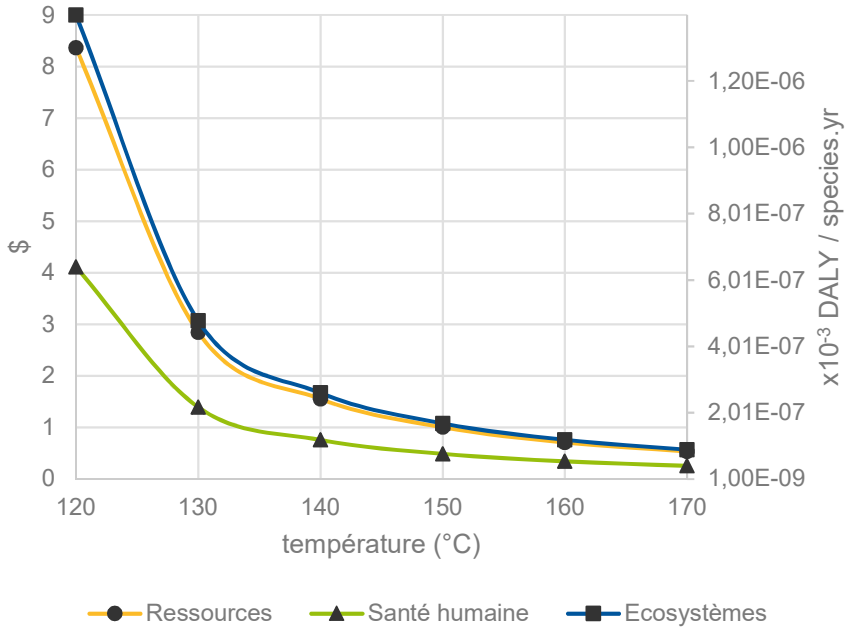


Figure 28. Evolution des scores de dommages en fonction de la température d'extraction en ASE (pour un temps d'extraction fixé à 90 minutes). ReCiPe 2016 Endpoint. Toutes étapes du procédé et de l'amont forestier pour le mix bois étudié considérées.

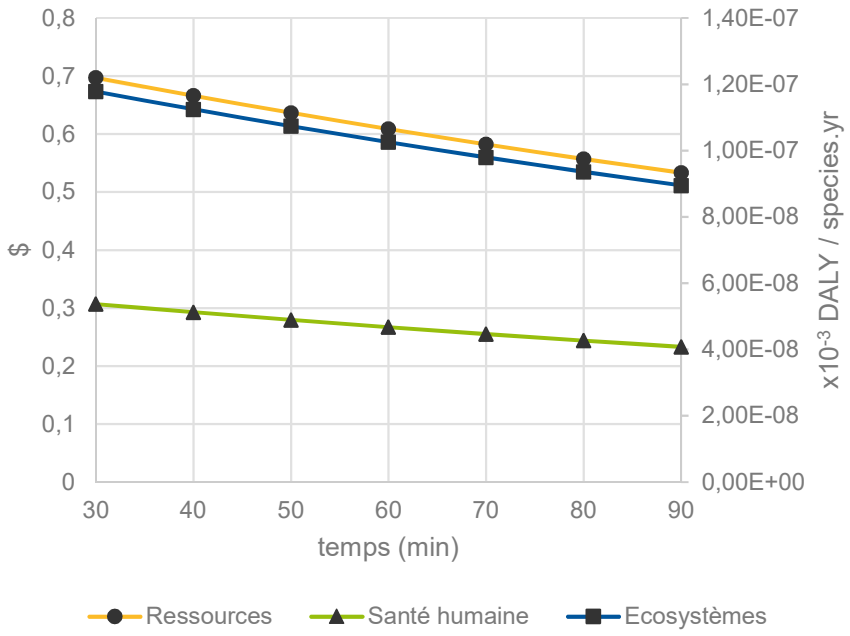


Figure 29. Evolution des scores de dommages en fonction du temps d'extraction en ASE (pour une température d'extraction fixée à 170 °C). ReCiPe 2016 Endpoint. Toutes étapes du procédé et de l'amont forestier pour le mix bois étudié considérées.

2.3 ACV du procédé basé sur l'ASE – Données complémentaires

L'évaluation des impacts sur l'environnement du procédé, en prenant en compte la croissance et l'exploitation forestière permet de mettre en évidence la faible contribution des activités relatives à l'amont forestier à l'exception de la catégorie d'impacts liés à l'utilisation des sols. En effet, comme explicité à l'aide de la figure 30, les activités forestières ne contribuent que de 1 % à 5 % aux scores totaux des impacts environnementaux, à l'exception de deux catégories :

- L'écotoxicité terrestre (avec une contribution relative de 12 %), causée majoritairement par les émissions de cuivre et de zinc dans l'air, dues au transport par camion (comme mis en évidence par la figure 11).
- L'utilisation des sols (avec une contribution relative de 97 %), occasionnée par l'occupation des terrains forestiers (comme le montre la figure 12).

Des résultats similaires ont pu être observés par Gonzalez-Garcia et al. (2011)[20] lors de la réalisation de l'Analyse du Cycle de Vie d'une bioraffinerie de bois intégrée à des activités papetières. En effet, les activités forestières incluant la régénération, l'exploitation et le transport du bois sont, sur l'ensemble des catégories d'impacts considérées, responsables de moins de 10 % des impacts totaux, à l'exception de la déplétion de la couche d'ozone. Une autre étude, réalisée par Gonzalez-Garcia et al. (2009)[21] met également en évidence la faible contribution des activités forestières, cette fois ci en comparaison d'un procédé papetier. Toutefois, des contributions supérieures sont identifiées pour le changement climatique, la formation d'oxydants photochimiques, l'acidification et l'eutrophisation (environ 20 % des impacts totaux).

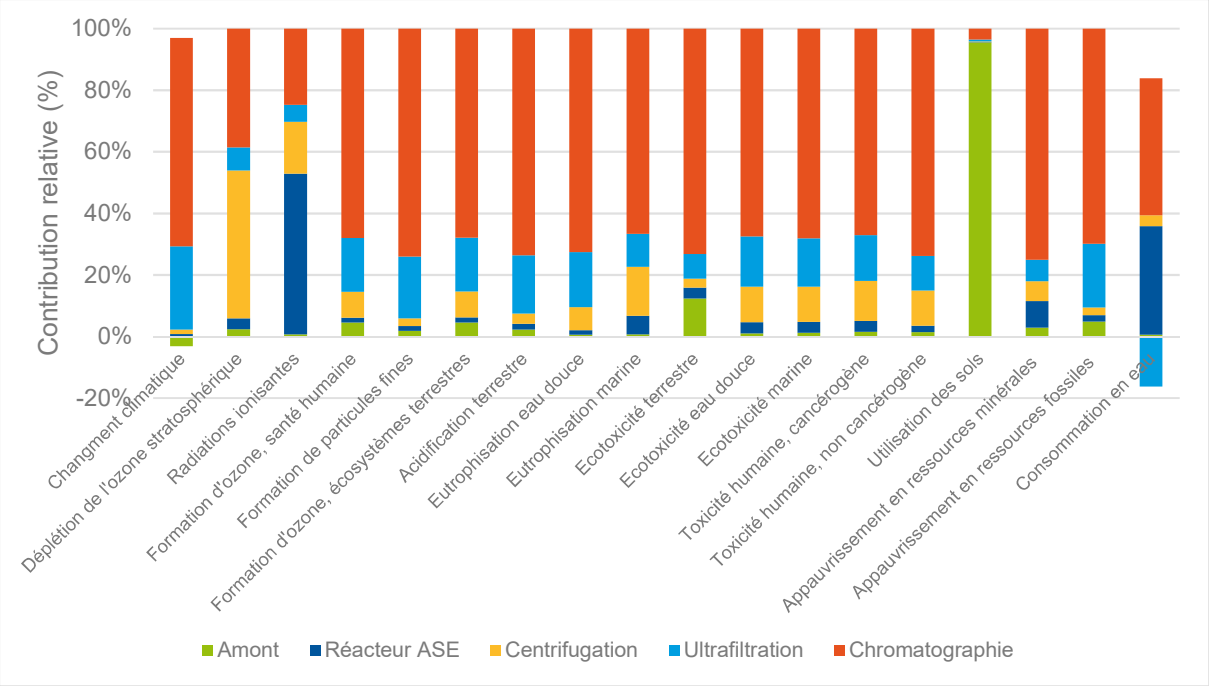


Figure 30. Contribution des différents processus du cycle de vie du procédé d'extraction du xylose, en perspective "du berceau à la porte".

Il est également important de constater que :

- Les impacts associés au changement climatique ne sont pas de 100 % mais de 97%, dans la mesure où les étapes de l'amont forestier agissent comme un puit de carbone, permettant de contrebalancer 3 % des impacts environnementaux du procédé sur cette catégorie d'impact.

- L'extraction accélérée par solvant ne contribue qu'entre 1 % et 9 % aux différentes catégories d'impacts environnementaux, à l'exception des radiations ionisantes et de la consommation en eau (pour lesquelles l'ASE contribue respectivement à 52 % et 42 % des impacts totaux). Concernant les radiations ionisantes, ceci est dû au fait que la technologie ASE est l'étape qui est la plus énergivore. La consommation en eau est expliquée par les quantités importantes d'eau utilisées afin d'obtenir le ratio liquide/solide permettant l'hydrolyse à l'eau.

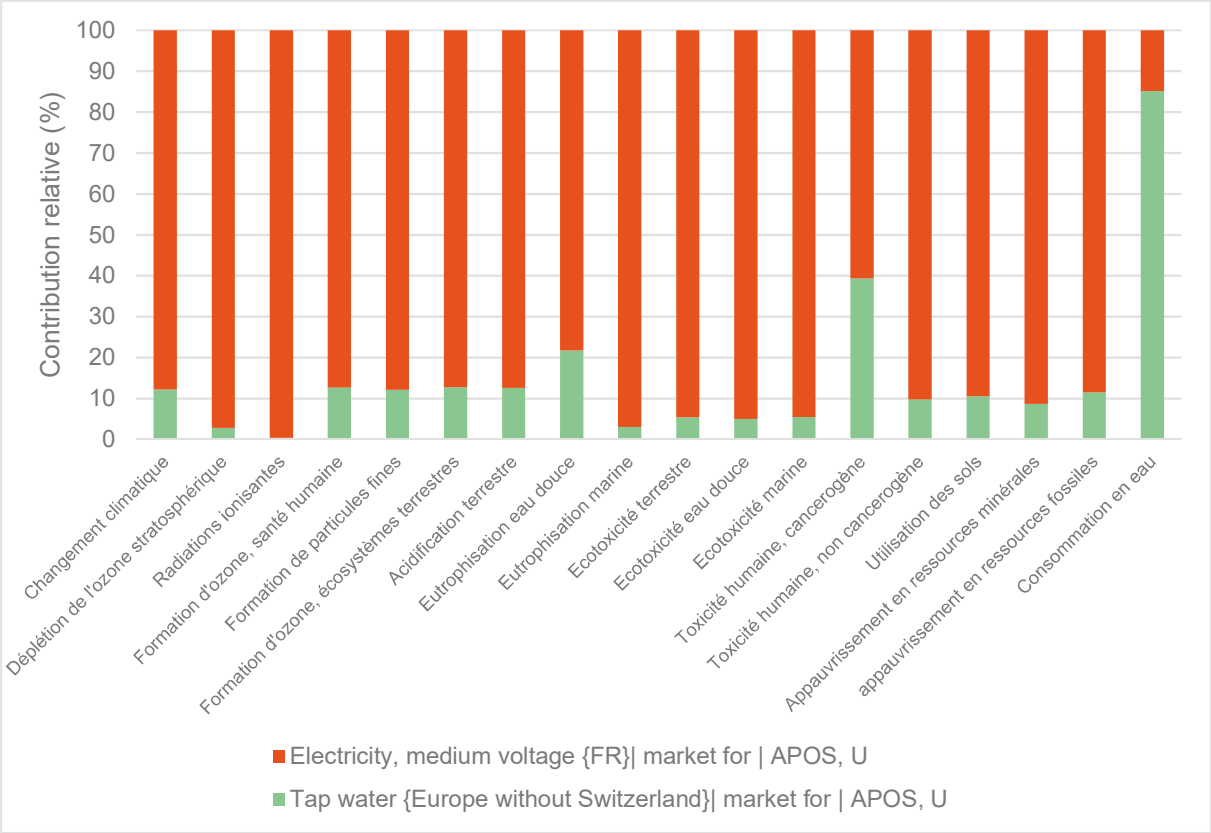


Figure 31. Analyse des données d'inventaire contribuant aux impacts de l'ASE dans l'étude du procédé complet + amont forestier du mix étudié. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories étudiées).

Pour l'ensemble des catégories d'impacts étudiées, c'est majoritairement la consommation d'électricité pour l'utilisation de la technologie ASE qui est responsable des impacts. L'utilisation d'eau (pour le ratio liquide/solide) joue un rôle moins prépondérant, exception faite de l'impact sur la consommation en eau. Ces résultats sont mis en évidence sur le graphique présenté ci-dessus (figure 31).

- La centrifugation ne participe que faiblement aux impacts environnementaux du procédé. Cette étape est responsable de 2 % à 16 % selon les catégories étudiées, exception faite de l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique, catégorie pour laquelle la centrifugation joue un rôle significatif, en étant responsable de 52 % des impacts totaux. La figure 32 met en évidence le rôle majeur du traitement du gâteau de filtration, considéré comme un déchet organique et

incinéré. En effet, cette étape représente 96 % des impacts de la centrifugation sur l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique. Une analyse par substances (présentée avec la figure 33) désigne le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux (N_2O) comme principal responsable de ces impacts (à 99 %). Ce gaz est essentiellement produit par l'utilisation d'engrais azotés et la combustion de matière organique et de combustibles fossiles.

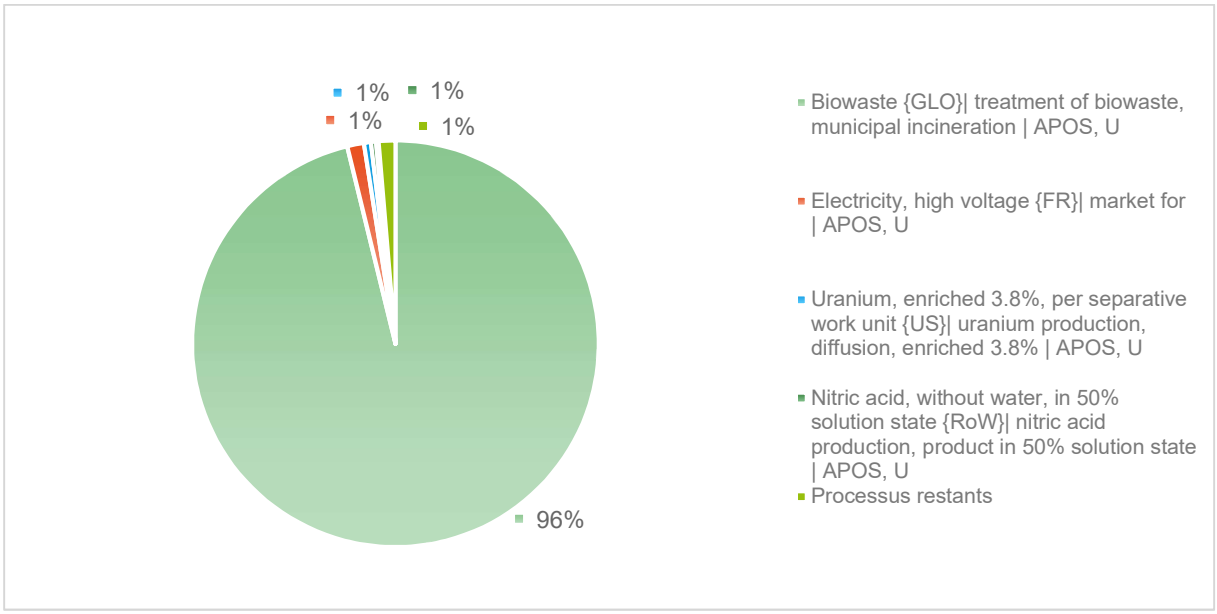


Figure 32. Analyse des processus contribuant à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique, pour l'étape de centrifugation. ReCiPe 2016 Midpoint.

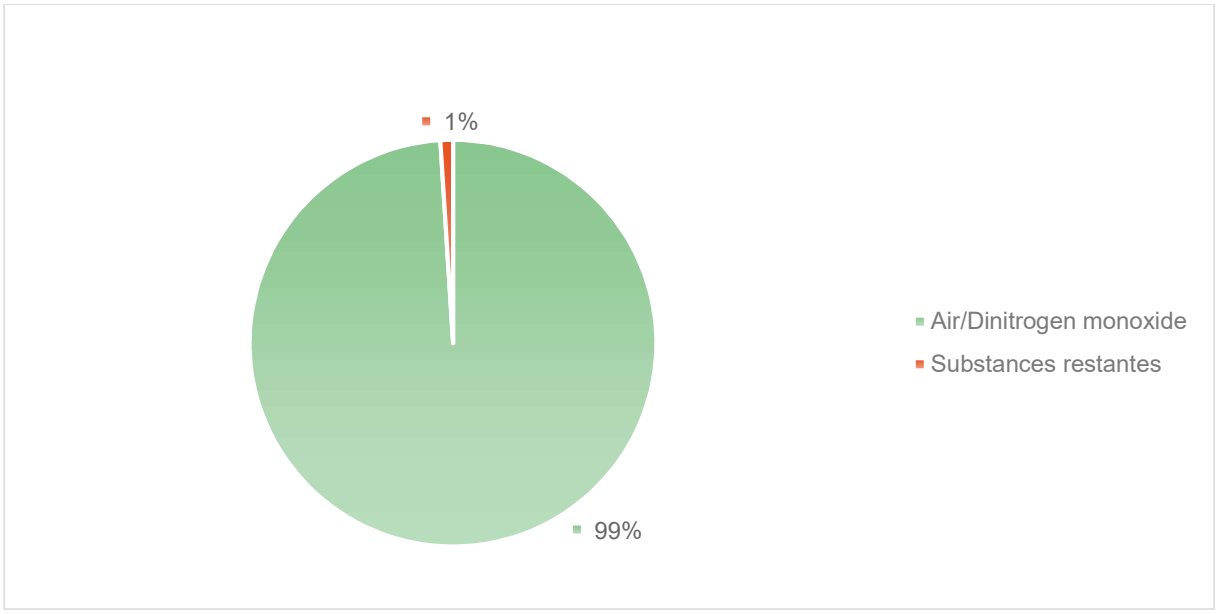


Figure 33. Analyse par substances des impacts de l'incinération de déchets organiques sur l'appauvrissement de la couche d'ozone. ReCiPe 2016 Midpoint.

La figure 34 désigne le traitement du gâteau de filtration, considéré comme un déchet organique et incinéré, comme l'étape la plus significative dans la génération d'impacts environnementaux, et ce pour l'ensemble des catégories d'impacts étudiées, à l'exception des radiations ionisantes, où la consommation électrique est responsable de pratiquement 100 % des impacts.

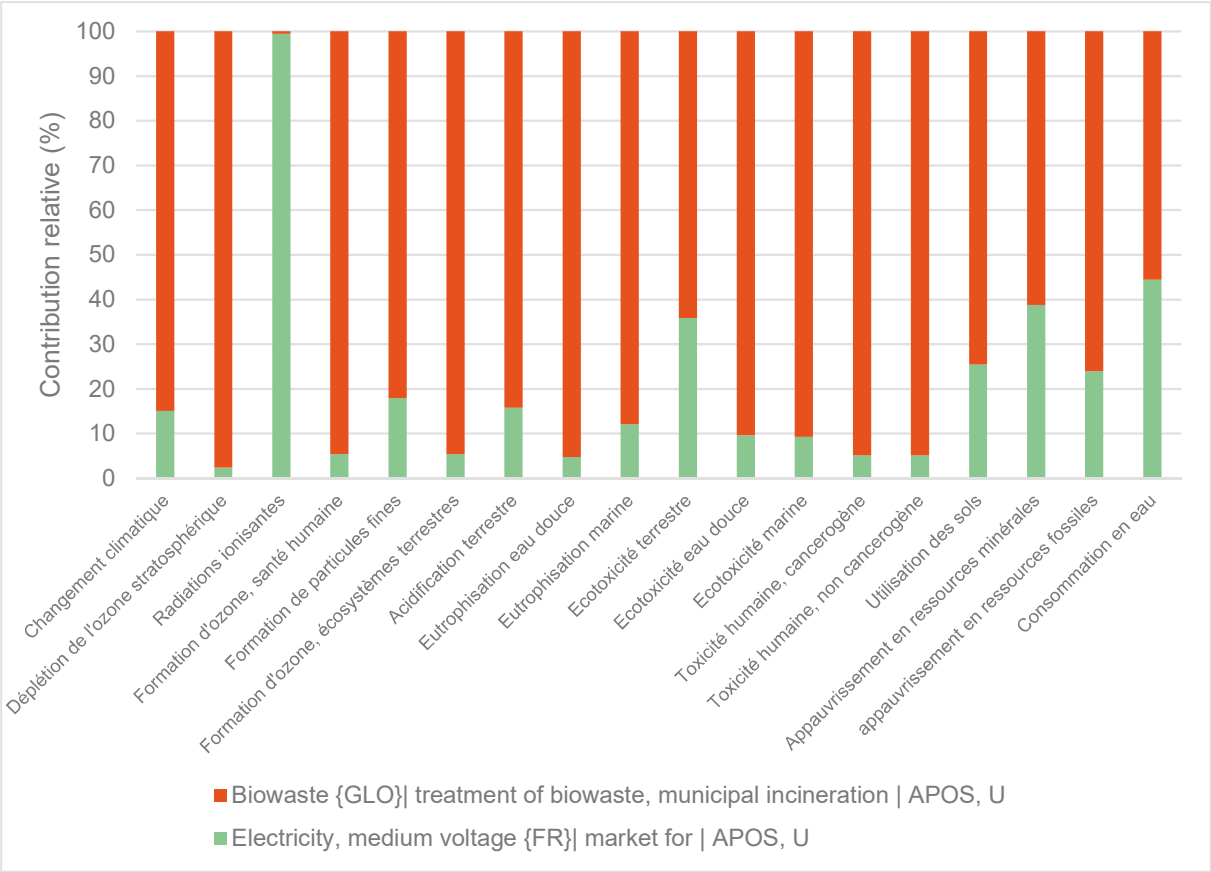


Figure 34. Analyse des données d'inventaire contribuant aux impacts de la centrifugation dans l'étude du procédé complet + amont forestier du mix étudié. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories étudiées).

- L'ultrafiltration est responsable de 5 % à 29 % des impacts sur l'environnement, en fonction des catégories. Son impact est maximal pour le changement climatique. Une analyse isolée de l'ultrafiltration (figure 35) permet de déterminer que la quasi-totalité des impacts environnementaux associés à l'ultrafiltration est générée par le traitement des effluents, et notamment du perméat, considéré ici comme un déchet. Ces résultats ne sont pas surprenants dans la mesure où l'ultrafiltration est un procédé très peu consommateur en énergie, mais qui nécessite de grandes quantités d'eau afin d'exercer la pression nécessaire au bon fonctionnement du procédé.
  L'impact sur la consommation en eau fait apparaitre des valeurs négatives. Lors de la réalisation d'une Analyse du Cycle de Vie, les résultats négatifs sont exprimés en tant qu'impacts environnementaux évités. Dans ce cas bien précis, il s'agit du traitement des effluents en sortie d'ultrafiltration. Le traitement des eaux permet la restitution d'une certaine quantité d'eau au compartiment naturel, qui se traduit donc par des impacts évités dus à d'éventuels puisements supplémentaires dans les ressources en eau.

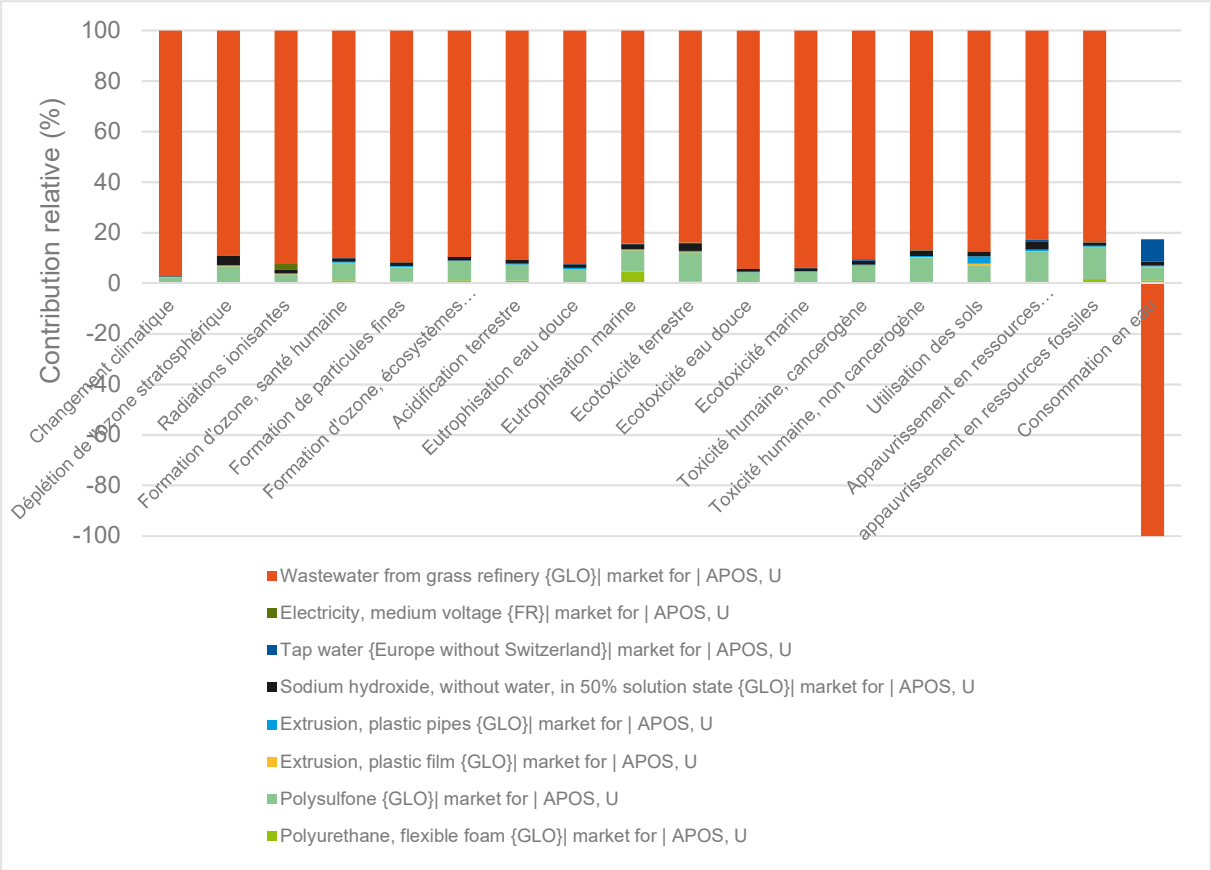


Figure 35. Analyse des données d'inventaire contribuant aux impacts de l'ultrafiltration dans l'étude du procédé complet + amont forestier du mix étudié. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories étudiées).

- La figure 36 met en évidence les étapes qui contribuent le plus aux impacts sur l'environnement de la chromatographie échangeuse d'ions. Ici encore, des impacts sont évités en ce qui concerne la consommation en eau, pour des raisons similaires à celles évoquées pour l'ultrafiltration.
  La chromatographie est l'étape du procédé qui génère les impacts environnementaux les plus importants. Cette opération unitaire est responsable de 25 % à 75 % des impacts selon les catégories. Dans la perspective d'une réduction future des impacts environnementaux liés au procédé, c'est sur cette étape qu'il conviendra de proposer des opportunités d'amélioration en priorité.
  La majorité des impacts environnementaux liés au fonctionnement de la chromatographie sont causés par trois processus : le traitement des eaux usées, l'utilisation de chlorure de sodium et l'utilisation d'hydroxyde de sodium.

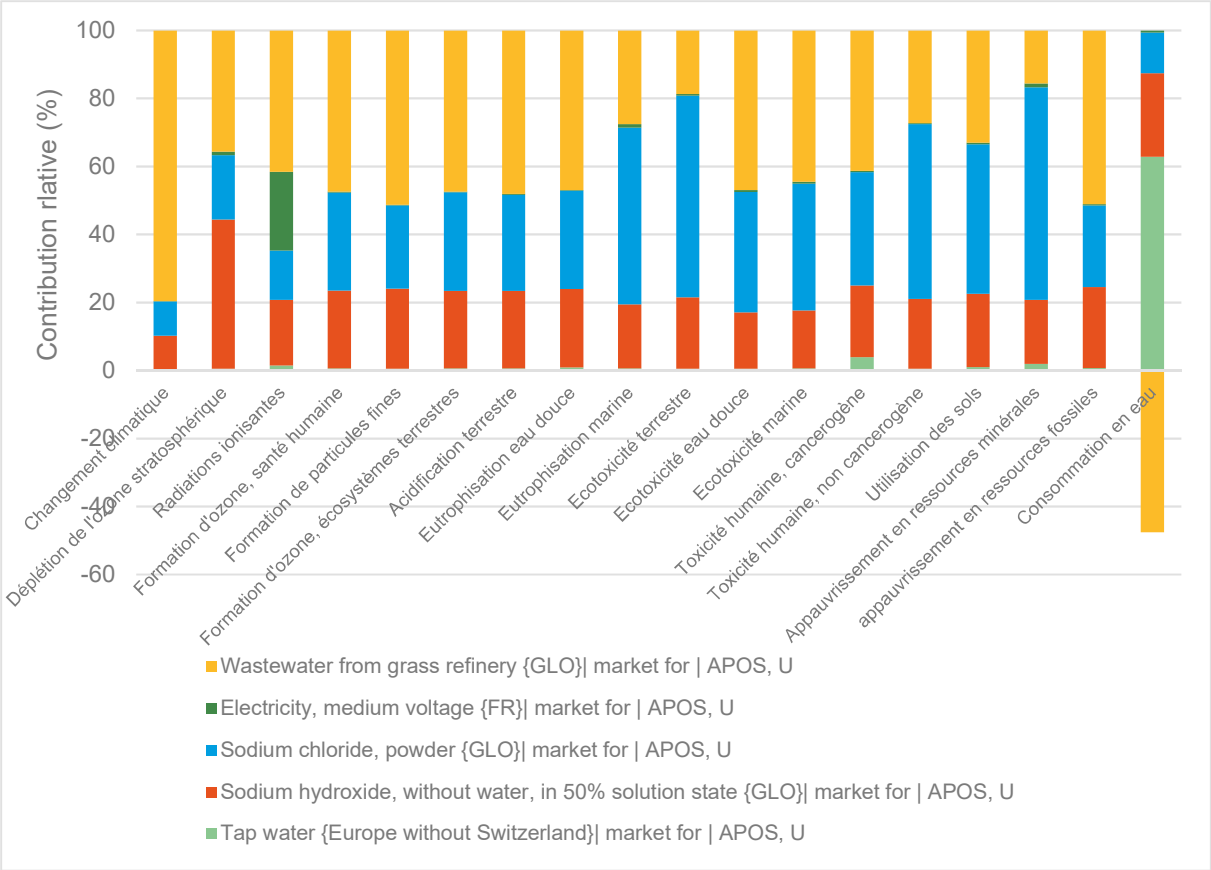


Figure 36. Analyse des données d'inventaire contribuant aux impacts de la chromatographie dans l'étude du procédé complet + amont forestier du mix étudié. ReCiPe 2016 Midpoint (toutes catégories étudiées).

Au vu des conclusions tirées pour les différentes opérations unitaires constitutives du procédé, il pourrait être intéressant de réaliser des travaux futurs sur les potentialités de valorisation des différentes sorties matière du procédé, afin d'en minimiser l'impact sur l'environnement.

3. Analyse de sensibilité sur le choix de l'essence de bois offrant la meilleure performance environnementale

Lors de la **partie I.4**, il a été possible de déterminer quelle était l'essence de bois qui générait le moins d'impacts sur l'environnement, lors de sa phase de croissance et d'exploitation. Il s'agit de l'ensemble d'essences de chêne, de châtaignier, de platane, de bouleau et d'aulne.

Or, ces conclusions ne sont valides que lorsque l'on ne considère que les processus contenus dans l'amont forestier. Ainsi, l'essence préférentielle pour ce procédé de valorisation du xylose issu du bois pourrait être une autre espèce de bois. Dans la mesure où la composition chimique des essences de bois diffère, le choix de la biomasse végétale à valoriser tient une place majeure dans l'éco-conception d'un procédé de bioraffinerie.

Afin de déterminer quelle biomasse végétale parmi les différentes essences de bois est la plus avantageuse d'un point de vue environnemental, une Analyse du Cycle de Vie comparative a été réalisée, pour chaque essence de bois, en prenant en compte la croissance et l'exploitation d'une

essence, et son utilisation au sein du procédé développé. La simulation du procédé à l'aide du logiciel ProsimPlus® permet de détailler la biomasse avec précision, et ainsi de prendre en compte les différences de composition des diverses essences de bois.

Les compositions détaillées des essences de bois évaluées sont reportées dans le tableau 4.

Essences	% Cellulose	% Xylose	% Autres hémicelluloses	% Lignine
Hêtre	46	19	13	22
Chêne	41	19	16	24
Châtaignier	52	16	16	16
Platane	43	15	19	23
Bouleau	43	26	12	19
Aulne	33	25	17	25
Eucalyptus	43	11	21	25
Peuplier	61	16	5	18
Pin	46	7	18	29

Tableau 4. Composition des essences de bois du mix étudié (en % de matière sèche), basée sur la méthode d'analyse de Van Soest et Wine (1967)[22] et sur les résultats de Rowell (2012)[23] et Antal et al. (2000)[24].

Les comparaisons ont été réalisées avec des conditions opératoires identiques pour l'ensemble des opérations unitaires du procédé. Ainsi, l'extraction ASE est réalisée à 170 °C pendant 90 minutes. La quantité de bois et d'eau entrant dans le procédé est également identique pour tous les scénarios étudiés, correspondant à chaque essence de bois.

Cette évaluation des impacts des différentes essences est réalisée au niveau des dommages (*endpoint*) plutôt que des problèmes (*midpoint*) pour faciliter la prise de décision. L'arbitrage entre les différentes essences de bois est donc réalisé en se basant sur trois indicateurs environnementaux, évalués à l'aide de la méthode ReCiPe 2016 Endpoint (H) v1.01 / Global / Caractérisation. Il s'agit des dommages sur :

- la **santé humaine** : exprimés en **DALY** (Disability Adjusted Loss of life Years), c'est-à-dire en années de vie perdues pour l'Homme ;
- les **écosystèmes** : exprimés en espèces (faune et flore) disparues par an (**espèces.an**) ;
- les **ressources** : exprimés en augmentation des coûts d'extraction de ressources minérales et fossiles, basés sur la valeur du dollar américain en 2013 (en **US $ 2013**).

La tableau 5 met en évidence les scores de dommages environnementaux. Ainsi, les effets de l'exploitation et de la valorisation par le procédé de chaque essence ont été calculés. Ici encore, les scores obtenus dans chaque catégorie pour chacune des essences sont très proches, et leur différence n'est pas vraiment significative et ne permet pas de statuer sur l'essence de bois qui pourra être utilisée afin de proposer les impacts environnementaux les plus faibles. Ces résultats sont également présentés sous forme graphique par la figure 37.

Ces faibles écarts dans les scores évalués peuvent être expliqués par le fait que les compositions chimiques des différentes essences ne varient que faiblement. Des écarts plus importants entre divers scénarios pourraient certainement être observés pour des comparaisons de biomasses différentes, notamment avec un pourcentage plus important en hémicelluloses (comme le son de blé désamidonné, composé à 62,3 % d'hémicelluloses).

Les similitudes au niveau des dommages environnementaux sont également expliquées par la faible contribution de l'amont forestier aux impacts environnementaux totaux. En effet, les activités forestières ne sont responsables que de 1 % à 5 % des scores d'impacts environnementaux, à l'exception de deux catégories : l'écotoxicité terrestre et l'utilisation des sols. Dans un cas de figure où les impacts liés à l'amont agricole seraient prépondérants, des différences significatives seraient apparues lors de la comparaison des différentes exploitations de biomasses.

Catégorie de dommages	Santé humaine	Ecosystèmes	Ressources
Unité	DALY	species.yr	USD2013
Hêtre	$4{,}16\times10^{-5}$	$9{,}04\times10^{-8}$	$5{,}116\times10^{-1}$
Chêne	$4{,}16\times10^{-5}$	$9{,}08\times10^{-8}$	$5{,}130\times10^{-1}$
Châtaignier	$4{,}15\times10^{-5}$	$9{,}08\times10^{-8}$	$5{,}128\times10^{-1}$
Platane	$4{,}16\times10^{-5}$	$9{,}08\times10^{-8}$	$5{,}130\times10^{-1}$
Bouleau	$4{,}15\times10^{-5}$	$9{,}08\times10^{-8}$	$5{,}129\times10^{-1}$
Aulne	$4{,}16\times10^{-5}$	$9{,}08\times10^{-8}$	$5{,}130\times10^{-1}$
Eucalyptus	$4{,}16\times10^{-5}$	$9{,}04\times10^{-8}$	$5{,}098\times10^{-1}$
Peuplier	$4{,}15\times10^{-5}$	$9{,}02\times10^{-8}$	$5{,}135\times10^{-1}$
Pin	$4{,}10\times10^{-5}$	$8{,}97\times10^{-8}$	$5{,}226\times10^{-1}$

Tableau 5. Scores de dommages obtenus pour la comparaison de l'utilisation de chaque essence de bois dans le procédé de valorisation du xylose. Calculés à l'aide de la méthode ReCiPe 2016 Endpoint (H) v1.01 / Global / Caractérisation.

Le pin semble très légèrement plus intéressant dans l'optique d'améliorer la performance environnementale du procédé. En effet, il présente les impacts environnementaux les plus faibles dans deux des trois catégories : les dommages sur la santé humaine et les dommages sur les écosystèmes. Néanmoins, les différences sont trop minimes et ne permettent pas de statuer sur le choix d'une essence de bois en particulier.

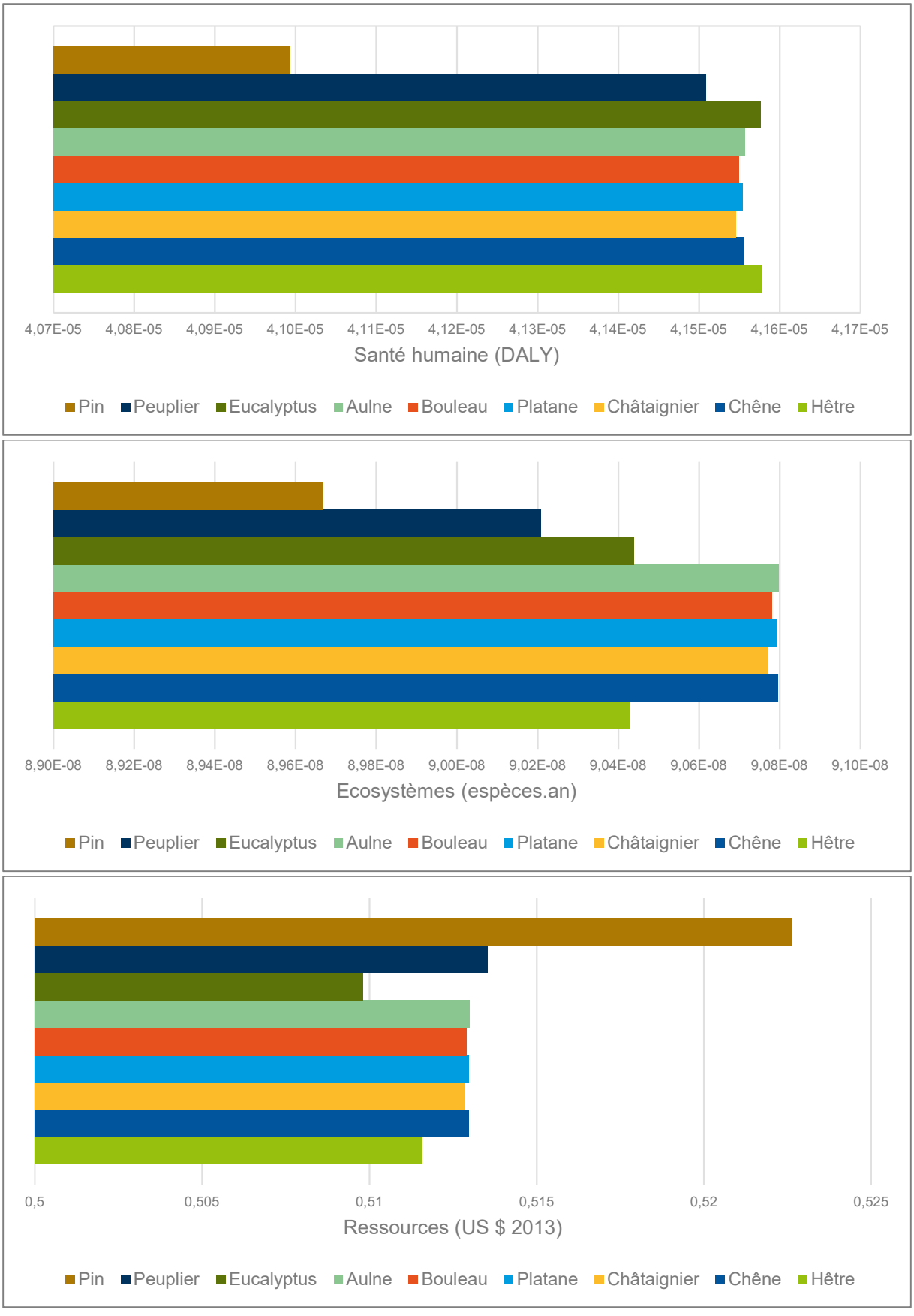


Figure 37. Analyse de sensibilité sur les scores de dommages des différentes essences de bois du mix étudié sur les sphères de protection (santé humaine, écosystèmes, ressources).

Conclusion

Ce chapitre, centré sur l'étude d'un procédé d'extraction et de purification du xylose issu de différentes essences de bois, a permis de mettre en évidence des travaux de recherche sur certains points méthodologiques inhérents à l'Analyse du Cycle de Vie de procédés de valorisation de la matière végétale.

A travers ce troisième cas d'études, la modélisation détaillée de différentes essences de bois a été effectuée. Ainsi, les étapes de régénération artificielle de certaines variétés de bois (telles que le pin maritime des Landes ou le peuplier) ont été prises en compte afin de ne pas omettre les impacts environnementaux liés à des étapes d'utilisation de pesticides et de produits phytosanitaires. Par ailleurs, le stockage et le relargage du carbone biogénique ont également été évalués, afin de ne pas considérer les activités de production de la biomasse comme neutre sur le plan des émissions de gaz à effet de serre, hypothèse fréquemment retrouvée dans les travaux de recherche d'ACV de bioraffineries.

De plus, les itinéraires sylvicoles spécifiques aux diverses essences de bois ont été recréés, prenant en compte les différents modes d'exploitation, d'ébranchage, de débardage utilisés. La différenciation des activités d'exploitation de chaque variété de bois a permis de travailler sur la prise de décision, basée sur des indicateurs environnementaux, dans l'optique de déterminer l'essence de bois offrant la meilleure performance environnementale. Ainsi, il apparait que les essences de bois à exploitation manuelle sont les plus intéressantes sur le plan environnemental. L'ensemble d'essences chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne apparait comme étant celui présentant les impacts environnementaux les plus faibles.

Une étude de sensibilité quant à la méthode d'évaluation des impacts environnementaux a également été réalisée. L'évaluation des contributions relatives des différents processus de l'amont forestier a été effectuée avec trois méthodes différentes : ReCiPe 2016, ILCD 2011 et IMPACT 2002+. Il en ressort des résultats fortement similaires, permettant de conclure sur les essences contribuant de façon significatives aux impacts sur l'environnement de l'amont forestier. Le pin maritime des Landes apparait comme étant l'essence générant le plus d'impacts environnementaux, ce qui est somme toute logique dans la mesure où cette espèce constitue 47 % du mix total.

En plus de l'évaluation environnementale des activités liées à l'exploitation forestière, une étude d'un procédé de valorisation du xylose provenant du bois a été menée. Ainsi, les différentes opérations unitaires constitutives du procédé ont été modélisées et simulées à l'aide du logiciel ProsimPlus®. Des travaux de recherche sur l'aide à la décision quant au choix entre des technologies permettant d'assurer une fonction identique au sein du procédé ont été effectués. Pour cela, deux configurations différentes du procédé ont été étudiées. La différence entre les deux configurations réside dans l'opération unitaire permettant de réaliser l'hydrolyse. En effet, cette opération peut être réalisée au sein d'un réacteur autoclave ou par technologie ASE (Accelerated Solvent Extraction). La comparaison des deux configurations par Analyse du Cycle de Vie a permis d'identifier la technologie ASE comme étant la plus intéressante sur le plan environnemental.

Une étude de l'influence des conditions opératoires de l'extraction accélérée par solvant sur les impacts environnementaux du procédé a permis de déterminer les conditions opératoires optimales permettant le fonctionnement du procédé tout en minimisant son impact sur l'environnement. Les conditions optimales préconisées sont de réaliser l'hydrolyse à 170 °C pendant 90 minutes.

Enfin, des travaux de recherche couplant la modélisation/simulation de chaque essence de bois, en prenant en compte leurs compositions chimiques spécifiques et l'ACV ont été effectués dans le but de déterminer la variété offrant la meilleure performance environnementale.

En conclusion, le pin semble être l'essence de bois permettant d'offrir la meilleure performance environnementale, même si les différences entre essences sont peu significatives. Afin d'éco-concevoir ce procédé d'extraction et de purification du xylose issu du bois, il semble pertinent d'utiliser la technologie de l'extraction accélérée par solvant, à une température de fonctionnement de 170 °C, pendant 90 minutes.

Références

1. Mendes, C. V. T. *et al.* Valorisation of hardwood hemicelluloses in the kraft pulping process by using an integrated biorefinery concept. *Food Bioprod. Process.* **87,** 197–207 (2009).

2. Van Heiningen, A. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. *Pulp Pap. Can.* **107,** 38–43 (2006).

3. Tilman, D. Global environmental impacts of agricultural expansion: the need for sustainable and efficient practices. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96,** 5995–6000 (1999).

4. Jeswani, H. K., Falano, T. & Azapagic, A. Life cycle environmental sustainability of lignocellulosic ethanol produced in integrated thermo-chemical biorefineries. *Biofuels Bioprod. Biorefining* (2015).

5. Mu, D., Seager, T., Rao, P. S. & Zhao, F. Comparative Life Cycle Assessment of Lignocellulosic Ethanol Production: Biochemical Versus Thermochemical Conversion. *Environ. Manage.* **46,** 565–578 (2010).

6. Les émissions de gaz à effet de serre par secteur en France [L'essentiel sur…, Énergies et climat, Émissions de gaz à effet de serre en France et en Europe] : Observation et statistiques. Available at: http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/199/0/emissions-gaz-effet-serre-secteur-france.html. (Accessed: 11th July 2018)

7. Fifth Assessment Report - Climate Change 2013. Available at: http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/. (Accessed: 21st May 2018)

8. European Commission. *PEFCR Guidance document - Guidance for the development of Product Environmental Footprint Category Rules (PEFCRs), version 6.3*. (2018).

9. ONF - Office national des forêts - Accueil. Available at: http://www.onf.fr/. (Accessed: 12th July 2018)

10. Home - CNPF - Centre national de la propriété forestière. Available at: https://www.cnpf.fr/. (Accessed: 12th July 2018)

11. Le schéma régional de gestion sylvicole (SRGS). Available at: http://www.crpf-lr.com/Srgs.htm. (Accessed: 12th July 2018)

12. Ximenes, F. A., Gardner, W. D. & Kathuria, A. Proportion of above-ground biomass in commercial logs and residues following the harvest of five commercial forest species in Australia. *For. Ecol. Manag.* **256,** 335–346 (2008).

13. Fazio, S. *et al. Supporting information to the characterisation factors of recommended EF Life Cycle Impact Assessment method*. (Comission Européenne, 2018).

14. Neupane, B., Halog, A. & Dhungel, S. Attributional life cycle assessment of woodchips for bioethanol production. *J. Clean. Prod.* **19,** 733–741 (2011).

15. González-García, S., Dias, A. C., Feijoo, G., Moreira, M. T. & Arroja, L. Divergences on the environmental impact associated to the production of maritime pine wood in Europe: French and Portuguese case studies. *Sci. Total Environ.* **472,** 324–337 (2014).

16. Dias, A. C. & Arroja, L. Environmental impacts of eucalypt and maritime pine wood production in Portugal. *J. Clean. Prod.* **37,** 368–376 (2012).

17. Smith, P. Carbon sequestration in croplands: the potential in Europe and the global context. *Eur. J. Agron.* **20,** 229–236 (2004).

18. Cláudia Dias, A., Arroja, L. & Capela, I. Carbon dioxide emissions from forest operations in Portuguese eucalypt and maritime pine stands. *Scand. J. For. Res.* **22,** 422–432 (2007).

19. Beaufils, N., Candy, L., Pontalier, P. Y., Rigal, L. & Vilarem, G. Co-extraction of hemicelluloses and polyphenolic compounds from four hardwood species using pressurized hot water: Influence of the process on extraction yields and mechanisms. in *Abstracts of papers of the American Chemical Society* **253,** (Amer Chemical Soc 1155 16th st, NW, Washington, DC 20036 USA, 2017).

20. González-García, S. *et al.* Environmental Life Cycle Assessment of a Swedish Dissolving Pulp Mill Integrated Biorefinery. *J. Ind. Ecol.* **15,** 568–583 (2011).

21. González-García, S., Hospido, A., Moreira, M. T., Romero, J. & Feijoo, G. Environmental impact assessment of total chlorine free pulp from Eucalyptus globulus in Spain. *J. Clean. Prod.* **17,** 1010–1016 (2009).

22. Van Soest, P. und & Wine, R. H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **50,** 50–55 (1967).

23. Rowell, R. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition*. (CRC Press, 2012). doi:10.1201/b12487

24. Antal, M. J. *et al.* Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39,** 4024–4031 (2000).

CONCLUSION GENERALE

La valorisation de la biomasse végétale, à travers le concept de bioraffinerie, apparait comme l'une des approches clés au niveau mondial afin de lutter contre la raréfaction des ressources indispensables à nos modes de production actuels et contre les impacts des activités humaines sur l'environnement, le changement climatique notamment. Dans la priorité actuelle de limitation des gaz à effets de serre depuis les accords de Paris sur le climat (COP 21), l'exploitation de la matière végétale est devenue une réelle nécessité. Néanmoins, le développement des voies de valorisation de la biomasse végétale, à travers les procédés de bioraffinage, doit se faire de façon raisonnée. Il est donc indispensable de mettre en œuvre des procédés efficients et durables. La prise en compte de considérations sociales, techniques, économiques et environnementales doit être réalisée dès la phase de conception préliminaire du procédé.

Ces travaux de thèse avaient pour objectif de développer une approche méthodologique, et son outil d'application associé, pour l'éco-conception de procédés agro-industriels et de bioraffinerie. Pour cela, les champs disciplinaires relatifs au Génie des Procédés, à travers la modélisation et la simulation de procédés, et de la pensée cycle de vie ont été couplés afin de développer une méthodologie transverse, nourrissant les deux disciplines. En effet, la prise en compte des impacts environnementaux d'un procédé en pensée cycle de vie est relativement peu réalisée dans le domaine du Génie des Procédés, et l'Analyse du Cycle de Vie basée sur des bilans matière et énergie issus de la simulation est encore une approche en voie de développement.

La conclusion générale de ces travaux présentée ici reprend les éléments de réponse apportés aux différentes questions de recherches énoncées à la suite de la synthèse bibliographique (**chapitre I**).

- ► Comment intégrer les spécificités de la biomasse et des procédés de bioraffinerie dans les simulateurs de procédés actuels?

Afin de répondre à cette question de recherche, des travaux ont été réalisés sur la **modélisation de la biomasse végétale** au sein des simulateurs de procédés, dans les chapitres III et IV. Ainsi, la modélisation de la biomasse algale a été réalisée par la méthode des pseudos-composés. Le principe est d'identifier un constituant clé représentant une famille de composés identifiée comme l'une des fractions d'intérêt potentiellement valorisable de la matière végétale. Concernant les micro-algues, quatre fractions d'intérêt ont été identifiées : les protéines, les lipides, les polysaccharides et les pigments. Ces différents éléments ont donc chacun été représentés à partir d'un constituant clé, se trouvant être le composé majoritaire de la famille qu'il représente. Ainsi, l'acide glutamique, le triacylglycérol, le rhamnose et la chlorophylle représentent respectivement les protéines, les lipides, les polysaccharides et les pigments. Cependant, ces quatre composés n'existent pas au sein de la base de données des corps purs de ProsimPlus®. Ils ont donc été générés, à partir des propriétés connues (la masse molaire par exemple). Dans la mesure où aucune transformation chimique ni aucun équilibre n'interviennent dans ce cas d'études, la détermination d'autres propriétés n'est pas nécessaire. En ce qui concerne la modélisation de la biomasse bois et des coproduits du blé, les familles de constituants qui ont été modélisées sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les protéines (pour le blé), ainsi que le glucose et le xylose. Pour cela, la même approche, par pseudo-composés, a été utilisée. Les

différentes fractions d'intérêt ont été modélisées à partir du dextrose, présent au sein de la base de données des corps purs, et des propriétés telles que la masse molaire, l'enthalpie de formation, le volume molaire liquide, la capacité calorifique liquide, la température ou la pression critique ont été modifiées. A la suite de la création des différents pseudo-composés, les fractions massiques de chacun d'entre eux sont renseignées dans le module d'alimentation du procédé, pouvant être modifié afin de prendre en compte le caractère hétérogène de la matière végétale et les fortes disparités dans les proportions des différents constituants entre deux biomasses différentes ou même pour la même biomasse mais issue de lots ou de cultures différents. Enfin, le choix du (des) **modèle(s) thermodynamique(s) appliqués** lors de la simulation de procédés a été évoqué. Dans ces travaux de recherche, il n'y a pas de calcul d'équilibres dans la mesure où les modélisations des opérations unitaires sont basées sur des rendements d'extraction liés aux conditions opératoires et non pas sur des transformations chimiques liées aux propriétés de la matière végétale. Le modèle UNIFAC modifié Dortmund a été appliqué afin de considérer l'azéotrope eau-éthanol lors du recyclage de l'éthanol suite à la précipitation des hémicelluloses.

Le deuxième élément de réponse apporté à la problématique énoncée ci-dessus concerne la **modélisation des procédés de bioraffinerie**. Cet aspect est présenté au sein des trois chapitres de résultats. Ainsi, des équations ayant pour variables les conditions opératoires appliquées aux opérations unitaires ont été utilisées afin de pouvoir modéliser les différents procédés de valorisation de la matière végétale étudiés. Ensuite, des modules utilisateur ont été créés sur ProsimPlus® afin d'intégrer ces modèles au simulateur. Les modèles utilisés ont été modifiés afin de pouvoir calculer des rendements d'extraction ou des taux de séparation et non pas des sorties matière directement, afin d'éviter les problèmes d'accumulation et de bilans matière ne bouclant pas lors de l'utilisation de simulateurs de procédés continus en régime permanent. Les modèles utilisés pour le procédé de fractionnement de micro-algues sont limités, dans la mesure où il ne s'agit pas de modèles physiques, mais simplement d'équations permettant de modéliser les tendances d'influences des différentes conditions opératoires appliquées. Toutefois, ces modèles permettent d'attester de la faisabilité de la méthode et d'avoir une liberté d'action pour l'éco-conception du procédé, puisque neuf conditions opératoires différentes peuvent être modifiées afin de minimiser l'impact environnemental du procédé. Pour la simulation de procédés de bioraffinerie, il semble essentiel d'utiliser des modèles dépendant d'un grand nombre de conditions opératoires, afin de développer des opérations unitaires fortement modulables et adaptables, où les paramètres de fonctionnement du procédé pourront être modifiés en fonction de la composition de la matière première en entrée du procédé. En effet, le caractère hétérogène de la matière végétale impose des conditions de fonctionnement des procédés variables en fonction de la biomasse traitée. Le procédé de valorisation des hémicelluloses de blé, présenté au chapitre IV, utilise quant à lui des modèles semi-empiriques développés à partir de résultats expérimentaux réalisés en laboratoire, sur des procédés à une échelle semi-industrielle. Ainsi, les opérations d'extrusion et d'ultrafiltration ont été modélisées afin de pouvoir influer sur huit conditions opératoires du procédé. Les différents débits partiels sont tous calculés lors de la simulation afin de connaitre la composition détaillée de chaque courant du procédé et ainsi pouvoir réaliser une ACV de chaque opération unitaire et non pas une ACV du procédé global, considéré comme une opération unique. Les consommations énergétiques de chaque opération unitaire ont également été calculées. Enfin, concernant le procédé de valorisation du xylose issu du bois, deux étapes d'hydrolyse ont été modélisées à partir de plans d'expériences, faisant intervenir des variables opératoires plus communément retrouvées dans la littérature : le temps et la température.

Afin de travailler sur l'intégration des spécificités de la biomasse et des procédés de bioraffinerie dans les simulateurs de procédés actuels, des travaux, présentés au sein du chapitre IV, ont été réalisés sur le **couplage entre des opérations unitaires créées à partir de modèles et des**

opérations unitaires existant déjà dans les simulateurs de procédés. Ainsi, les opérations unitaires relatives au bioraffinage, telles que l'extrusion, ont été couplées à des opérations unitaires déjà développées, permettant la précipitation des hémicelluloses à l'acide acétique et à l'éthanol, puis la modélisation du recyclage de l'éthanol. Différents modules ont donc été utilisés tels qu'une colonne de distillation, des mélangeurs, des séparateurs de constituants, des échangeurs de chaleur et des modules de gestion des contraintes et des recyclages.

► Comment prendre en compte les verrous spécifiques liés à l'ACV de procédés multifonctionnels et du secteur agricole?

Il existe plusieurs enjeux méthodologiques clés lors de l'Analyse du Cycle de Vie de procédés agro-industriels et de bioraffinerie. Afin d'apporter des éléments de réponse à cette problématique de recherche, différents travaux ont été réalisés au sein des trois chapitres de résultats.

Tout d'abord, un des aspects méthodologiques forts lors de la réalisation d'Analyses du Cycle de Vie des procédés de bioraffinerie est le **choix de l'unité fonctionnelle** utilisée pour l'étude. En effet, une unité fonctionnelle doit être suffisamment détaillée afin de faire intervenir des notions clés telles que la qualité, la performance, la durée ou la quantité du produit. Les procédés étudiés au cours de ces travaux de thèse avaient pour particularité d'extraire et de valoriser des constituants clés de la matière végétale. Cependant, les produits en sortie de procédé ne sont pas purs à 100 %. Ainsi, il est indispensable de positionner l'unité fonctionnelle en regard de cette problématique. Des travaux ont été effectués en ce sens dans le chapitre V. En effet, une étude de sensibilité sur le choix de l'unité fonctionnelle a été réalisée pour l'évaluation comparative des impacts environnementaux des deux technologies d'hydrolyse (réacteur autoclave et extraction accélérée par solvant). Ainsi, deux unités fonctionnelles ont été testées, et les impacts environnementaux associés aux deux scénarios évalués. La première unité fonctionnelle était de « produire 1 kg d'extrait d'une pureté minimale en xylose de 45 % (par rapport à la matière sèche de l'extrait) ». Ainsi, cette unité fonctionnelle permettait de définir avec précision la qualité du produit obtenu. Néanmoins, de grandes disparités ont pu être constatées entre les deux technologies étudiées. En effet, si la pureté obtenue par extraction accélérée par solvant est effectivement de 45 % en xylose, le réacteur autoclave permet quant à lui d'obtenir une pureté maximale de 66 %. Ainsi, l'unité fonctionnelle choisie, bien qu'étant valide pour les deux procédés, ne reflète pas réellement les différences entre les deux produits finaux. Afin de pouvoir réaliser une comparaison plus exacte des deux procédés, l'unité fonctionnelle finalement retenue était de « produire un extrait contenant 1 kg de xylose ». Ainsi, la quantité du produit recherché (le xylose) est la même en sortie de procédé. Les résultats environnementaux associés aux deux unités fonctionnelles font ressortir les mêmes conclusions quant au choix de la technologie d'hydrolyse générant les impacts les plus faibles. En effet, dans les deux scénarios, l'extraction accélérée par solvant (ASE) apparait comme la plus avantageuse. Néanmoins, avec la première unité fonctionnelle, les différences d'impacts entre ASE et autoclave sont de l'ordre de 25 % tandis que lorsque la deuxième unité fonctionnelle est choisie, ces écarts sont de l'ordre de 45 %. Ainsi, il convient de réaliser une étude de sensibilité sur le choix de l'unité fonctionnelle lors de l'ACV de procédés de bioraffinerie afin de valider des choix de configuration de procédés. De plus, les procédés étudiés sont dits multifonctionnels dans la mesure où ils produisent simultanément plusieurs coproduits. Ainsi, il est important de bien choisir quel sera le produit principal, dans la mesure où ce choix pourra fortement modifier les scores d'impacts environnementaux du procédé, comme le prouvent les travaux réalisés en ce sens au sein du chapitre III. En effet, les impacts environnementaux du procédé de

fractionnement de micro-algues peuvent être six fois supérieurs en fonction de l'étude réalisée : la production d'un kilogramme de protéines ou bien la production d'un kilogramme de polysaccharides.

Cette problématique associée à l'étude de procédés multifonctionnels a fait l'objet de recherches, présentées au cours du chapitre III. Ainsi, **une étude de sensibilité sur la réalisation ou non d'une allocation des impacts environnementaux aux différents coproduits, ainsi que sur la méthode d'allocation utilisée** a été réalisée. Lors de cette étude, les impacts associés à la production d'un kilogramme de protéines ont été évalués, selon différents scénarios :

- tous les impacts sont associés à la production de protéines (pas d'allocation) ;
- une extension du système est réalisée afin de substituer aux impacts totaux les impacts de production de lipides et de polysaccharides ;
- une allocation massique des impacts environnementaux est réalisée ;
- une allocation économique des impacts est mise en œuvre.

A travers ces différents scénarios, il a été possible de constater que des différences significatives d'impacts pour la production de protéines apparaissent. Ainsi, l'allocation massique présente la performance environnementale la plus intéressante, puisque la réduction par rapport au scénario de base est d'environ 30 %. L'allocation économique offre une réduction d'environ 12 %, tandis que l'extension du système ne réduit les impacts que de 1 % à 6 %. Cependant, l'extension du système est la méthode recommandée dans la mesure où il s'agit de la plus représentative des impacts réels. Là encore, il est fortement recommandé de réaliser une étude de sensibilité sur le choix de la méthode d'allocation, particulièrement lorsque l'extension du système n'est pas réalisable.

Un autre verrou spécifique lié à l'ACV de procédés du secteur agricole a été étudié au cours de cette thèse. Il s'agit de la **prise en compte des activités agricoles réalisées en amont** des procédés de bioraffinage. En effet, historiquement de nombreuses Analyses du Cycle de Vie de procédés de différents secteurs industriels ont été réalisées de la porte à la porte. Or, les impacts sur l'environnement associés aux activités de culture et de récolte de la matière végétale peuvent varier significativement en fonction du type de biomasse, du type d'agriculture pratiquée et notamment de la quantité de pesticides, de fertilisants et de produits phytosanitaires utilisés. De plus, il est important lors des ACV de procédés de bioraffinerie de considérer le **cas du carbone dit biogénique, stocké lors de la phase de croissance de la plante et relâché lors de sa fin de vie**. Ainsi, l'ACV de procédés de bioraffinerie se doit d'être réalisée sur un périmètre étendu, du berceau à la porte ou du berceau à la tombe. Afin de travailler sur ces aspects méthodologiques, les activités relatives à l'amont forestier ont été modélisées avec précision lors du chapitre V. Ainsi, il a été possible d'évaluer la contribution relative de ces activités aux impacts environnementaux. Dans ce cas bien précis, les impacts de la croissance et de l'exploitation forestière apparaissent comme faibles au regard des impacts du procédé (moins de 5 % des impacts totaux). Ceci est dû au fait qu'il s'agit d'une exploitation pérenne et non annuelle. Dans le cas d'ACV de bioraffineries de première génération, où les cultures sont dédiées au bioraffinage, omettre les activités de l'amont agricole peut fortement modifier l'évaluation des impacts environnementaux. La production d'une tonne de bois (mix utilisé dans le procédé Kraft) permet de stocker 56,5 kg de CO_2 équivalent jusqu'à la fin de vie du produit. La prise en compte de l'amont agricole lors de l'ACV de bioraffineries est donc primordiale.

De plus, la modélisation détaillée des activités en amont du procédé peut permettre **d'arbitrer des choix entre différents types d'exploitation de la biomasse, ou de définir quelle biomasse utiliser au sein du procédé**. Ainsi, les itinéraires d'exploitation de cinq essences

forestières différentes ont été modélisés. L'évaluation comparative des impacts environnementaux associés à la production d'une tonne de chaque essence permet de constater que l'exploitation forestière mécanisée génère des impacts environnementaux supérieurs à l'exploitation manuelle. De plus, l'ensemble d'essences de bois « chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne » apparait comme étant celui qui génère les impacts les plus faibles sur l'environnement lors de son exploitation. Néanmoins, les différentes essences de bois n'ont pas des proportions identiques de chaque fraction d'intérêt. Ainsi, les différentes essences ont toutes été modélisées afin de prendre en compte ces différences lors de l'évaluation du procédé, dans la mesure où certaines contiennent plus de xylose (le produit recherché). Suite à cela, une comparaison des scores de dommages environnementaux de l'utilisation de chaque biomasse par le procédé a été réalisée. Il en résulte que le pin maritime des Landes semble être l'essence de bois offrant la meilleure performance environnementale, bien que les différences en terme de scores de dommages soient peu significatives. Néanmoins, cette démarche permet de démontrer le potentiel d'aide à la décision et d'arbitrage de cette méthode.

- ► Comment coupler des outils de Génie des Procédés et de mesure d'impact environnemental afin d'automatiser la démarche?

Tout d'abord, l'application de la méthodologie proposée aux trois cas d'études présentés dans les chapitres III, IV et V a permis d'attester de la **faisabilité du couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie**. En effet, les simulations opérées sur les trois cas d'études ont permis d'obtenir des bilans matière et énergie détaillés, pour chaque opération unitaire constitutive d'un procédé. Ces bilans ont ensuite été utilisés afin de réaliser l'étape d'inventaire du cycle de vie lors de l'ACV. Les bilans représentent alors l'ensemble des données liées au système de premier plan. Ainsi, contrairement à une Analyse du Cycle de Vie réalisée via une approche « boîte noire », cette méthode, couplant des modélisations « boîte grise » et « boîte blanche », permet de tester un nombre important de scénarios différents, où les conditions opératoires du procédé sont modifiées, et ce sans la nécessité de réaliser des expérimentations supplémentaires. Ces travaux sont plus particulièrement détaillés au sein du chapitre III, où des tableaux comparatifs permettent de détailler les différences de valeurs de données d'inventaire lors de la modification des conditions opératoires, puis la différence en termes d'impacts sur l'environnement par des évaluations basées sur ces données d'inventaire. Le potentiel prometteur de cette méthode est démontré par les réductions significatives d'impacts sur l'environnement du procédé, entre une configuration de base et une configuration optimisée. Ainsi, pour le procédé de fractionnement de micro-algues, des réductions d'impacts comprises entre 16 % et 59 % des impacts initiaux ont été obtenues, tout en conservant le même service rendu par le procédé, défini par l'unité fonctionnelle. Pour le procédé d'extraction et de purification des hémicelluloses de blé, la **réduction des impacts environnementaux suite à l'optimisation des conditions opératoires** est comprise entre 35 % et 48 % selon les catégories d'impacts étudiées. De même, cette méthodologie permet **d'arbitrer des choix de technologies ayant la même fonction au sein du procédé**. Ainsi, une ACV comparative a été réalisée au cours du chapitre V, sur deux technologies d'hydrolyse différentes (réacteur autoclave et ASE). Comme énoncé précédemment, sur le cycle de vie complet du procédé, l'ASE est l'opération unitaire la plus avantageuse.
Le couplage entre la simulation de procédés et l'Analyse du Cycle de Vie permet donc de réaliser de la prévision de données afin de réaliser un nombre important d'évaluations environnementales et ainsi tester de nombreux jeux de conditions opératoires pour le procédé, sans réaliser de manœuvres expérimentales supplémentaires. Ainsi, cette méthodologie permet également de déterminer l'orientation de futures manipulations, afin de confirmer les résultats issus de la

simulation par l'expérimentation, ou bien afin d'élargir les limites des domaines de validité vers des conditions opératoires prometteuses.

Les Analyses du Cycle de Vie réalisées au cours de cette thèse peuvent être qualifiées d'ACV « prospectives », dans la mesure où elles permettent d'évaluer les impacts sur l'environnement d'une technologie émergente à partir de modèles prédictifs, pour une vision tournée vers un objectif futur : éco-concevoir le procédé étudié, à la différence d'une ACV attributionnelle, orientée vers le passé ou le présent et utilisée afin de déterminer les impacts d'un système en place.

Il existe d'autres moyens de coupler le Génie des Procédés et l'Analyse du Cycle de Vie. En effet, une étude a été réalisée au sein du chapitre IV sur l'utilisation de la méthodologie des **plans d'expériences pour la réalisation d'inventaires « dynamiques » pour l'ACV**. En effet, les plans d'expériences et les modèles qui en découlent permettent de réaliser, sans expérimentations supplémentaires, un grand nombre d'inventaires du cycle de vie par modification des conditions opératoires. Les impacts environnementaux de nombreuses conditions de fonctionnement d'un procédé peuvent donc être calculés afin de déterminer quelles sont les conditions opératoires les plus avantageuses. Il est également possible d'**intégrer le calcul des impacts environnementaux dès la réalisation d'un plan d'expériences** afin d'obtenir des équations modèles de calcul des scores d'impacts en fonction des conditions opératoires. Toutefois, ces équations ne doivent pas être utilisées pour calculer de façon précise les impacts environnementaux du procédé. En effet, les modèles vont donner des résultats proches mais pas strictement identiques aux résultats directement issus de la phase d'évaluation des impacts environnementaux de l'ACV. Cependant, cette intégration du calcul des impacts environnementaux comme réponse du plan d'expériences permet de déterminer **l'influence directe des conditions opératoires du procédé sur ces impacts environnementaux**, et ce sur l'ensemble du domaine de validité, et ainsi de déterminer quelles sont les conditions opératoires optimales pour minimiser ces impacts environnementaux. Ces travaux ont été réalisés sur l'étape d'extrusion de paille et de son de blé au chapitre IV. Il a ainsi été possible de déterminer les ratios paille/son, son/soude, le débit d'eau et la vitesse de rotation des vis générant les impacts les plus faibles. De plus, cette méthodologie peut également permettre d'identifier des optimums techniques ou économiques. Une étude similaire a été réalisée au sein du chapitre V afin de déterminer la température et le temps d'hydrolyse en ASE (Accelerated Solvent Extraction) offrant la meilleure performance environnementale.

Enfin, des **travaux sur l'automatisation de la démarche** ont été présentés au sein du chapitre II. Le couplage entre les logiciels ProsimPlus® et Simapro® est réalisé en utilisant Excel® comme unité de stockage intermédiaire des données. Ainsi, les modules utilisateurs de ProsimPlus® sont utilisés afin de faire en sorte qu'une feuille de calcul Excel® soit créée lors de la simulation du procédé de bioraffinage étudié et pour que l'écriture des différentes valeurs associées aux courants nécessaires pour l'ACV soit réalisée dans des cellules spécifiées. Ensuite, ces cellules sont identifiées par un lien externe au sein de Simapro®. Chaque nouvelle simulation sur ProsimPlus® génère de nouvelles données, qui sont automatiquement réécrites sur le même fichier Excel®. Ainsi, les données sont automatiquement modifiées dans Simapro® et il est alors seulement nécessaire de relancer une évaluation des impacts environnementaux.

* * *

Ces travaux de thèse présentent bien évidemment certaines limites, sur lesquelles il serait intéressant de travailler afin d'améliorer la méthodologie proposée. Ainsi, il semble tout d'abord important de comparer les impacts environnementaux générés par les procédés étudiés à des procédés analogues, issus de la littérature notamment. Ceci pourra notamment être réalisé lorsque la maturité technologique (TRL) des procédés étudiés sera plus avancée, et lorsque des prototypes seront développés.

De plus, il est important de garder à l'esprit que les modèles utilisés afin de représenter le fonctionnement des opérations unitaires sont issus de travaux réalisés à une échelle pilote, ou bien issus de la littérature. Il est donc essentiel d'avoir un regard critique sur les résultats obtenus. Afin de valider ces modèles, il est indispensable de développer les procédés étudiés et d'étudier leur fonctionnement en conditions réelles. En outre, les modèles utilisés ne sont pas universels, mais seulement applicables à une biomasse en particulier et dans un champ restreint de conditions opératoires. Des modèles phénoménologiques et non plus empiriques permettraient de lever cette limite.

Ces travaux présentent également des limites quant à la modélisation de la matière végétale. En effet, les modèles utilisés au cours de ces travaux de thèse sont issus de plans d'expériences, et la précision de la modélisation de la biomasse n'influe donc pas les résultats. Seule la masse molaire des constituants est requise. De plus, le choix du modèle thermodynamique n'influe pas les résultats de la simulation en ce qui concerne la matière première. L'influence des propriétés de caractérisation de la matière végétale sur les résultats de simulation et d'ACV n'a donc pu être étudiée.

Enfin, il est important de constater que ces travaux de thèse présentent des limites quant à l'évaluation des impacts environnementaux. Ainsi, face à la particularité de la matière végétale, il aurait été important d'utiliser des modèles spécifiques pour le calucl du carbone biogénique et des émissions issues des pesticides et fertilisants notamment. Le carbone biogénique n'est pris en compte que par une formule fixe, dépendante de la masse de biomasse. Or, des modèles dynamiques, en fonction du temps pourraient être utilisés et seraient plus pertinents. Il est également important de constater certaines limites quant au champ de l'étude. En effet, seules des ACV du berceau à la porte ont pu être réalisées sur ces cas d'études, en raison du manque de données sur le devenir des produits du bioraffinage. Enfin, l'ACV de produits issus de la biomasse végétale devrait comporter une étude approfondie des impacts en matière de changement d'affectation des sols (directs et indirects), dans la mesure où cette problématique peut être la source d'impacts environnementaux significatifs.

* * *

Le rappel des résultats majeurs et des avancées scientifiques principales de cette thèse met en évidence les enjeux scientifiques et technologiques liés à la recherche sur l'éco-conception de procédés de bioraffinerie. Ainsi, de nombreuses perspectives de recherche découlent de ces travaux de thèse.

L'ensemble de ces perspectives peut finalement être classé en deux catégories :

- les travaux permettant d'améliorer et de fiabiliser les étapes déjà existantes de l'approche méthodologique proposée ;

- les recherches ayant pour but de développer de nouvelles composantes afin d'étoffer la méthodologie d'éco-conception des procédés de bioraffinerie.

De plus, il est important de souligner que certaines ouvertures proposées ci-dessous sont inhérentes au Génie des Procédés ou à l'Analyse du Cycle de Vie, tandis que d'autres sont plus transverses et concernent les deux champs disciplinaires.

Amélioration des étapes clés de la méthode proposée :

La perspective d'amélioration de la méthodologie la plus évidente est certainement **l'amélioration de la qualité des modèles** utilisés pour simuler le fonctionnement des différentes opérations unitaires. En effet, lors de ces travaux de thèse, les modèles utilisés étaient essentiellement des modèles semi-empiriques, issus de plans d'expériences. Or, ces modèles sont limités dans la mesure où ils ne sont généralement applicables qu'à une seule biomasse végétale en particulier, et sur un domaine de validité bien précis. L'utilisation de modèles phénoménologiques, applicables aux différentes matières végétales potentiellement valorisables représenterait une avancée significative dans le développement et l'utilisation de cette méthodologie pour l'éco-conception de procédés de bioraffinerie. De plus, il est essentiel de se baser sur l'utilisation de modèles dépendant d'un grand nombre de conditions opératoires du procédé simulé.

De plus, il serait également pertinent de capitaliser sur les expérimentations réalisées au sein du Laboratoire et sur les données issues de la littérature en modélisant un plus grand nombre d'opérations unitaires afin de **constituer une base de données de procédés de bioraffinerie**. Ainsi, il serait possible de tester différentes configurations de procédés, selon le même principe que la comparaison des technologies d'hydrolyse (en réacteur autoclave ou par extraction accélérée par solvant) présentée au chapitre V. Les trois procédés étudiés au cours de cette thèse pourraient connaitre des améliorations supplémentaires, notamment en envisageant de remplacer l'étape de lyophilisation lors de la valorisation du blé par un séchage par atomisation par exemple.

Enfin, en matière de perspectives de recherche sur la simulation de procédés, il pourrait être intéressant de tester des **séquences différentes d'enchainement des opérations unitaires** constituant un procédé. En effet, il peut s'avérer pertinent de réaliser certaines opérations à un moment ou à un autre afin d'extraire en priorité l'un des constituants à valoriser. Au cours de ces travaux de thèse, seules la modification des conditions opératoires et l'arbitrage entre différentes technologies ont été testés, mais le réagencement des opérations unitaires peut également permettre d'optimiser le procédé, sur les plans technique et environnemental.

De nombreuses perspectives méthodologiques concernent également l'aspect environnemental de la méthode, via l'Analyse du Cycle de Vie. Ainsi, il apparait indispensable lors de l'évaluation environnemental d'un procédé de bioraffinerie de prendre en compte la **valorisation de toutes les sorties matière du procédé**, et non pas seulement le produit principal. Les valorisations potentielles des différents filtrats, gâteaux de filtration et autres permettraient de générer plus de coproduits et ainsi de minimiser les impacts environnementaux du procédé de bioraffinage étudié.

De plus, une Analyse du Cycle de Vie réalisée sur le **cycle de vie global du procédé**, en prenant en compte les impacts environnementaux associés aux étapes de transport, d'utilisation et de fin de vie du procédé permettrait d'obtenir des résultats plus détaillés pour l'éco-conception des systèmes agro-industriels. La prise en compte des étapes de fin de vie permettrait notamment de considérer dans le système étudié les réémissions des gaz à effets de serre

piégés lors de la phase de croissance de la matière végétale. Or, ces émissions pourraient jouer un rôle significatif sur la performance environnementale du procédé.

Des travaux supplémentaires sur la modélisation des activités agricoles en amont du procédé et des impacts qui y sont associés apporteraient également une contribution majeure à la méthodologie présentée par cette thèse. En effet, il semble notamment pertinent de travailler sur la prise en compte des impacts liés au **changement d'affectation des sols (direct et indirect)**. Ce phénomène peut engendrer des impacts significatifs en termes de perte de biodiversité, de baisse de qualité des sols et d'émissions de gaz à effet de serre. Dans le cadre de cette thèse, le changement d'affectation des sols n'a pas été étudié dans la mesure où les terrains utilisés pour la régénération (naturelle ou artificielle) des forêts ont toujours été des zones forestières. Ainsi, il n'y a pas d'impacts de changement d'affectation, comme cela peut être le cas lors de la déforestation d'une zone dans un but de culture annuelle d'une plante. Les cultures de micro-algues étant réalisées hors sol, l'étude de cet aspect méthodologique n'apparait pas comme pertinente. Enfin, concernant les résidus de la culture du blé, le manque de données n'a pas permis de développer cet aspect.

La modélisation des activités agricoles pourrait également gagner en précision en utilisant des **modèles dynamiques spécialisés dans le calcul du carbone biogénique stocké et relâché**. De plus, il semble pertinent d'utiliser des **modèles de devenir liés à l'utilisation de pesticides et de fertilisants**. En effet, les données d'émissions recensées dans les bases de données d'inventaire telles qu'Ecoinvent semblent minimisées. De plus, elles sont basées sur des approximations telles que la non prise en compte du devenir de certains polluants ou bien l'hypothèse d'émissions uniquement vers les sols. Or, les pesticides et fertilisants utilisés lors de la culture de la matière végétale polluent les trois compartiments (eau, air et sol).

Enfin, à moyen terme, il pourrait être nécessaire de réaliser des **Analyses du Cycle de Vie dites conséquentielles** et non plus attributionnelles des procédés de bioraffinerie. En effet, évaluer l'impact d'une implantation d'un procédé de bioraffinage sur le marché actuel, qui se substituerait à un procédé pétrolier permettrait d'avoir une vision stratégique à une échelle plus globale que celle de l'analyse du procédé de façon isolée, décorrélée de sa potentielle mise sur le marché.

<u>Ajout de nouvelles composantes à l'approche méthodologique initiale :</u>

Le développement futur de l'approche méthodologique présentée lors de ces travaux de thèse passe par l'ajout des différentes composantes présentées lors de la revue de la littérature (chapitre I, section III, figure 32).

Dans un premier temps, les **considérations sociales et économiques** associées aux procédés de bioraffinerie pourraient être évaluées en plus des aspects environnementaux afin de considérer les trois piliers du développement durable : rentabilité économique, intégrité environnementale et équité sociale. Ainsi, une évaluation économique complète des procédés, en pensée cycle de vie, pourrait s'appuyer sur la méthodologie de **l'Analyse du Coût du Cycle de Vie** tandis que **l'Analyse Sociale du Cycle de Vie** permettrait d'en évaluer les aspects sociétaux. Toutefois, l'application de ces deux méthodes se heurtera certainement à la problématique du manque de données. Pour l'Analyse sociale du Cycle de Vie, il s'agit généralement du facteur limitant principal. Ainsi, ces évaluations sont souvent qualitatives, par manque de données quantifiables. Concernant l'évaluation économique du procédé, il est généralement plus aisé d'obtenir des informations. Néanmoins, la valorisation de la matière

végétale est un secteur en développement et le marché apparait donc encore comme fortement fluctuant, ce qui pourrait complexifier la réalisation d'une Analyse des Coûts du Cycle de Vie.

Une des perspectives d'amélioration qui semble prioritaire est **l'utilisation de méthodes d'optimisation**. En effet, l'amélioration de la performance environnementale du procédé peut être réalisée en utilisant une optimisation mono-objectif ou multi-objectif. L'optimisation mono-objectif imposent l'agrégation des différents impacts environnementaux en score unique afin de n'avoir qu'une seule fonction objectif (minimiser le score unique d'impact environnemental). Or, cette agrégation n'est pas recommandée car elle crée des biais et des approximations. De plus, cette fonctionnalité n'est plus disponible dans les dernières méthodes d'évaluations des impacts environnementaux développées, telles que ReCiPe 2016. L'optimisation multi-objectif, bien que plus complexe, permettrait d'utiliser le calcul des scores de dommages environnementaux (*endpoint*). Ainsi, il serait nécessaire d'optimiser trois objectifs (dommages sur la santé humaine, sur les écosystèmes et sur les ressources). Il est également possible de choisir des catégories *midpoint* qui apparaissent comme primordiales lors de l'ACV de procédés de bioraffinerie (acidification, eutrophisation, changement climatique, etc.). De plus, l'optimisation de plus de trois critères est réalisable, mais fera certainement émerger des solutions complexes, dans la mesure où les différents objectifs peuvent être antagonistes. Des travaux préliminaires ont été réalisés sur l'ajout de méthodes d'optimisation à la méthodologie proposée, et sont présentés en annexe.

Finalement, il convient d'aborder une des perspectives d'amélioration opérationnelle liée à la fois à la simulation de procédés et à l'Analyse du Cycle de Vie. Ainsi, la méthodologie proposée connaitrait une amélioration significative en travaillant sur la mise en place d'une **rétroaction de Simapro® vers ProsimPlus®**. En effet, si le lien de ProsimPlus® vers Simapro® est effectif et permet de connaitre les impacts environnementaux du procédé en définissant ces conditions opératoires, il serait également pertinent de faire en sorte que des actions aient lieu de Simapro® vers ProsimPlus®. Ceci pourrait être effectué en identifiant le lien direct entre l'évolution des impacts environnementaux et l'évolution des conditions opératoires. Ainsi, il faudrait identifier les conséquences (en termes d'impacts sur l'environnement) d'une modification isolée d'une condition opératoire afin de permettre à Simapro® d'identifier les conditions opératoires jouant un rôle prépondérant dans les impacts environnementaux. Ceci permettrait ainsi d'orienter les opportunités d'amélioration et de faire en sorte qu'une modification automatique des conditions opératoires soit réalisée, basée sur l'objectif de réduction des scores d'impacts environnementaux des différentes catégories étudiées.

SOMMAIRE DES ANNEXES

Annexe I : Productions scientifiques……...i

Annexe II : Equations utilisées pour la modélisation et la simulation du procédé de fractionnement de micro-algues……..ii

Annexe III : Plan d'expériences utilisé pour la modélisation de l'extrusion bi-vis de paille et de son de blé……....v

Annexe IV : Plans d'expériences utilisés pour la modélisation de l'extraction accélérée par solvant (ASE) et du réacteur autoclave……..……viii

Annexe V : Bilans de la simulation de Procédés……....xii

Annexe VI : Données d'inventaires utilisées pour l'ACV……..……xvi

Annexe VII : Fiches Ecoinvent utilisées pour l'ACV……xxi

Annexe VIII : Qualité des données utilisées pour l'ACV……xxv

Annexe IX : Tableaux de scores d'impacts environnementaux des ACV du chapitre V – Données complémentaires……xxxiii

Annexe X : Travaux préliminaires sur l'optimisation……xlii

Annexe I : Productions scientifiques

Articles de journaux scientifiques à comité de lecture

- Sustainable design of biorefinery processes: existing practices and new methodology.
  R. Julio, J. Albet, C. Vialle, C. Vaca-Garcia, C. Sablayrolles
  Biofuels Bioprod Biorefining. 2017 Mar 1;11(2):373–95.

- Environmental, technological and economic improvements of a wheat extrusion process by using experimental design.
  R. Julio, C. Sablayrolles, C. Vialle, L. Jacquemin, P.Y. Pontalier, J. Albet
  Soumis au journal Waste and Biomass Valorization.

Posters dans des congrès internationaux

- Sustainable Life Cycle Assessment coupled to process engineering tools: eco-design of biorefinery processes.
  R. Julio, J. Albet, P.Y. Pontalier, C. Vialle, J.P. Belaud, L. Jacquemin, C. Sablayrolles
  Eco-design of Agro-Bio-Industry Processes, February 4-5, 2016 – Paris, France

- Dynamic Life Cycle Inventories: coupling experimental design and LCA for the eco-design of an extrusion process.
  R. Julio, J. Albet, C. Vialle, C. Sablayrolles
  SETAC Europe 23rd LCA Case Study Symposium, November 27-28, 2017 – Barcelona, Spain

Conférences orales dans des congrès internationaux

- Coupling process simulation and environmental LCA: Eco-design of a microalgae fractionation process.
  R. Julio, J. Albet, P.Y. Pontalier, C. Vialle, C. Sablayrolles
  SETAC Europe 22nd LCA Case Study Symposium, September 20-22, 2016 – Montpellier, France

- Simulation de procédés et ACV environnementale: écoconception d'un procédé de fractionnement de micro-algues.
  R. Julio, J. Albet, P.Y. Pontalier, C. Vialle, C. Sablayrolles
  Congrès [avniR], 8-9 Novembre 2016 – Lille, France

- Combining process simulation and LCA for the eco-design of biorefinery processes.
  R. Julio, C. Sablayrolles, C. Vialle, J. Albet.
  7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, July 2-5, 2018, Prague, Czech Republic.

Annexe II : Equations utilisées pour la modélisation et la simulation du procédé de fractionnement de micro-algues

Pour chaque opération unitaire, les équations permettant de calculer les bilans matière et énergie sont dépendantes de plusieurs facteurs, dont certains sont des conditions opératoires qu'il est possible d'appliquer à l'opération unitaire en question.

Les modèles utilisés pour la modélisation de ce procédé sont basés sur des travaux de recherche antérieurs, réalisés au sein du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, pour le besoins de différents partenaires. Ainsi, les valeurs des différents coefficients expérimentaux (de a_1 à a_8) ainsi que les facteurs de pondération (α, β et γ) utilisés pour ces travaux de thèse ne seront pas explicités dans ce manuscrit de thèse.

Etape de broyage

Les facteurs qu'il est possible de moduler sont :

- Le temps de broyage (*t*) (en minutes)
- Le diamètre des billes utilisées pour le broyage (*D*) (en mètres)
- La masse volumique de la matière première à broyer (ρ) en kg/m^3)
- La vitesse de rotation au sein du broyeur (*v*) (en tours/s)
- Le taux de remplissage du broyeur (τ) (-)

Ces facteurs permettent de définir trois équations distinctes :

$$Terme_1 = a_1 \times \log(t)$$

$$Terme_2 = a_2 \times D^3 \times \rho \times v^2$$

$$Terme_3 = a_3 \times \tau + a_4 \times \tau^2$$

Avec a_1, a_2, a_3 et a_4 les coefficients expérimentaux du modèle.

Finalement, l'équation de rendement total, qui est appliquée afin de connaitre les rendements d'extraction de chaque fraction d'intérêt, est obtenue en sommant les trois équations intermédiaires et en appliquant une pondération à chaque équation. Il en résulte :

$$Rendement_{total} = \alpha \times Terme_1 + \beta \times Terme_2 + \gamma \times Terme_3$$

Avec α, β et γ les facteurs de pondération.

Le calcul de la consommation énergétique est quant à lui défini comme :

$$E = P \times t$$

Avec P la puissance du broyeur (W/kg) et t le temps de broyage.

Etape de centrifugation

Les modèles utilisés pour la simulation de l'étape de centrifugation font intervenir différents facteurs. Les facteurs liés à la centrifugation modulables sont :

- La masse volumique des particules en suspension (ρ_p) (en kg/m^3)
- La masse volumique du fluide (ρ_f) (en kg/m^3)
- Le diamètre du bol (D_b) (en mètres)
- La viscosité de la solution (η) (en cp)
- Le temps de centrifugation (t) (en minutes)
- Le facteur d'accélération appliquée à la centrifugeuse (g) (en m/s^2)
- La constante de séparation (C) (-)
- L'hygroscopie du solide (h) (en %)

Ainsi, les rendements d'extraction des différents constituants extraits des micro-algues présents dans le filtrat, après centrifugation, sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$Rendement = \frac{a_5 \times D_b^2 \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{18 \times \eta \times \ln(t)}$$

Avec a_5 le coefficient expérimental du modèle.

Le pourcentage de matière sèche est calculé à partir de l'équation suivante :

$$MS = h \times \ln(t) \times C$$

Le calcul de la consommation énergétique est quant à lui défini comme :

$$E = P \times t$$

Avec P la puissance de la centrifugeuse (W/kg) et t le temps de centrifugation.

Etape d'extraction liquide-liquide

La modélisation et la simulation de l'extraction fait intervenir différents paramètres :

- Le taux de solvant (τ_s) (-)
- La solubilité soluté-solvant ($S_{s\text{-}s}$) (en g/L)
- Une constante d'extraction, spécifique à chaque fraction d'intérêt (C_{ext}) (-)

A partir de ces paramètres, le calcul de l'extraction des différentes fractions d'intérêt est réalisé à partir de l'équation suivante :

$$Rdmt_{extraction} = C_{ext} \times \tau_s \times S_{s-s}$$

Le calcul de la consommation énergétique est quant à lui défini comme :

$$E = P \times t$$

Avec P la puissance nécessaire à l'extraction (W/kg) et t le temps nécessaire à l'extraction.

Etape d'ultrafiltration

Le modèle permettant de calculer les taux de rétention des différentes fractions d'intérêt est soumis à l'influence de différents facteurs :

- La pression transmembranaire *(P)* (en bars)
- La vitesse tangentielle *(v_t)* (en m/s)
- Le facteur de concentration volumique *(FCV)* (-)

Ainsi, l'équation utilisée pour le calcul des taux de rétention est la suivante :

$$\tau_{rétention} = a_6 \times FCV^{-0.5} \times \ln(P) \times v_t^{-0.4}$$

Avec a_6 le coefficient expérimental du modèle.

Le calcul de la consommation énergétique est quant à lui défini comme :

$$E = P \times t$$

Avec P la puissance nécessaire à l'ultrafiltration (W/kg) et t le temps nécessaire.

Annexe III : Plan d'expériences utilisé pour la modélisation de l'extrusion bi-vis de paille et de son de blé

Basés sur les travaux de Philippe Maréchal (2001)[1] :

1. Marechal, P. Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agro-matériaux. (Toulouse, INPT, 2001).

Les quatre variables associées au plan d'expériences sont:

- U1: rapport son/soude
- U2: rapport paille/son
- U3: debit d'eau de lavage (kg/h)
- U4: vitesse de rotation des vis (rpm)

Les plages de variation (min-max), le centre ($\hat{x}$) et le pas (Δ) de chaque variable sont présentés au sein du tableau 1 :

	U1	**U2**	**U3**	**U4**
min	2	1,5	50	150
max	7	9,5	90	270
$\hat{x}$	4,5	4	70	210
Δ	2,5	2	20	60

Tableau 1. Domaine expérimental, centre et pas de variation pour les quatre variables.

Les équations utilisées pour la modélisation de l'opération d'extrusion de paille et de son de blé lors du chapitre IV sont présentées ci-dessous, numérotées de 1 à 9.

- **Equation PEX 1** : $Q_{extrait}$ (Débit d'extrait (liquide) (kg/h))

$$Q_{extrait} = 44{,}19 + 9{,}09\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} - 6{,}94\,\frac{U2-4}{2} + 18{,}17\,\frac{U3-70}{20} + 1{,}44\,\frac{U4-210}{60} + 17{,}74\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 - 0{,}53\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 - 2{,}88\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 + 4{,}99\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 - 4{,}76\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} + 4{,}75\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} - 3{,}19\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} - 2{,}81\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} - 9{,}95\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} - 4{,}4\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 2** : $Q_{raffinat}$ (Débit de raffinat (solide) (kg/h))

$$Q_{raffinat} = 72{,}05 - 16{,}99\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} - 7{,}82\,\frac{U2-4}{2} + 6{,}57\,\frac{U3-70}{20} + 2{,}18\,\frac{U4-210}{60} - 13{,}92\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 + 5{,}04\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 - 1{,}28\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 - 1{,}41\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 - 1{,}7\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} - 6{,}14\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} + 2{,}9\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} - 6{,}78\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} + 3{,}76\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} + 4{,}6\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 3** : $Q_{extrait\ MS}$ (Débit d'extrait en matière sèche (kg/h))

$$Q_{extrait\ MS} = 1{,}7 - 0{,}11\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} + 0{,}09\,\frac{U2-4}{2} + 0{,}3\,\frac{U3-70}{20} + 0{,}03\,\frac{U4-210}{60} + 0{,}51\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 - 0{,}13\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 - 0{,}36\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 + 0{,}54\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 - 0{,}43\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} + 0\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} - 0{,}08\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} - 0{,}38\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} - 0{,}44\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} - 0{,}32\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 4** : $Q_{raffinat\ MS}$ (Débit de raffinat en matière sèche (kg/h))

$$Q_{raffinat\ MS} = 16{,}58 + 3{,}41\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} + 4{,}89\,\frac{U2-4}{2} + 0{,}85\,\frac{U3-70}{20} + 0{,}14\,\frac{U4-210}{60} + 5{,}42\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 - 1{,}11\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 + 0\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 + 2{,}4\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 + 1{,}5\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} + 0{,}82\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} + 0{,}19\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} + 0{,}07\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} - 0{,}83\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} - 0{,}15\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 5:** $\%_{hémicelluloses}^{extrait}$ (Pourcentage d'hémicelluloses dans l'extrait (%))

$$\%_{hémicelluloses}^{extrait} = 51{,}38 - 6{,}69\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} - 8{,}96\,\frac{U2-4}{2} + 2{,}19\,\frac{U3-70}{20} + 1{,}72\,\frac{U4-210}{60} + 3{,}50\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 + 1{,}23\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 - 3{,}69\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 + 0{,}24\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 + 0{,}18\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} - 2{,}16\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} - 0{,}65\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} - 3{,}40\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} - 3{,}65\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} - 0{,}56\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 6:** $\%_{hémicelluloses}^{raffinat}$ (Pourcentage d'hémicelluloses dans le raffinat (%))

$$\%_{hémicelluloses}^{raffinat} = 25{,}51 + 10{,}43\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} + 3{,}43\,\frac{U2-4}{2} + 0{,}01\,\frac{U3-70}{20} + 0{,}32\,\frac{U4-210}{60} - 3{,}71\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 - 0{,}04\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 + 2{,}67\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 + 1{,}18\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 - 2{,}09\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} - 1{,}93\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} - 2{,}52\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} + 2{,}01\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} + 1{,}14\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} + 1{,}14\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 7:** $\%_{lignines}^{extrait}$ (Pourcentage de lignines dans l'extrait (%))

$$\%_{lignines}^{extrait} = 13{,}68 + 0{,}48\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} + 5{,}22\,\frac{U2-4}{2} - 0{,}22\,\frac{U3-70}{20} - 1{,}44\,\frac{U4-210}{60} + 3{,}41\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 + 0{,}15\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 + 1{,}70\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 + 0{,}21\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 + 1{,}00\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} + 0{,}49\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} + 0{,}20\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} + 0{,}77\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} - 0{,}24\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} - 0{,}33\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 8:** $\%_{lignines}^{raffinat}$ (Pourcentage de lignines dans le raffinat (%))

$$\%_{lignines}^{raffinat} = 9{,}94 + 1{,}00\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} + 0{,}73\,\frac{U2-4}{2} + 1{,}05\,\frac{U3-70}{20} - 0{,}36\,\frac{U4-210}{60} - 0{,}73\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 - 0{,}54\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 + 0{,}19\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 - 0{,}72\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 + 0{,}56\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} - 0{,}03\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} + 0{,}11\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} + 0{,}43\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} + 0{,}26\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} + 0{,}18\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

- **Equation PEX 9:** $\%_{protéines}^{extrait}$ (Pourcentage de protéines dans l'extrait (%))

$$\%_{protéines}^{extrait} = 21{,}28 + 6{,}60\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} - 0{,}14\,\frac{U2-4}{2} + 0{,}18\,\frac{U3-70}{20} + 0{,}22\,\frac{U4-210}{60} + 3{,}15\,\left(\frac{U1-4{,}5}{2{,}5}\right)^2 - 0{,}22\,\left(\frac{U2-4}{2}\right)^2 - 0{,}14\,\left(\frac{U3-70}{20}\right)^2 - 2{,}32\,\left(\frac{U4-210}{60}\right)^2 + 0{,}19\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U2-4}{2} + 0{,}74\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U3-70}{20} + 0{,}18\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U3-70}{20} + 1{,}46\,\frac{U1-4{,}5}{2{,}5} \times \frac{U4-210}{60} + 1{,}03\,\frac{U2-4}{2} \times \frac{U4-210}{60} + 0{,}54\,\frac{U3-70}{20} \times \frac{U4-210}{60}$$

Annexe IV : Plans d'expériences utilisés pour la modélisation de l'extraction accélérée par solvant (ASE) et du réacteur autoclave

Basés sur les travaux de Beaufils et al. (2017)[1] :

1. Beaufils, N., Candy, L., Pontalier, P. Y., Rigal, L. & Vilarem, G. Co-extraction of hemicelluloses and polyphenolic compounds from four hardwood species using pressurized hot water: Influence of the process on extraction yields and mechanisms. in *Abstracts of papers of the American Chemical Society* **253,** (Amer Chemical Soc 1155 16th st, NW, Washington, DC 20036 USA, 2017).

Matériel et méthodes

Matière première

Les copeaux de bois de châtaignier ont été fournis par Fibre Excellence Saint Gaudens SAS et séchés à 50 ° C pendant 3 jours. Des copeaux séchés d'une taille comprise entre 7 et 10 cm ont été utilisés directement pour l'extraction en autoclave, tandis qu'une partie de l'ensemble initial a été broyée à 1 mm pour l'extraction accélérée par solvant (ASE).

La composition initiale des copeaux de châtaigne est décrite dans le tableau 1.

Cellulose[1]	51,9
Hémicelluloses[1]	14,7
Lignine[1]	15,9
Glucose[2]	40,1
Xylose[2]	16,1
Mannose[2]	2,1
Galactose[2]	1,2
Hydrosolubles[3]	11,2
Composés phénoliques totaux inclus[4]	8,7
Cendres[5]	0,5

Tableau 1. Composition des copeaux de châtaignier (% MS) selon: méthode Van Soest and Wine (Van Soest and Wine 1967); 2: procédure analytique du NREL (Ruiz et al. 2011); 3: extraction à l'eau (1h at 100°C); 4: méthode Folin-Ciocalteu (Folin and Ciocalteu 1927); 5: matière minérale après 6h at 550°C.

Systèmes d'extraction

L'extraction à l'eau chaude sous pression a été réalisée à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote. Une expérience en laboratoire a été réalisée en utilisant l'ASE 350 (Dionex, France). 0,5 g de bois de châtaignier de 1 mm a été introduit avec de la matière inerte (hydro-matrice) pour remplir la cellule. La pression et le rapport solide / liquide étaient constants pour toutes les expériences d'ASE et fixés respectivement à 100 bars et 6. Des expériences à l'échelle pilote ont été réalisées dans un réacteur autoclave de 8 litres (Top Industrie, France).

520 g de copeaux de châtaignier (matière sèche) ont été introduits dans un panier et placés dans le réacteur avec de l'eau pour atteindre un rapport liquide / solide de 6. Une résistance électrique a permis de contrôler automatiquement le chauffage et la température. La pression était autogène et dépendait de la température de travail.

Méthodologie des plans d'expériences

Pour les 2 types d'équipements, la modélisation de l'extraction a été réalisée en utilisant une méthodologie des plans d'expériences. Une plan de Doehlert a été utilisé pour l'étude de deux facteurs: la température de 120 °C à 170 °C et le temps d'extraction de 30 min à 90 min (tableau 2).

Facteur :		Centre	Pas
Température	°C	145	25
Temps	min	60	34,6

Tableau 2. Domaine expérimental.

Pour le calcul statistique, les variables ont été codées selon l'équation (1).

$$V_c = \frac{V_R - V_{centre}}{\Delta} \quad (1)$$

Où V_C est la valeur codée de la variable indépendante; V_R est la valeur réelle correspondant à la valeur codée de la variable indépendante; V_{centre} est la valeur au centre du domaine; Δ est le pas de variation.

Les variables ont été corrélées en utilisant des modèles empiriques où Y_i est la réponse, b_i et b_{ij} sont les coefficients de régression et X_i et X_j sont les facteurs expérimentaux avec des unités codées: $Y_i = b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_{12}X_1X_2+b_{11}X_{12}+b_{22}X_{22}$

Pour chaque système d'extraction, les essais sont listés dans le tableau 3 ci-dessous.

	X_1	X_2	Température	Temps
1	1	0	170	60
2	-1	0	120	60
3	0,5	0,866	157,5	90
4	-0,5	-0,866	132,5	30
5	0,5	-0,866	157,5	30
6	-0,5	0,866	132,5	90
7	0	0	145	60
8	0	0	145	60
9	0	0	145	60

Tableau 3. Expériences pour la réalisation du plan de Doehlert avec 3 points centraux, en considérant les unités des facteurs naturels et codés.

Les résultats ont été traités à l'aide du logiciel Nemrodw® pour la détermination des coefficients et l'analyse statistique. La signification statistique des coefficients de régression a été déterminée par le test de Student.

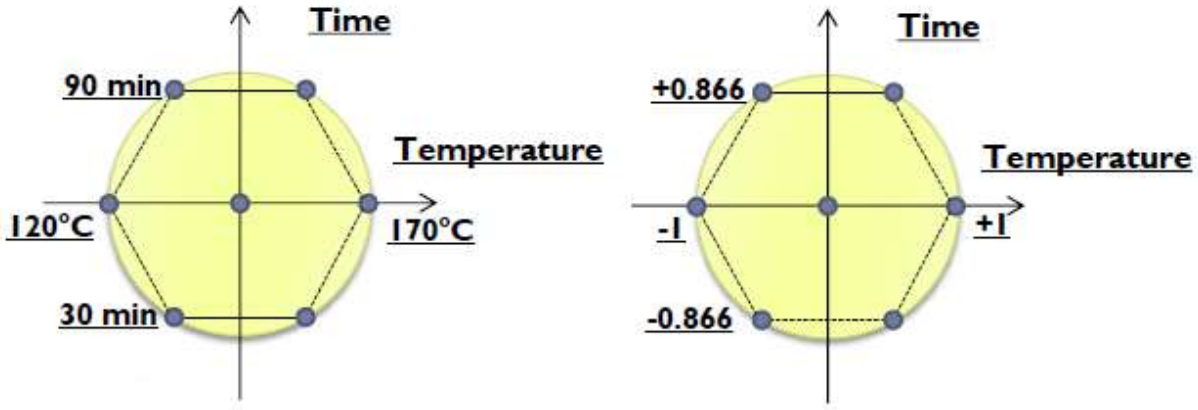


Figure 1. Représentations des domaines de validité et des conditions opératoires des expériences réalisées pour le plan d'expériences.

Analyse des extraits

Le rendement en matière sèche est exprimé à partir de l'équation 2 :

$$Y_{MSe} = \frac{m_{extrait}}{m_{bois}} \times \frac{\%MSe}{\%MSi} \quad (2)$$

Où $m_{extrait}$ est la masse finale de l'extrait; %MSe est le pourcentage de matière sèche dans l'extrait; m_{bois} est la masse initiale des copeaux et %MSi est le pourcentage de matière sèche initiale des copeaux.

Le rendement en xylose et la teneur en xylose dans les extraits sont calculés à partir des équations (3) et (4):

$$Y_{xylose} = \frac{C_{xylose} \times V_{extrait}}{m_{bois} \times \%MSi} \quad (3)$$

$$\eta_{xylose} = \frac{C_{xylose} \times V_{extrait}}{m_{extrait} \times \%MSe} \quad (4)$$

Où Y_{xylose} est le rendement total en xylose; η_{xylose} est la teneur totale en xylose de l'extrait; m_{bois} est la masse initiale de bois; $m_{extrait}$ est la masse d'extrait à la fin de l'essai; C_{xylose} est la concentration en xylose dans l'extrait et $V_{extrait}$ est le volume de l'extrait.

Le rendement en composés phénoliques totaux et la teneur en composés phénoliques totaux dans l'extrait sont calculés à partir des équations (5) et (6):

$$Y_{Phénoliques\ totaux} = \frac{C_{Phénoliques\ totaux} \times V_{extrait}}{m_{bois} \times \%MSi} \quad (5)$$

$$\eta_{Phénoliques\ totaux} = \frac{C_{Phénoliques\ totaux} \times V_{extrait}}{m_{extrait} \times \%MSe} \quad (6)$$

Où $Y_{Phénoliques\ totaux}$ est le rendement en composés phénoliques totaux; $\eta_{Phénoliques\ totaux}$ la teneur en composés phénoliques totaux dans l'extrait; $C_{Phénoliques\ totaux}$ est la concentration en composés phénoliques totaux de l'extrait et $V_{extrait}$ est le volume de l'extrait.

Résultats

L'analyse statistique a été réalisée avec le logiciel Nemrodw®. L'analyse de la variance avec le degré de liberté pour la régression (DOF_{reg}) et les résidus (DOF_{res}), le coefficient de Fischer (F) et la probabilité obtenue (P) et tous les coefficients du modèle. Pour l'analyse de la variance, si la valeur de P est inférieure à la valeur de Fisher, le modèle est considéré comme correct pour décrire l'expérimentation.

Les différents coefficients du modèle sont présentés dans le tableau 4.

ASE	b0	b1	b2	b11	b22	b12	DOF_{reg}	DOF_{res}	F (p<5%)	P
Y_{MSe}	30,68	12,41	2,644	2,36	-2,6	-0,635	5	3	9,013	0,0249
Y_{Xylose}	4,5	5,392	1,227	1,02	0,057	0,583	5	2	19,296	1,49
η_{Xylose}	14,56	11,897	3,02	-1,44	0,293	-0,485	5	2	19,296	49
$Y_{Phénoliques\ totaux}$	10,90	0,754	-0,122	-0,364	-0,196	-0,111	5	2	19,296	0,748
$\eta_{Phénoliques\ totaux}$	35,95	-12,31	-4,264	1,153	2,743	3,251	5	2	19,296	0,993

Autoclave	b0	b1	b2	b11	b22	b12	DOF_{reg}	DOF_{res}	F (p<5%)	P
Y_{Xylose}	14,22	3,314	-0,2	-2,372	-0,938	-0,894	5	6	4,387	0,535
η_{Xylose}	4,53	2,203	0,015	-0,643	-0,474	-0,132	5	5	5,050	0,0647
$Y_{Phénoliques\ totaux}$	32,50	10,999	0,915	-3,403	-2,282	-1,806	5	5	5,050	0,31
$\eta_{Phénoliques\ totaux}$	4,54	0,51	0,25	-0,345	-0,213	-0,131	5	5	5,050	0,105
Y_{MSe}	31,39	-5,84	1,837	6,055	0,979	2,404	5	5	5,050	1,06

Tableau 4. Coefficients des modèles et résultats pour l'analyse de la variance pour l'ASE et l'autoclave.

Annexe V : Bilans de la simulation de Procédés

Bilans de la simulation de Procédés – Chapitre III

Scénario de base

Courants	1	10	11	2	3	4	5	6	7	8	9
De	microalgae	liquid	extraction	bead milling	centrifugation	centrifugation	extraction	extraction	filtration	filtration	liquid
Vers	bead milling	bead milling	solvent	centrifugation	extraction	solid	lipid extracti...	filtration	protein	carbohydrate	liquid
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
PROTEIN(glycine)	52.2	0	0	29.666	28.958	0.70812	1.4493	27.51	27.481	0.028336	0
LIPID(diacylglycerol)	19.8	0	0	11.252	10.984	0.2686	8.7959	2.1968	1.7442	0.45255	0
chlorophyll	2.7	0	0	1.5344	1.4978	0.036627	0.74965	0.7489	0.67176	0.07714	0
carotene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CARBOHYDRATE(glucose)	15.3	0	0	9.9482	9.7107	0.23746	4.8602	4.8554	0.85439	4.001	0
SOLID	910	0	0	857.6	0	857.6	0	0	0	0	1000
WATER	0	2000	1198.2	2455	2396.4	58.601	1199.4	2395.2	1197.6	1197.6	0
Débit total kg/h	1000	2000	1198.2	3365	2447.5	917.45	1215.3	2430.5	1228.4	1202.2	1000
Fractions massiques											
PROTEIN(glycine)	0.0522	0	0	0.008816	0.011831	0.00077183	0.0011926	0.011318	0.022373	2.3571E-005	0
LIPID(diacylglycerol)	0.0198	0	0	0.003344	0.0044877	0.00029276	0.0072379	0.00090383	0.00142	0.00037645	0
chlorophyll	0.0027	0	0	0.000456	0.00061196	3.9922E-005	0.00061687	0.00030813	0.00054688	6.4168E-005	0
carotene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CARBOHYDRATE(glucose)	0.0153	0	0	0.0029564	0.0039675	0.00025883	0.0039993	0.0019977	0.00069556	0.0033282	0
SOLID	0.91	0	0	0.25486	0	0.93476	0	0	0	0	1
WATER	0	1	1	0.72957	0.9791	0.063873	0.98695	0.98547	0.97497	0.99621	0

Scénario optimisé

Courants	1	10	11	2	3	4	5	6	7	8	9
De	microalgae	liquid	extraction	bead milling	centrifugation	centrifugation	extraction	extraction	filtration	filtration	liquid
Vers	bead milling	bead milling	solvent	centrifugation	extraction	solid	lipid extracti...	filtration	protein	carbohydrate	liquid
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
PROTEIN(glycine)	52.2	0	0	51.673	51.526	0.14718	1.8052	49.722	49.641	0.081708	0
LIPID(diacylglycerol)	19.8	0	0	19.6	19.544	0.055828	10.956	8.5995	5.7732	2.8263	0
chlorophyll	2.7	0	0	2.6727	2.6651	0.0076129	0.93373	1.7323	1.4477	0.28467	0
carotene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CARBOHYDRATE(glucose)	15.3	0	0	17.373	17.324	0.049485	6.0694	11.26	-3.5429	14.803	0
SOLID	910	0	0	818.68	0	818.68	0	0	0	0	1000
WATER	0	2000	856.8	2455	2448	6.9927	857.66	2447.2	1223.6	1223.6	0
Débit total kg/h	1000	2000	856.8	3365	2539.1	825.93	877.42	2518.5	1276.9	1241.6	1000
Fractions massiques											
PROTEIN(glycine)	0.0522	0	0	0.015356	0.020293	0.0001782	0.0020574	0.019743	0.038876	6.581E-005	0
LIPID(diacylglycerol)	0.0198	0	0	0.0058247	0.0076974	6.7593E-005	0.012486	0.0034146	0.0045213	0.0022764	0
chlorophyll	0.0027	0	0	0.00079428	0.0010496	9.2173E-006	0.0010642	0.00068785	0.0011337	0.00022928	0
carotene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CARBOHYDRATE(glucose)	0.0153	0	0	0.0051629	0.0068229	5.9914E-005	0.0069173	0.0044711	-0.0027746	0.011923	0
SOLID	0.91	0	0	0.24329	0	0.99122	0	0	0	0	1
WATER	0	1	1	0.72957	0.96414	0.0084664	0.97747	0.97168	0.95824	0.98551	0

Bilans de la simulation de Procédés – Chapitre IV

Scénario 1

Courants	1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	2	20	21	22
De	Eau	Ultrafiltration	Ultrafiltration	Acide Acéti...	Mélangeur 1	Mesure 2	Ethanol	Mélangeur	Séparateur ...	Séparateur ...	Lyophilisation	Paille de blé	Lyophilisation	Consignate...	Mesure 1
Vers	Extrusion	Chromatogr...	Permeat	Mélangeur 1	Consignate...	Mélangeur	Mélangeur	Séparateur ...	Consignate...	Lyophilisation	Extrait final	Broyage	Eau séchage	Mesure 1	Colonne à di...
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
WATER	90	12.428	61.632	0	12.105	12.105	0	12.105	11.668	0.43692	0.24329	3.4515	0.19363	11.668	11.668
XYLOSE	0	3.608	0.6594	0	3.5142	3.5142	0	3.5142	1.7219	1.7922	1.6847	0	0.10753	1.7219	1.7219
CELLULOSE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15.647	0	0	0
HEMICELLULOSE	0	2.3471	0	0	2.286	2.286	0	2.286	1.1202	1.1659	1.0959	12.157	0.069953	1.1202	1.1202
LIGNIN	0	1.464	0.93338	0	1.4259	1.4259	0	1.4259	0.6987	0.72722	0.68358	3.835	0.043633	0.6987	0.6987
ETHANOL	0	0	0	0	0	0	35.005	35.005	35.005	0	0	0	0	35.005	35.005
ACETIC ACID	0	0	0	0.48421	0.48421	0.48421	0	0.48421	0.23726	0.24695	0.23213	0	0.014817	0.23726	0.23726
PROTEIN	0	0.18006	0.89293	0	0.17538	0.17538	0	0.17538	0.085937	0.089445	0.084078	6.7113	0.0053667	0.085937	0.085937
SODIUM HYDROXIDE	0	0.1273	0.63127	0	0.12399	0.12399	0	0.12399	0	0.12399	0.11655	0	0.0074394	0	0
SODIUM CHLORIDE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Débit total kg/h	90	20.155	64.749	0.48421	20.115	20.115	35.005	55.12	50.538	4.5826	4.1403	41.802	0.44237	50.538	50.538
Fractions massiques															
WATER	1	0.61665	0.95186	0	0.60181	0.60181	0	0.21962	0.23089	0.095343	0.058762	0.082569	0.43771	0.23089	0.23089
XYLOSE	0	0.17901	0.010184	0	0.1747	0.1747	0	0.063754	0.034072	0.39109	0.40691	0	0.24308	0.034072	0.034072
CELLULOSE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37431	0	0	0
HEMICELLULOSE	0	0.11645	0	0	0.11365	0.11365	0	0.041474	0.022165	0.25441	0.2647	0.29083	0.15813	0.022165	0.022165
LIGNIN	0	0.072636	0.014415	0	0.070888	0.070888	0	0.025869	0.013825	0.15869	0.16511	0.091743	0.098634	0.013825	0.013825
ETHANOL	0	0	0	0	0	0	1	0.63507	0.69266	0	0	0	0	0.69266	0.69266
ACETIC ACID	0	0	0	1	0.024072	0.024072	0	0.0087847	0.0046948	0.053888	0.056067	0	0.033494	0.0046948	0.0046948
PROTEIN	0	0.008934	0.013791	0	0.008719	0.008719	0	0.0031818	0.0017005	0.019518	0.020308	0.16055	0.012132	0.0017005	0.0017005
SODIUM HYDROXIDE	0	0.0063161	0.0097495	0	0.006164	0.006164	0	0.0022494	0	0.027056	0.028151	0	0.016817	0	0
SODIUM CHLORIDE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

23	24	25	26	27	28	29	3	30	31	4	5	6	7	8	9
Colonne à di...	Colonne à di...	Echangeur ...	Mesure	Consignate...	Chromatogr...	Chromatogr...	Broyage	Rinçage chr...	Chromatogr...	Son de blé /...	Desamidonn...	Extrusion	Extrusion	Centrifugation	Centrifugatio
EtOH à recy...	Echangeur ...	Mesure	Eau egout	Mesure 2	Mélangeur 1	Perte	Extrusion	Chromatogr...	Regénératio...	Desamidonn...	Extrusion	Centrifugation	Raffinat	Ultrafiltration	Résidu cent.
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
2.2673	9.4011	9.4011	9.4011	12.105	12.105	0.32314	3.4515	50	50	0.5	0.5	82.29	11.662	74.061	8.229
0	1.7219	1.7219	1.7219	3.5142	3.5142	0.093807	0	0	0	0	0	4.7415	0	4.2674	0.47415
0	0	0	0	0	0	0	15.647	0	0	1.1033	1.1033	0	16.75	0	0
0	1.1202	1.1202	1.1202	2.286	2.286	0.061024	12.157	0	0	3.6757	3.6757	2.6079	9.0522	2.3471	0.26079
0	0.6987	0.6987	0.6987	1.4259	1.4259	0.038063	3.835	0	0	0.2242	0.2242	2.6637	1.3955	2.3974	0.26637
34.238	0.76723	0.76723	0.76723	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0.23726	0.23726	0.23726	0.48421	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0.085937	0.085937	0.085937	0.17538	0.17538	0.0046817	6.7113	0	0	0.8968	0.8968	1.1922	5.1019	1.073	0.11922
0	0	0	0	0.12399	0.12399	0.0033098	0	0.5	0.5	0.84286	0.84286	0.84286	0	0.75857	0.084286
0	0	0	0	0	0	0	0	2.3	2.3	0	0	0	0	0	0
36.505	14.032	14.032	14.032	20.115	19.631	0.52403	41.802	52.8	52.8	7.2429	7.2429	94.338	43.961	84.904	9.4338
0.062109	0.66996	0.66996	0.66996	0.60181	0.61665	0.61665	0.082569	0.94697	0.94697	0.069034	0.069034	0.87229	0.26527	0.87229	0.87229
0	0.12271	0.12271	0.12271	0.1747	0.17901	0.17901	0	0	0	0	0	0.050261	0	0.050261	0.050261
0	0	0	0	0	0	0	0.37431	0	0	0.15233	0.15233	0	0.38102	0	0
0	0.079827	0.079827	0.079827	0.11365	0.11645	0.11645	0.29083	0	0	0.50749	0.50749	0.027644	0.20591	0.027644	0.027644
0	0.049792	0.049792	0.049792	0.070888	0.072636	0.072636	0.091743	0	0	0.030955	0.030955	0.028236	0.031743	0.028236	0.028236
0.93789	0.054676	0.054676	0.054676	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0.016908	0.016908	0.016908	0.024072	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0.0061242	0.0061242	0.0061242	0.008719	0.008934	0.008934	0.16055	0	0	0.12382	0.12382	0.012638	0.11605	0.012638	0.012638
0	0	0	0	0.006164	0.0063161	0.0063161	0	0.0094697	0.0094697	0.11637	0.11637	0.0089344	0	0.0089344	0.0089344
0	0	0	0	0	0	0	0	0.043561	0.043561	0	0	0	0	0	0

Scénario 2

Courants	1	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	2	20	21
De	Eau	Ultrafiltration	Ultrafiltration	Acide Acéti...	Mélangeur 1	Mesure 2	Ethanol	Mélangeur	Séparateur ...	Séparateur ...	Lyophilisation	Paille de blé	Lyophilisation	Consignate...
Vers	Extrusion	Chromatogr...	Permeat	Mélangeur 1	Consignate...	Mélangeur	Mélangeur	Séparateur ...	Consignate...	Lyophilisation	Extrait final	Broyage	Eau séchage	Mesure 1
Débits partiels	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
WATER	50	3.6496	44.489	0	3.5548	3.5548	0	3.5548	2.9811	0.57364	0.33	4.7259	0.24363	2.9811
XYLOSE	0	4.8666	1.4536	0	4.7401	4.7401	0	4.7401	2.3226	2.4174	2.2724	0	0.14505	2.3226
CELLULOSE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21.424	0	0
HEMICELLULOSE	0	3.4761	0	0	3.3858	3.3858	0	3.3858	1.659	1.7267	1.6231	16.646	0.1036	1.659
LIGNIN	0	1.9045	2.0715	0	1.855	1.855	0	1.855	0.90894	0.94604	0.88928	5.251	0.056762	0.90894
ETHANOL	0	0	0	0	0	0	8.9433	8.9433	8.9433	0	0	0	0	8.9433
ACETIC ACID	0	0	0	0.14219	0.14219	0.14219	0	0.14219	0.069673	0.072517	0.068166	0	0.004351	0.069673
PROTEIN	0	0.074867	0.91262	0	0.072921	0.072921	0	0.072921	0.035731	0.03719	0.034958	9.1893	0.0022314	0.035731
SODIUM HYDROXIDE	0	0.057512	0.70106	0	0.056016	0.056016	0	0.056016	0	0.056016	0.052655	0	0.003361	0
SODIUM CHLORIDE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Débit total kg/h	50	14.029	49.627	0.14219	13.807	13.807	8.9433	22.75	16.92	5.8296	5.2706	57.236	0.55899	16.92
Fractions massiques														
WATER	1	0.26014	0.89645	0	0.25747	0.25747	0	0.15625	0.17618	0.098401	0.062612	0.082569	0.43585	0.17618
XYLOSE	0	0.34689	0.02929	0	0.34332	0.34332	0	0.20835	0.13727	0.41469	0.43115	0	0.25948	0.13727
CELLULOSE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37431	0	0
HEMICELLULOSE	0	0.24778	0	0	0.24523	0.24523	0	0.14882	0.098048	0.2962	0.30796	0.29083	0.18534	0.098048
LIGNIN	0	0.13575	0.04174	0	0.13435	0.13435	0	0.081537	0.053718	0.16228	0.16872	0.091743	0.10154	0.053718
ETHANOL	0	0	0	0	0	0	1	0.39311	0.52855	0	0	0	0	0.52855
ACETIC ACID	0	0	0	1	0.010299	0.010299	0	0.0062501	0.0041177	0.012439	0.012933	0	0.0077837	0.0041177
PROTEIN	0	0.0053365	0.01839	0	0.0052816	0.0052816	0	0.0032053	0.0021117	0.0063795	0.0066327	0.16055	0.0039918	0.0021117
SODIUM HYDROXIDE	0	0.0040994	0.014126	0	0.0040572	0.0040572	0	0.0024623	0	0.009609	0.0099904	0	0.0060126	0
SODIUM CHLORIDE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

22	23	24	25	26	27	28	29	3	30	31	4	5	6	7	8	9
Mesure 1	Colonne à di...	Colonne à di...	Echangeur ...	Mesure	Consignate...	Chromatogr...	Chromatogr...	Broyage	Rinçage chr...	Chromatogr...	Son de blé /...	Desamidonn...	Extrusion	Extrusion	Centrifugation	Centrifugation
Colonne à di...	EtOH à recy...	Echangeur ...	Mesure	Eau egout	Mesure 2	Mélangeur 1	Perte	Extrusion	Chromatogr...	Regénératio...	Desamidonn...	Extrusion	Centrifugation	Raffinat	Ultrafiltration	Résidu cent...
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
2.9811	1.4999	1.4812	1.4812	1.4812	3.5548	3.5548	0.094891	4.7259	50	50	0.5	0.5	53.487	1.739	48.138	5.3487
2.3226	0	2.3226	2.3226	2.3226	4.7401	4.7401	0.12653	0	0	0	0	0	7.0225	0	6.3202	0.70225
0	0	0	0	0	0	0	0	21.424	0	0	1.1033	1.1033	0	22.527	0	0
1.659	0	1.659	1.659	1.659	3.3858	3.3858	0.09038	16.646	0	0	3.6757	3.6757	3.8624	10.279	3.4761	0.38624
0.90894	0	0.90894	0.90894	0.90894	1.855	1.855	0.049517	5.251	0	0	0.2242	0.2242	4.4177	1.0575	3.9759	0.44177
8.9433	8.9434	9.5051E-007	9.5051E-007	9.5051E-007	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.069673	8.6257E-007	0.069672	0.069672	0.069672	0.14219	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.035731	0	0.035731	0.035731	0.035731	0.072921	0.072921	0.0019466	9.1893	0	0	0.8968	0.8968	1.0972	7.8321	0.98749	0.10972
0	0	0	0	0	0.056016	0.056016	0.0014953	0	0.5	0.5	0.84286	0.84286	0.84286	0	0.75857	0.084286
0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.3	2.3	0	0	0	0	0	0
16.92	10.443	6.4772	6.4772	6.4772	13.807	13.665	0.36476	57.236	52.8	52.8	7.2429	7.2429	70.73	43.435	63.657	7.073
0.17618	0.14363	0.22868	0.22868	0.22868	0.25747	0.26014	0.26014	0.082569	0.94697	0.94697	0.069034	0.069034	0.75622	0.040036	0.75622	0.75622
0.13727	0	0.35859	0.35859	0.35859	0.34332	0.34689	0.34689	0	0	0	0	0	0.099286	0	0.099286	0.099286
0	0	0	0	0	0	0	0	0.37431	0	0	0.15233	0.15233	0	0.51864	0	0
0.098048	0	0.25613	0.25613	0.25613	0.24523	0.24778	0.24778	0.29083	0	0	0.50749	0.50749	0.054608	0.23666	0.054608	0.054608
0.053718	0	0.14033	0.14033	0.14033	0.13435	0.13575	0.13575	0.091743	0	0	0.030955	0.030955	0.062459	0.024346	0.062459	0.062459
0.52855	0.85637	1.4675E-007	1.4675E-007	1.4675E-007	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0041177	8.2596E-008	0.010757	0.010757	0.010757	0.010299	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0021117	0	0.0055165	0.0055165	0.0055165	0.0052816	0.0053365	0.0053365	0.16055	0	0	0.12382	0.12382	0.015513	0.18032	0.015513	0.015513
0	0	0	0	0	0.0040572	0.0040994	0.0040994	0	0.0094697	0.0094697	0.11637	0.11637	0.011917	0	0.011917	0.011917
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.043561	0.043561	0	0	0	0	0	0

Bilans de la simulation de Procédés – Chapitre V

Simulation du procédé complet, avec des conditions en ASE et autoclave de : 170 °C, pendant 90 minutes.

Scénario « ASE + autres étapes du procédé + amont forestier »

Courants		1	10 - Copie	11 - Copie	2	28 - Copie	29 - Copie	3	30 - Copie	31 - Copie	4	5	9
De		Alimentation...	Ultrafiltration	Ultrafiltration	Alimentation...	Chromatogr...	Chromatogr...	ASE	Rinçage	Chromatogr...	Centrifugation	ASE	Centrifugation
Vers		ASE	Chromatogr...	Perméat	ASE	Extrait de x...	Perte	Centrifugation	Chromatogr...	Régénération	Ultrafiltration	Sortie bois (...	Gâteau de fi...
Débits partiels		kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
WATER		1.2	2.0091	24.811	28.6	1.9568	0.052236	29.8	50	50	26.82	0	2.98
XYLOSE		0	0.41557	0.12662	0	0.40477	0.010805	0.60243	0	0	0.54219	0	0.060243
CELLULOSE		2.208	0.24216	0.31549	0	0.23586	0.0062961	0.61961	0	0	0.55765	1.5884	0.061961
HEMICELLULOSE		1.2	0.16124	0	0	0.15704	0.0041922	0.17915	0	0	0.16124	0.4907	0.017915
LIGNIN		1.392	0.096629	0.10797	0	0.094117	0.0025124	0.75777	0	0	0.2046	0.63423	0.55317
ETHANOL		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ACETIC ACID		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PROTEIN		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIUM HYDROXIDE		0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0	0	0
SODIUM CHLORIDE		0	0	0	0	0	0	0	2.3	2.3	0	0	0
Débit total	kg/h	6	2.9247	25.361	28.6	2.8486	0.076041	31.959	52.8	52.8	28.286	2.7133	3.6733

Scénario « autoclave + autres étapes du procédé + amont forestier »

Courants		C1	C10	C11	C12	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
De		Nettoyage c...	Chromatogr...	Chromatogr...	Chromatogr...	28.6	Alimentation...	Réacteur	Réacteur	Centrifugation	Centrifugation	Ultrafiltration	Ultrafiltration
Vers		Chromatogr...	Sortie du pr...	Perte chrom...	Nettoyage c...	Réacteur	Réacteur	Centrifugation	Perte Bois	Ultrafiltration	Perte centrif...	Chromatogr...	Permeat
Débits partiels		kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
WATER		50	1.9568	0.052236	50	28.6	1.2	29.8	0	26.82	2.98	2.0091	24.811
XYLOSE		0	0.24944	0.0066586	0	0	0	0.37126	0	0.33413	0.037126	0.2561	0.07803
CELLULOSE		0	0.05861	0.0015645	0	0	2.64	0.15397	2.486	0.13857	0.015397	0.060174	0.078397
HEMICELLULOSE		0	0.039024	0.0010417	0	0	1.008	0.044518	0.63677	0.040066	0.0044518	0.040066	0
LIGNIN		0	0.032289	0.00086193	0	0	1.152	0.077991	1.074	0.070192	0.0077991	0.033151	0.037041
ETHANOL		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ACETIC ACID		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PROTEIN		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIUM HYDROXIDE		0.5	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIUM CHLORIDE		2.3	0	0	2.3	0	0	0	0	0	0	0	0
Débit total	kg/h	52.8	2.3362	0.062362	52.8	28.6	6	30.448	4.1968	27.403	3.0448	2.3986	25.004

Annexe VI : Données d'inventaires utilisées pour l'ACV

Procédé de valorisation de paille et de son de blé (Chapitre IV)

Flux		Unité	Scénario 1	Scénario 2
AMONT AGRICOLE: PAILLE ET SON DE BLE				
ENTRANT	Paille de blé	kg	24.8	25.2
ENTRANT	Son de blé	kg	4	2.97
BROYAGE				
ENTRANT	Eau	kg	2.05	2.08
ENTRANT	Electricité	kWh	9.3	9.45
DESAMIDONNATION				
ENTRANT	Eau	kg	0.297	0.22
ENTRANT	Electricité	kWh	20.5	15.2
EXTRUSION				
ENTRANT	Eau	kg	53.4	22
ENTRANT	Electricité	kWh	27.1	12.7
ENTRANT	Soude	kg	0.5	0.371
SORTANT	Raffinat	L	26.1	19.1
CENTRIFUGATION				
ENTRANT	Electricité	kWh	0.756	0.42
SORTANT	Gâteau	kg	5.6	3.11
ULTRAFILTRATION				
ENTRANT	Polyuréthane	g	0.107	0.0838
ENTRANT	Polysulfone	g	0.426	0.335
ENTRANT	Mise en forme polyuréthane	g	0.107	0.838
ENTRANT	Mise en forme polysulfone	g	0.426	0.335
ENTRANT	Soude	kg	0.45	0.334
ENTRANT	Electricité	kWh	0.00853	0.00511
SORTANT	Perméat	L	38.4	21.8
CHROMATOGRAPHIE ECHANGEUSE D'IONS				
ENTRANT	Eau	kg	29.7	22
ENTRANT	Soude	kg	0.0756	0.0253
ENTRANT	Chlorure de sodium	kg	1.37	1.01
ENTRANT	Electricité	kWh	0.903	0.853
SORTANT	Pertes chromatographie	L	31.3	23.2
PRECIPITATION A L'ETHANOL ET ACIDE ACETIQUE				
ENTRANT	Ethanol	kg	1.75	0.902
ENTRANT	Acide acétique	kg	0.287	0.0626
ENTRANT	Electricité	kWh	34.2	8.2
SORTANT	Solution non précipitée	L	8.33	2.85
LYOPHILISATION				
ENTRANT	Electricité	kWh	112	106
SORTANT	Eau	L	0.263	0.246

Données d'inventaires utilisées pour les ACV de l'extrusion pour la détermination des optimums économique, technique et environnemental (Chapitre IV, section III)

	Inputs/outputs	Data sheet	Unit	OPTIMAL CONFIGURATION		
				Technological	Economic	Environmental
WHEAT STRAW						
INPUT	Wheat straw cultivation and harvest	Wheat straw, animal feed, average practices/FR U	kg	59.20	33.12	57.20
INPUT	Wheat straw crushing	Grinding of wheat, processing/FR U	kg	59.20	33.12	57.20
WHEAT BRAN						
INPUT	Wheat bran cultivation, harvest and destarching	Wheat bran, from wheat starch extraction, at plant/FR U	kg	6.40	6.40	6.40
EXTRUSION						
INPUT	Sodium hydroxide	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | Alloc Def, U	kg	2.95	0.84	2.95
INPUT	Washing water	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | Alloc Def, U	kg	50	50	50
INPUT	Electricity	Electricity, medium voltage {FR}| market for | Alloc Def, U	kWh	14.51	26.34	14.50
OUTPUT	Raffinate (waste)	-	kg	62.80	20.71	60.70
OUTPUT	Extracted hemicelluloses (main product)	-	kg	2.52	1.70	2.50
END OF LIFE						
INPUT	Incineration of raffinate	Biowaste {GLO}| treatment of biowaste, municipal incineration | Alloc Def, U	kg	62.80	20.71	60.70

Données d'inventaires utilisées pour l'ACV de l'amont forestier et du procédé de valorisation du xylose de bois (Chapitre V)

Amont forestier, pour la production d'une tonne de chaque essence :

Flux		Unité	Production d'une tonne de chaque essence
AMONT FORESTIER : Hêtre			
ENTRANT	Bois	tonnes	1.5
ENTRANT	Carbone biogénique stocké	tonnes	-0.0537
ENTRANT	Abattage manuel	min	10.5
ENTRANT	Tronçonnage manuel	min	12
ENTRANT	Ebranchage manuel	min	15.75
ENTRANT	Débardage skidder	min	10
SORTANT	Rémanents	kg	500
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique) relaché	tonnes	0.0230
AMONT FORESTIER : Chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne			
ENTRANT	Bois	tonnes	1.5
ENTRANT	Carbone biogénique stocké	tonnes	-0.0537
ENTRANT	Abattage manuel	min	10.5
ENTRANT	Tronçonnage manuel	min	12
ENTRANT	Ebranchage manuel	min	15.75
ENTRANT	Débardage skidder	min	3
ENTRANT	Débardage porteur	min	4.9
SORTANT	Rémanents	kg	500
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique) relaché	tonnes	0.0230
AMONT FORESTIER : Eucalyptus			
ENTRANT	Bois	tonnes	1.5
ENTRANT	Carbone biogénique stocké	tonnes	-0.2145
ENTRANT	Abattage manuel	min	1.58
ENTRANT	Tronçonnage manuel	min	12
ENTRANT	Ebranchage manuel	min	0.16
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	min	7.4
ENTRANT	Débardage skidder	min	0.1
ENTRANT	Débardage porteur	min	6.93
SORTANT	Rémanents	kg	500
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique) relaché	tonnes	0.0917

AMONT FORESTIER : Peuplier			
ENTRANT	Labour du terrain	ha	4.40E-05
ENTRANT	Préparation de la plantation	ha	4.40E-05
ENTRANT	Engrais (superphosphate triple)	kg	0.0176
ENTRANT	Epandage engrais	kg	0.0176
ENTRANT	Plants	p	8.80E-06
ENTRANT	Plantation	p	0.0088
ENTRANT	Glyphosate	g	0.0528
ENTRANT	Bois	tonnes	1.5
ENTRANT	Carbone biogénique stocké	tonnes	-0.1074
ENTRANT	Abattage manuel	min	0.95
ENTRANT	Tronçonnage manuel	min	12
ENTRANT	Ebranchage manuel	min	1.42
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	min	6.8
ENTRANT	Débardage skidder	min	0.9
ENTRANT	Débardage porteur	min	6.37
SORTANT	Rémanents	kg	500
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique) relaché	tonnes	0.0458
AMONT FORESTIER : Pin maritime des Landes			
ENTRANT	Labour du terrain	ha	3.78E-05
ENTRANT	Préparation de la plantation	ha	3.78E-05
ENTRANT	Engrais (superphosphate triple)	kg	0.0153
ENTRANT	Epandage engrais	kg	0.0153
ENTRANT	Plants	p	4.91E-05
ENTRANT	Plantation	p	0.0491
ENTRANT	Glyphosate	g	0.0454
ENTRANT	Bois	tonnes	1.5
ENTRANT	Carbone biogénique stocké	tonnes	-0.2145
ENTRANT	Abattage manuel	min	0.32
ENTRANT	Tronçonnage manuel	min	12
ENTRANT	Ebranchage manuel	min	0.47
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	min	7.3
ENTRANT	Débardage skidder	min	0.3
ENTRANT	Débardage porteur	min	6.79
SORTANT	Rémanents	kg	500
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique) relaché	tonnes	0.0917

Simulation du procédé complet, avec transport vers l'usine, avec des conditions en ASE et autoclave de : 170 °C, pendant 90 minutes.

Flux		Unité	Scénario basé sur l'ASE	Scénario basé sur l'autoclave
TRANSPORT				
ENTRANT	Transport camion	L	0.049	0.080
ENTRANT	Transport train Le Boulou	tkm	0.015	0.024
ENTRANT	Transport train St Pierre des Corps	tkm	0.334	0.542
EXTRACTION ACCELLEREE PAR SOLVANT (ASE)				
ENTRANT	Eau	kg	70.7	-
ENTRANT	Electricité	kWh	3.71	-
AUTOCLAVE				
ENTRANT	Eau	kg	-	115
ENTRANT	Electricité	kWh	-	8.43
CENTRIFUGATION				
ENTRANT	Electricité	kWh	1.05	1.65
SORTANT	Raffinat	kg	9.08	12.2
ULTRAFILTRATION				
ENTRANT	Polyuréthane	g	4	6.49
ENTRANT	Polysulfone	g	16	26
ENTRANT	Mise en forme polyuréthane	g	4	6.49
ENTRANT	Mise en forme polysulfone	g	16	26
ENTRANT	Soude	kg	19.8	32.1
ENTRANT	Eau	kg	3.95	6.41
ENTRANT	Electricité	kWh	0.00691	0.01122
SORTANT	Perméat	L	62.7	100
CHROMATOGRAPHIE				
ENTRANT	Electricité	kWh	0.368	0.368
ENTRANT	Eau	kg	124	200
ENTRANT	Soude	kg	1.24	2
ENTRANT	Chlorure de sodium	kg	5.68	9.22
SORTANT	Pertes en effluents	L	130	212

Annexe VII : Fiches d'inventaire utilisées pour l'ACV

Procédé de fractionnement de micro-algues (Chapitre III)

Flux		Fiche Ecoinvent utilisée pour les données d'émissions et d'extractions	Origine de la donnée
BROYAGE			
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
CENTRIFUGATION			
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Gâteau	Biowaste {GLO}| treatment of biowaste, municipal incineration | APOS, U	Global
EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE			
ENTRANT	Chloroforme	Trichloromethane {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Méthanol	Methanol {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
ULTRAFILTRATION			
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France

Procédé de valorisation de paille et de son de blé (Chapitre IV)

Flux		Fiche Ecoinvent ou Agribalyse utilisée pour les données d'émissions et d'extractions	Origine de la donnée
AMONT AGRICOLE: PAILLE ET SON DE BLE			
ENTRANT	Paille de blé	Wheat straw, animal feed, average practices/FR U	France
ENTRANT	Son de blé	Wheat bran, animal feed, at plant/FR U	France
BROYAGE			
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
DESAMIDONNATION			
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
EXTRUSION			
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | APOS, U	Global
SORTANT	Raffinat	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	Global
CENTRIFUGATION			
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Gâteau	Biowaste {RoW}| market for | APOS, U	Reste du monde
ULTRAFILTRATION			
ENTRANT	Polyuréthane	Polyurethane, flexible foam {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Polysulfone	Polysulfone {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Mise en forme polyuréthane	Extrusion, plastic film {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Mise en forme polysulfone	Extrusion, plastic pipes {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Perméat	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	Global
CHROMATOGRAPHIE ECHANGEUSE D'IONS			
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Chlorure de sodium	Sodium chloride, powder {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Pertes chromatographie	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	Global
PRECIPITATION A L'ETHANOL ET ACIDE ACETIQUE			
ENTRANT	Ethanol	Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Acide acétique	Acetic acid, without water, in 98% solution state {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Solution non précipitée	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	Global
LYOPHILISATION			
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Eau	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	Global

Procédé de valorisation du xylose issu du bois (Chapitre V)

Flux		Fiche utilisée pour les données d'émissions et d'extractions	Origine de la donnée
AMONT FORESTIER : Hêtre			
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	-
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	Reste de l'Europe
SORTANT	Rémanents	Wood waste	-
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	-
AMONT FORESTIER : Chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne			
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	-
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	Reste de l'Europe
SORTANT	Rémanents	Wood waste	-
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	-
AMONT FORESTIER : Eucalyptus			
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	-
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	Harvesting, forestry harvester {RER}| harvesting, forestry harvester | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	Reste de l'Europe
SORTANT	Rémanents	Wood waste	-
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	-
AMONT FORESTIER : Peuplier			
ENTRANT	Labour du terrain	Tillage, ploughing {RoW}| processing | APOS, U	Reste du monde
ENTRANT	Préparation de la plantation	Tillage, rotary cultivator {RoW}| processing | APOS, U	Reste du monde
ENTRANT	Engrais (superphosphate triple)	Phosphate fertiliser, as P2O5 {RER}| triple superphosphate production | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Epandage engrais	Solid manure loading and spreading, by hydraulic loader and spreader {CH}| processing | APOS, U	Suisse
ENTRANT	Plants	Tree seedling, for planting {RER}| tree seedling production, in heated greenhouse | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Plantation	Planting tree {RoW}| planting tree | APOS, U	Reste du monde
ENTRANT	Glyphosate	Glyphosate {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	-
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	Harvesting, forestry harvester {RER}| harvesting, forestry harvester | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	Reste de l'Europe
SORTANT	Rémanents	Wood waste	-
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	-
AMONT FORESTIER : Pin maritime des Landes			
ENTRANT	Labour du terrain	Tillage, ploughing {RoW}| processing | APOS, U	Reste du monde
ENTRANT	Préparation de la plantation	Tillage, rotary cultivator {RoW}| processing | APOS, U	Reste du monde
ENTRANT	Engrais (superphosphate triple)	Phosphate fertiliser, as P2O5 {RER}| triple superphosphate production | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Epandage engrais	Solid manure loading and spreading, by hydraulic loader and spreader {CH}| processing | APOS, U	Suisse
ENTRANT	Plants	Tree seedling, for planting {RER}| tree seedling production, in heated greenhouse | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Plantation	Planting tree {RoW}| planting tree | APOS, U	Reste du monde
ENTRANT	Glyphosate	Glyphosate {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	-
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	USA
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	Harvesting, forestry harvester {RER}| harvesting, forestry harvester | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	Reste de l'Europe
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	Reste de l'Europe
SORTANT	Rémanents	Wood waste	-
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	-

Simulation du procédé complet, avec transport vers l'usine, avec des conditions en ASE et autoclave de : 170 °C, pendant 90 minutes :

TRANSPORT			
ENTRANT	Transport camion	Transport, freight, lorry >32 metric ton, EURO6 {RER}| transport, freight, lorry >32 metric ton, EURO	Reste de l'Europe
ENTRANT	Transport train Le Boulou	Transport, freight train {FR}| processing | APOS, U	France
ENTRANT	Transport train St Pierre des Corps	Transport, freight train {FR}| processing | APOS, U	France
EXTRACTION ACCELLEREE PAR SOLVANT (ASE)			
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
AUTOCLAVE			
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
CENTRIFUGATION			
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Raffinat	Biowaste {GLO}| treatment of biowaste, municipal incineration | APOS, U	Global
ULTRAFILTRATION			
ENTRANT	Polyuréthane	Polyurethane, flexible foam {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Polysulfone	Polysulfone {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Mise en forme polyuréthane	Extrusion, plastic film {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Mise en forme polysulfone	Extrusion, plastic pipes {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
SORTANT	Perméat	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	Global
CHROMATOGRAPHIE			
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	France
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	Europe sans la Suisse
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | APOS, U	Global
ENTRANT	Chlorure de sodium	Sodium chloride, powder {GLO}| market for | APOS, U	Global
SORTANT	Pertes en effluents	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	Global

Annexe VIII : Qualité des données utilisées pour l'ACV

Afin d'évaluer les incertitudes relatives à l'écart entre la donnée réelle à disposition et celle que fournit la base de donnée Ecoinvent, des indicateurs de qualité sont utilisés. Il s'agit des indicateurs développés par Weidema et Waesnaes (1996)[1]. Ceux-ci concernent :

- la fiabilité des données ;
- l'exhaustivité des données ;
- les corrélations géographiques, temporelles et technologiques ;
- la taille de l'échantillon.

Pour chacun de ces six indicateurs, des scores allant de 1 (meilleur score) à 5 (score le plus mauvais) sont attribués, en se basant sur une grille de critères d'attribution (Tableau 1). A chaque score attribué par indicateur, correspond un facteur d'incertitude (Tableau 2).

A ces facteurs d'incertitude, est ajouté un facteur supplémentaire, permettant de caractériser l'incertitude de base qui dépend de la substance émise ou extraite. Ce facteur d'incertitude est en général faible pour les émissions bien connues, telles que les émissions de gaz à effets de serre, et peut être plus élevée pour des substances telles que les métaux lourds dont les émissions dépendent de nombreux paramètres[2].

L'écart-type géométrique, permettant le calcul de la variance avec un intervalle de confiance de 95% est alors calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$GSD^2 = exp\sqrt{\ln\ (U_1)^2 + \ln\ (U_2)^2 + \ln\ (U_3)^2 + \ln\ (U_4)^2 + \ln\ (U_5)^2 + \ln\ (U_6)^2 + \ln\ (U_b)^2}$$

U_1 : incertitude sur la fiabilité
U_2 : incertitude sur l'exhaustivité
U_3 : incertitude sur la corrélation temporelle
U_4 : incertitude sur la corrélation géographique
U_5 : incertitude sur la corrélation technologique
U_6 : incertitude sur la taille de l'échantillon
U_b : incertitude de base

Score de qualité	1	2	3	4	5
Fiabilité	Données vérifiées basées sur des mesures	Données vérifiées partiellement basées sur des hypothèses ou données non vérifiées basées sur des mesures	Données non vérifiées partiellement basées sur des hypothèses	Estimation qualifiée (par exemple par un expert industriel)	Estimation non qualifiée
Exhaustivité	Données représentatives d'un échantillon suffisant d'entreprises sur une période adéquate	Données représentatives d'un petit nombre d'entreprises mais pour des périodes adéquates	Données représentatives pour un nombre adéquat d'entreprises mais pour des périodes plus courtes	Données représentatives mais pour un petit nombre d'entreprises et pour des courtes périodes ou données incomplètes pour un nombre adéquat d'entreprises et périodes	Représentativité inconnue ou données incomplètes provenant d'un petit nombre d'entreprises et/ou pour des périodes plus courtes
Corrélation temporelle	Moins de 3 ans de différence avec l'année de l'étude	Moins de 6 ans de différence	Moins de 10 ans de différence	Moins de 15 ans de différence	Age des données inconnu ou plus de 15 ans de différence
Corrélation géographique	Données de la zone à l'étude	Données moyennes d'une zone plus large dans laquelle la zone à l'étude est inclue	Données d'une zone ayant des conditions similaires	Données d'une zone ayant des conditions légèrement similaires	Données d'une zone inconnue ou zone avec des conditions de production très différentes
Corrélation technologique	Données d'entreprises, de processus et de matériaux à l'étude	Données de processus et matériaux à l'étude mais de différentes entreprises	Données de processus et matériaux à l'étude mais de différentes technologies	Données sur processus ou matériaux relatifs mais de technologies identiques	Données sur processus ou matériaux relatifs mais de technologies différentes
Taille de l'échantillon	> 100, mesures continues	> 20	> 10	≥ 3	inconnu

Tableau 1. Matrice avec 5 indicateurs de qualité de données.

Score d'indicateur	1	2	3	4	5
Fiabilité	1,00	1,05	1,10	1,20	1,50
Exhaustivité	1,00	1,02	1,05	1,10	1,20
Corrélation temporelle	1,00	1,03	1,10	1,20	1,50
Corrélation géographique	1,00	1,01	1,02	-	1,10
Corrélation technologique	1,00	-	1,20	1,50	2,00
Taille de l'échantillon	1,00	1,02	1,05	1,10	1,20

Tableau 2. Facteurs d'incertitude par défaut (sans dimension) appliqués à la matrice de qualité.

Références

1. Weidema, B. P. & Wesnaes, M. S. Data quality management for life cycle inventories—an example of using data quality indicators. *J. Clean. Prod.* **4,** 167–174 (1996).

2. Jolliet, O., Saadé, M. & Crettaz, P. *Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan*. (PPUR Presses polytechniques, 2010).

Matrice de qualité des données utilisées pour l'ACV du procédé de fractionnement de micro-algues (Chapitre III)

Flux		Fiche Ecoinvent utilisée pour les données d'émissions et d'extractions	Fiabilité	Exhaustivité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	Taille de l'échantillon	Fiabilité	Exhaustivité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	Taille de l'échantillon	Incertitude de base	Variance (avec un intervalle de confiance de 95 %)
BROYAGE																
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
CENTRIFUGATION																
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Gâteau	Biowaste {GLO}| treatment of biowaste, municipal incineration | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE																
ENTRANT	Chloroforme	Trichloromethane {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Méthanol	Methanol {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
ULTRAFILTRATION																
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24

Matrice de qualité des données utilisées pour l'ACV du procédé de valorisation de paille et de son de blé (Chapitre IV)

Flux		Fiche Ecoinvent ou Agribalyse utilisée pour les données d'émissions et d'extractions	Fiabilité	Exhaustivité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	Taille de l'échantillon	Fiabilité	Exhaustivité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	Taille de l'échantillon	Incertitude de base	Variance (avec un intervalle de confiance de 95 %)
AMONT AGRICOLE: PAILLE ET SON DE BLE																
ENTRANT	Paille de blé	Wheat straw, animal feed, average practices/FR U	1	1	2	1	1	1	1.00	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Son de blé	Wheat bran, animal feed, at plant/FR U	1	1	2	1	1	1	1.00	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.06
BROYAGE																
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
DESAMIDONNATION																
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
EXTRUSION																
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| ma	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
SORTANT	Raffinat	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
CENTRIFUGATION																
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Gâteau	Biowaste {RoW}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
ULTRAFILTRATION																
ENTRANT	Polyuréthane	Polyurethane, flexible foam {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Polysulfone	Polysulfone {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Mise en forme polyuréthane	Extrusion, plastic film {GLO}| market for | APOS, U	3	1	2	3	3	1	1.10	1.00	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
ENTRANT	Mise en forme polysulfone	Extrusion, plastic pipes {GLO}| market for | APOS, U	3	1	2	3	3	1	1.10	1.00	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| ma	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Perméat	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
CHROMATOGRAPHIE ECHANGEUSE D'IONS																
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| ma	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Chlorure de sodium	Sodium chloride, powder {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Pertes chromatographie	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
PRECIPITATION A L'ETHANOL ET ACIDE ACETIQUE																
ENTRANT	Ethanol	Ethanol, without water, in 95% solution state, from fermentation {G	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Acide acétique	Acetic acid, without water, in 98% solution state {GLO}| market for	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Solution non précipitée	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
LYOPHILISATION																
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Eau	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24

Matrice de qualité des données utilisées pour l'ACV de l'amont forestier et du procédé de valorisation du xylose issu du bois (Chapitre V)

Flux		Fiche utilisée pour les données d'émissions et d'extractions	Fiabilité	Exhaustivité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	Taille de l'échantillon	Fiabilité	Exhaustivité	Corrélation temporelle	Corrélation géographique	Corrélation technologique	Taille de l'échantillon	Incertitude de base	Variance (avec un intervalle de confiance de 95 %)
AMONT FORESTIER : Hêtre																
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
SORTANT	Rémanents	Wood waste	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	3	3	3	1	3	1	1.10	1.05	1.10	1.00	1.20	1.00	1.05	1.27
AMONT FORESTIER : Chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne																
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
SORTANT	Rémanents	Wood waste	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	3	3	3	1	3	1	1.10	1.05	1.10	1.00	1.20	1.00	1.05	1.27
AMONT FORESTIER : Eucalyptus																
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	Harvesting, forestry harvester {RER}| harvesting, forestry harvester | APOS, U	2	2	4	2	1	1	1.05	1.02	1.20	1.01	1.00	1.00	1.05	1.22
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
SORTANT	Rémanents	Wood waste	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	3	3	3	1	3	1	1.10	1.05	1.10	1.00	1.20	1.00	1.05	1.27

AMONT FORESTIER : Peuplier																	
ENTRANT	Labour du terrain	Tillage, ploughing {RoW}| processing | APOS, U	2	2	5	3	1	1	1.05	1.02	1.10	1.02	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Préparation de la plantation	Tillage, rotary cultivator {RoW}| processing | APOS, U	2	2	5	3	1	1	1.05	1.02	1.10	1.02	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Engrais (superphosphate triple)	Phosphate fertiliser, as P2O5 {RER}| triple superphosphate production | APOS, U	1	1	3	2	1	1	1.00	1.00	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.11
ENTRANT	Epandage engrais	Solid manure loading and spreading, by hydraulic loader and spreader {CH}| processing | APOS, U	2	2	5	2	1	1	1.05	1.02	1.50	1.01	1.00	1.00	1.05	1.51
ENTRANT	Plants	Tree seedling, for planting {RER}| tree seedling production, in heated greenhouse | APOS, U	2	1	5	2	1	1	1.05	1.00	1.50	1.01	1.00	1.00	1.05	1.51
ENTRANT	Plantation	Planting tree {RoW}| planting tree | APOS, U	1	1	4	3	1	1	1.00	1.00	1.20	1.02	1.00	1.00	1.05	1.21
ENTRANT	Glyphosate	Glyphosate {GLO}| market for | APOS, U	1	1	3	3	1	1	1.00	1.00	1.10	1.02	1.00	1.00	1.05	1.12
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	Harvesting, forestry harvester {RER}| harvesting, forestry harvester | APOS, U	2	2	4	2	1	1	1.05	1.02	1.20	1.01	1.00	1.00	1.05	1.22
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
SORTANT	Rémanents	Wood waste	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	3	3	3	1	3	1	1.10	1.05	1.10	1.00	1.20	1.00	1.05	1.27
AMONT FORESTIER : Pin maritime des Landes																	
ENTRANT	Labour du terrain	Tillage, ploughing {RoW}| processing | APOS, U	2	2	5	3	1	1	1.05	1.02	1.10	1.02	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Préparation de la plantation	Tillage, rotary cultivator {RoW}| processing | APOS, U	2	2	5	3	1	1	1.05	1.02	1.10	1.02	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Engrais (superphosphate triple)	Phosphate fertiliser, as P2O5 {RER}| triple superphosphate production | APOS, U	1	1	3	2	1	1	1.00	1.00	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.11
ENTRANT	Epandage engrais	Solid manure loading and spreading, by hydraulic loader and spreader {CH}| processing | APOS, U	2	2	5	2	1	1	1.05	1.02	1.50	1.01	1.00	1.00	1.05	1.51
ENTRANT	Plants	Tree seedling, for planting {RER}| tree seedling production, in heated greenhouse | APOS, U	2	1	5	2	1	1	1.05	1.00	1.50	1.01	1.00	1.00	1.05	1.51
ENTRANT	Plantation	Planting tree {RoW}| planting tree | APOS, U	1	1	4	3	1	1	1.00	1.00	1.20	1.02	1.00	1.00	1.05	1.21
ENTRANT	Glyphosate	Glyphosate {GLO}| market for | APOS, U	1	1	3	3	1	1	1.00	1.00	1.10	1.02	1.00	1.00	1.05	1.12
ENTRANT	Bois	Wood, unspecified, standing/kg	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Abattage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Tronçonnage manuel	Chainsawing, hand felling, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Ebranchage manuel	Chainsawing, delimbing, NE-NC/RNA (S)	3	2	3	3	3	1	1.10	1.02	1.10	1.02	1.20	1.00	1.05	1.26
ENTRANT	Abattage et ébranchage mécanisés	Harvesting, forestry harvester {RER}| harvesting, forestry harvester | APOS, U	2	2	4	2	1	1	1.05	1.02	1.20	1.01	1.00	1.00	1.05	1.22
ENTRANT	Débardage skidder	Skidding, skidder {RER}| skidding, skidder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
ENTRANT	Débardage porteur	Forwarding, forwarder {RER}| forwarding, forwarder | APOS, U	2	2	3	2	1	1	1.05	1.02	1.10	1.01	1.00	1.00	1.05	1.13
SORTANT	Rémanents	Wood waste	2	1	2	1	1	1	1.05	1.00	1.03	1.00	1.00	1.00	1.05	1.08
SORTANT	Dioxyde de carbone (biogénique)	Carbon dioxide, biogenic	3	3	3	1	3	1	1.10	1.05	1.10	1.00	1.20	1.00	1.05	1.27

TRANSPORT																	
ENTRANT	Transport camion	Transport, freight, lorry >32 metric ton, EURO6 {RER}| transport, freight, lorry >32 metric ton, EURO	1	2	2	1	3	1	1.00	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.21
ENTRANT	Transport train Le Boulou	Transport, freight train {FR}| processing | APOS, U	1	2	2	1	3	1	1.00	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.21
ENTRANT	Transport train St Pierre des Corps	Transport, freight train {FR}| processing | APOS, U	1	2	2	1	3	1	1.00	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.21
EXTRACTION ACCELLEREE PAR SOLVANT (ASE)																	
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	1	2	2	1	3	1	1.00	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.21
AUTOCLAVE																	
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	1	2	2	1	3	1	1.00	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.21
CENTRIFUGATION																	
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Raffinat	Biowaste {GLO}| treatment of biowaste, municipal incineration | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
ULTRAFILTRATION																	
ENTRANT	Polyuréthane	Polyurethane, flexible foam {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Polysulfone	Polysulfone {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Mise en forme polyuréthane	Extrusion, plastic film {GLO}| market for | APOS, U	3	1	2	3	3	1	1.10	1.00	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
ENTRANT	Mise en forme polysulfone	Extrusion, plastic pipes {GLO}| market for | APOS, U	3	1	2	3	3	1	1.10	1.00	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
SORTANT	Perméat	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24
CHROMATOGRAPHIE																	
ENTRANT	Electricité	Electricity, medium voltage {FR}| market for | APOS, U	3	2	2	1	3	1	1.10	1.02	1.03	1.00	1.20	1.00	1.05	1.24
ENTRANT	Eau	Tap water {Europe without Switzerland}| market for | APOS, U	1	1	2	2	1	1	1.00	1.00	1.03	1.01	1.00	1.00	1.05	1.06
ENTRANT	Soude	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
ENTRANT	Chlorure de sodium	Sodium chloride, powder {GLO}| market for | APOS, U	2	1	2	3	1	1	1.05	1.00	1.03	1.02	1.00	1.00	1.05	1.08
SORTANT	Pertes en effluents	Wastewater from grass refinery {GLO}| market for | APOS, U	3	2	2	3	3	1	1.10	1.02	1.03	1.02	1.20	1.00	1.05	1.24

Annexe IX : Tableaux de scores d'impacts environnementaux des ACV du chapitre V – Données complémentaires.

Données complémentaires à la figure 7 :

Catégorie d'impact	Unité	Total	Exploitation forestière	Régénération artificielle	Croissance forêt	Transport
Changement climatique	kg CO2 eq	-56.5	72.6	0.1	-141.9	12.8
Déplétion de l'ozone stratosphérique	kg CFC11 eq	1.62E-05	6.97E-06	3.13E-08	0	9.16E-06
Radiations ionisantes	kBq Co-60 eq	1.87	2.60E-01	4.38E-03	0	1.60
Formation d'ozone, santé humaine	kg NOx eq	8.10E-02	5.63E-02	3.66E-04	0	2.43E-02
Formation de particules fines	kg PM2.5 eq	2.89E-02	1.52E-02	2.07E-04	0	1.34E-02
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	kg NOx eq	8.39E-02	5.78E-02	3.75E-04	0	2.58E-02
Acidification terrestre	kg SO2 eq	6.31E-02	3.60E-02	4.39E-04	0	2.66E-02
Eutrophisation eau douce	kg P eq	2.15E-03	1.08E-03	4.49E-05	0	1.02E-03
Eutrophisation marine	kg N eq	3.11E-04	2.04E-04	2.15E-06	0	1.05E-04
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	272.4	33.7	0.3	0	238.4
Ecotoxicité eau douce	kg 1,4-DCB	3.40E-01	1.39E-01	2.88E-03	0	1.97E-01
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	5.86E-01	2.05E-01	4.17E-03	0	3.77E-01
Toxicité humaine, cancerogène	kg 1,4-DCB	5.92E-01	2.75E-01	5.02E-03	0	3.12E-01
Toxicité humaine, non cancerogène	kg 1,4-DCB	10.7	3.5	1.79E-01	0	7.0
Utilisation des sols	m2a crop eq	13.3	12.2	7.24E-03	0	1.1
Appauvrissement en ressources minérales	kg Cu eq	6.32E-02	3.50E-02	1.01E-03	0	2.72E-02
appauvrissement en ressources fossiles	kg oil eq	8.5	3.8	2.19E-02	0	4.7
Consommation en eau	m3	9.73E-02	3.90E-02	1.34E-03	0	5.70E-02

Données complémentaires à la figure 13 (tonnage annuel total du mix : 1 300 000 tonnes de bois) :

Catégorie d'impact	Unité	Total	Hêtre	Chêne, châtaignier, …	Peuplier	Eucalyptus	Résineux (pin maritime)
Changement climatique	kg CO2 eq	-91240512	-3160660	-6948926	-10622442	-2568795	-67939688
Déplétion de l'ozone stratosphérique	kg CFC11 eq	9	1	1	2	0	5
Radiations ionisantes	kBq Co-60 eq	290970	27400	37739	56207	6045	163579
Formation d'ozone, santé humaine	kg NOx eq	68786	6199	10902	12854	1407	37424
Formation de particules fines	kg PM2.5 eq	18274	1659	2652	3464	376	10123
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	kg NOx eq	70235	6332	11107	13130	1437	38230
Acidification terrestre	kg SO2 eq	43823	4143	6636	8224	891	23929
Eutrophisation eau douce	kg P eq	1226	122	155	236	24	690
Eutrophisation marine	kg N eq	233	9	12	52	6	155
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	40746349	4012705	5538562	7778129	844163	22572791
Ecotoxicité eau douce	kg 1,4-DCB	164520	27991	28587	27740	2776	77426
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	242404	38301	40778	41716	4231	117378
Toxicité humaine, cancerogène	kg 1,4-DCB	313776	26429	39872	60753	6636	180085
Toxicité humaine, non cancerogène	kg 1,4-DCB	4196077	470723	628064	753817	77991	2265482
Utilisation des sols	m2a crop eq	321195	12158	17218	70857	7884	213078
Appauvrissement en ressources minérales	kg Cu eq	43842	4457	5685	8347	887	24466
appauvrissement en ressources fossiles	kg oil eq	4677894	468679	675517	883041	96071	2554585
Consommation en eau	m3	44668	3600	4996	8963	947	26162

Données complémentaires à la figure 14 :

Catégorie d'impact	Unité	Total	Labour terrain résineux	Préparation de la plantation de résineux	Epandage engrais pour résineux	Plantation de résineux	Traitements phytosanitaires pour résineux
Changement climatique	kg CO2 eq	1.39E-01	4.81E-03	3.27E-03	2.59E-02	1.04E-01	5.58E-04
Déplétion de l'ozone stratosphérique	kg CFC11 eq	5.69E-08	2.55E-09	1.55E-09	1.18E-08	4.07E-08	2.92E-10
Radiations ionisantes	kBq Co-60 eq	7.36E-03	1.00E-04	8.07E-05	3.87E-03	3.26E-03	5.10E-05
Formation d'ozone, santé humaine	kg NOx eq	6.77E-04	4.37E-05	2.60E-05	8.20E-05	5.24E-04	1.14E-06
Formation de particules fines	kg PM2.5 eq	3.68E-04	1.36E-05	9.09E-06	1.06E-04	2.38E-04	1.08E-06
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	kg NOx eq	6.94E-04	4.43E-05	2.65E-05	8.33E-05	5.39E-04	1.17E-06
Acidification terrestre	kg SO2 eq	7.71E-04	2.40E-05	1.56E-05	2.67E-04	4.62E-04	2.04E-06
Eutrophisation eau douce	kg P eq	7.52E-05	6.41E-07	6.29E-07	4.09E-05	3.23E-05	7.41E-07
Eutrophisation marine	kg N eq	3.76E-06	4.48E-08	4.06E-08	1.41E-06	2.22E-06	4.94E-08
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	5.65E-01	1.12E-02	9.11E-03	1.96E-01	3.47E-01	1.76E-03
Ecotoxicité eau douce	kg 1,4-DCB	5.03E-03	6.02E-05	5.31E-05	2.00E-03	2.89E-03	1.81E-05
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	7.26E-03	8.92E-05	7.77E-05	2.93E-03	4.14E-03	2.32E-05
Toxicité humaine, cancerogène	kg 1,4-DCB	9.39E-03	1.32E-04	1.54E-04	1.47E-03	7.61E-03	2.38E-05
Toxicité humaine, non cancerogène	kg 1,4-DCB	3.30E-01	4.73E-03	2.87E-03	7.19E-02	2.50E-01	4.72E-04
Utilisation des sols	m2a crop eq	1.23E-02	1.14E-04	1.07E-04	6.10E-03	6.00E-03	1.34E-05
Appauvrissement en ressources minérales	kg Cu eq	1.77E-03	2.43E-05	3.02E-05	6.43E-04	1.07E-03	4.43E-06
appauvrissement en ressources fossiles	kg oil eq	3.94E-02	1.49E-03	9.30E-04	9.90E-03	2.70E-02	1.67E-04
Consommation en eau	m3	2.13E-03	1.37E-05	1.08E-05	1.57E-03	5.21E-04	1.37E-05

Données complémentaires à la figure 15 :

Catégorie d'impact	Unité	Total	Labour terrain peuplier	Préparation de la plantation de peuplier	Epandage engrais pour peuplier	Plantation de peupliers	Traitements phytosanitaires pour peuplier
Changement climatique	kg CO2 eq	5.84E-02	5.59E-03	3.80E-03	2.97E-02	1.86E-02	6.49E-04
Déplétion de l'ozone stratosphérique	kg CFC11 eq	2.59E-08	2.97E-09	1.80E-09	1.35E-08	7.28E-09	3.39E-10
Radiations ionisantes	kBq Co-60 eq	5.30E-03	1.17E-04	9.38E-05	4.45E-03	5.83E-04	5.92E-05
Formation d'ozone, santé humaine	kg NOx eq	2.70E-04	5.08E-05	3.02E-05	9.42E-05	9.37E-05	1.32E-06
Formation de particules fines	kg PM2.5 eq	1.92E-04	1.58E-05	1.06E-05	1.22E-04	4.26E-05	1.25E-06
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	kg NOx eq	2.76E-04	5.15E-05	3.08E-05	9.57E-05	9.64E-05	1.36E-06
Acidification terrestre	kg SO2 eq	4.38E-04	2.79E-05	1.82E-05	3.07E-04	8.27E-05	2.37E-06
Eutrophisation eau douce	kg P eq	5.51E-05	7.45E-07	7.31E-07	4.70E-05	5.77E-06	8.62E-07
Eutrophisation marine	kg N eq	2.17E-06	5.21E-08	4.72E-08	1.62E-06	3.96E-07	5.75E-08
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	3.13E-01	1.30E-02	1.06E-02	2.25E-01	6.20E-02	2.05E-03
Ecotoxicité eau douce	kg 1,4-DCB	2.97E-03	6.99E-05	6.18E-05	2.30E-03	5.17E-04	2.10E-05
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	4.33E-03	1.04E-04	9.04E-05	3.36E-03	7.41E-04	2.69E-05
Toxicité humaine, cancerogène	kg 1,4-DCB	3.41E-03	1.54E-04	1.79E-04	1.68E-03	1.36E-03	2.76E-05
Toxicité humaine, non cancerogène	kg 1,4-DCB	1.37E-01	5.50E-03	3.33E-03	8.25E-02	4.47E-02	5.49E-04
Utilisation des sols	m2a crop eq	8.34E-03	1.32E-04	1.24E-04	7.00E-03	1.07E-03	1.56E-05
Appauvrissement en ressources minérales	kg Cu eq	9.99E-04	2.82E-05	3.51E-05	7.39E-04	1.91E-04	5.15E-06
appauvrissement en ressources fossiles	kg oil eq	1.92E-02	1.73E-03	1.08E-03	1.14E-02	4.82E-03	1.94E-04
Consommation en eau	m3	1.94E-03	1.60E-05	1.26E-05	1.81E-03	9.32E-05	1.59E-05

Données complémentaires à la figure 17 :

Essence	Croissance bois	Abattage manuel	Tronçonnage manuel	Ebranchage manuel	Débardage skidder	Débardage porteur	Abattage et ébranchage mécanisés	Labour terrain	Préparation de la plantation	Epandage engrais	Plantation	Traitements phytosanitaires
Chêne…	-53.67	13.93	7.07	2.45	2.74	3.80	0	0	0	0	0	0
Eucalyptus	-214.70	5.52E-01	27.72	9.33E-02	9.14E-02	5.38	70.81	0	0	0	0	0
Hetre	-53.67	13.93	7.07	2.45	9.14	0	0	0	0	0	0	0
Peuplier	-107.35	2.49	13.96	4.27E-01	8.22E-01	4.95	35.87	5.59E-03	3.80E-03	2.97E-02	1.86E-02	6.49E-04
Pin	-214.70	1.66	27.72	2.80E-01	2.74E-01	5.27	69.38	4.81E-03	3.27E-03	2.59E-02	1.04E-01	5.58E-04

Données complémentaires à la figure 18 :

Catégorie d'impact	Unité	Chêne, châtaignier, platane, bouleau, aulne (1t)	Eucalyptus (1t)	Hêtre (1t)	Peuplier (1t)	Résineux (pin maritime) (1t)
Changement climatique	kg CO2 eq	-23.67	-110.05	-21.08	-48.78	-109.97
Déplétion de l'ozone stratosphérique	kg CFC11 eq	3.88E-06	7.74E-06	5.34E-06	7.57E-06	7.75E-06
Radiations ionisantes	kBq Co-60 eq	1.29E-01	2.59E-01	1.83E-01	2.58E-01	2.65E-01
Formation d'ozone, santé humaine	kg NOx eq	3.71E-02	6.03E-02	4.13E-02	5.90E-02	6.06E-02
Formation de particules fines	kg PM2.5 eq	9.03E-03	1.61E-02	1.11E-02	1.59E-02	1.64E-02
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	kg NOx eq	3.78E-02	6.16E-02	4.22E-02	6.03E-02	6.19E-02
Acidification terrestre	kg SO2 eq	2.26E-02	3.82E-02	2.76E-02	3.78E-02	3.87E-02
Eutrophisation eau douce	kg P eq	5.26E-04	1.05E-03	8.10E-04	1.08E-03	1.12E-03
Eutrophisation marine	kg N eq	4.17E-05	2.50E-04	6.08E-05	2.37E-04	2.50E-04
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	18.86	36.16	26.76	35.72	36.54
Ecotoxicité eau douce	kg 1,4-DCB	9.74E-02	1.19E-01	1.87E-01	1.27E-01	1.25E-01
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	1.39E-01	1.81E-01	2.55E-01	1.92E-01	1.90E-01
Toxicité humaine, cancerogène	kg 1,4-DCB	1.36E-01	2.84E-01	1.76E-01	2.79E-01	2.92E-01
Toxicité humaine, non cancerogène	kg 1,4-DCB	2.14	3.34	3.14	3.46	3.67
Utilisation des sols	m2a crop eq	5.86E-02	3.38E-01	8.11E-02	3.25E-01	3.45E-01
Appauvrissement en ressources minérales	kg Cu eq	1.94E-02	3.80E-02	2.97E-02	3.83E-02	3.96E-02
appauvrissement en ressources fossiles	kg oil eq	2.30	4.12	3.13	4.05	4.14
Consommation en eau	m3	1.70E-02	4.06E-02	2.40E-02	4.12E-02	4.23E-02

Données complémentaires à la figure 30 :

Catégorie d'impact	Unité	Amont	Réacteur ASE	Centrifugation	Ultrafiltration	Chromatographie
Catégorie d'impact	kg CO2 eq	-8.49E-01	2.13E-01	3.96E-01	7.30	1.83E+01
Changement climatique	kg CFC11 eq	2.33E-07	3.67E-07	4.92E-06	7.73E-07	3.97E-06
Déplétion de l'ozone stratosphérique	kBq Co-60 eq	2.71E-02	2.12	6.88E-01	2.23E-01	1.01
Radiations ionisantes	kg NOx eq	1.14E-03	4.21E-04	2.19E-03	4.52E-03	1.77E-02
Formation d'ozone, santé humaine	kg PM2.5 eq	4.07E-04	3.58E-04	5.60E-04	4.60E-03	1.70E-02
Formation de particules fines	kg NOx eq	1.18E-03	4.27E-04	2.20E-03	4.60E-03	1.79E-02
Formation d'ozone, écosystèmes terrestres	kg SO2 eq	8.93E-04	7.79E-04	1.38E-03	7.88E-03	3.06E-02
Acidification terrestre	kg P eq	2.91E-05	8.14E-05	4.22E-04	1.01E-03	4.08E-03
Eutrophisation eau douce	kg N eq	4.21E-06	4.21E-05	1.10E-04	7.30E-05	4.60E-04
Eutrophisation marine	kg 1,4-DCB	4.00	1.13	9.60E-01	2.58	23.83
Ecotoxicité terrestre	kg 1,4-DCB	4.80E-03	1.87E-02	5.95E-02	8.40E-02	3.47E-01
Ecotoxicité eau douce	kg 1,4-DCB	8.35E-03	2.41E-02	7.92E-02	1.09E-01	4.72E-01
Ecotoxicité marine	kg 1,4-DCB	8.19E-03	2.02E-02	7.45E-02	8.48E-02	3.83E-01
Toxicité humaine, cancerogène	kg 1,4-DCB	1.51E-01	2.17E-01	1.23	1.21	7.94
Toxicité humaine, non cancerogène	m2a crop eq	1.93E-02	7.44E-03	8.36E-03	2.94E-02	1.60E-01
Utilisation des sols	kg Cu eq	9.02E-04	2.80E-03	2.11E-03	2.24E-03	2.44E-02
Appauvrissement en ressources minérales	kg oil eq	1.23E-01	5.36E-02	6.33E-02	5.31E-01	1.79
appauvrissement en ressources fossiles	m3	1.35E-03	8.60E-02	8.45E-03	-3.96E-02	1.08E-01

Détail du calcul du carbone stocké lors de la croissance forestière (Figures 16 et 17 – Chapitre V)

Afin de calculer la quantité totale de CO_2 séquestrée par une tonne du mix bois utilisée en entrée du procédé papetier, il est nécessaire de considérer 1,5 tonnes de bois. En effet, pour produire une tonne de bois exploitable, il faut 1,5 tonnes de bois au total. 500 kg de rémanents forestiers sont donc générés lors de l'exploitation forestière.

Via l'équation donnée au chapitre V, ***m_{CO2} séquestré = m_{arbre} x 0,65 x 0,5 x 3,67 x 1,2 :***

- Il est possible de calculer la quantité de CO_2 **totale** séquestrée associée à la production d'une tonne de mix bois :

	kg dans 1 t de mix	CO_2 stocké dans 1 t (en kg)	CO_2 stocké dans 1,5 t (en kg)
chêne	214,2	306,6	459,9
hêtre	122,4	175,2	262,8
eucalyptus	20	28,6	42,9
peuplier	173,4	248,2	372,3
résineux	470	672,7	1009,1
TOTAL	1000	1431,3	**2147**

- Il est possible d'évaluer la quantité de CO_2 séquestrée par une tonne de mix bois, **en un an**, en divisant les quantités totales de CO_2 séquestrées par les temps de coupe d'éclaircies de chaque essence de bois :

		division par (ans)	CO_2 stocké (en kg)
chêne	459,9	40	11,5
hêtre	262,8	40	6,6
eucalyptus	42,9	10	4,3
peuplier	372,3	20	18,6
résineux	1009,1	10	100,9
TOTAL			**141,9**

Ainsi, la croissance de 1,5 tonne du mix bois stocke 141,9 kg de CO_2. Si l'on retranche à cette valeur les émissions de gaz à effet de serre positives dues à l'exploitation des forêts, on trouve une valeur de 69,5 kg de CO_2 stocké (correspondant à la figure 16 du chapitre V).

- Il est possible de comparer les différentes essences de bois, à tonnage équivalent (**comparaison de 1 tonne de chaque essence** entrant dans le mix (donc CO_2 stocké pour 1,5 tonnes de bois brut avant exploitation)) :

Via l'équation, on trouve pour chaque essence de bois :

$$m_{CO2} \text{ séquestré} = 1500 \times 0{,}65 \times 0{,}5 \times 3{,}67 \times 1{,}2 = 2147 \text{ kg } CO_2$$

En prenant en compte les temps de coupe d'éclaircies, on trouve :

		division par (ans)	CO_2 stocké (en kg)
chêne	2147	40	53,7
hêtre	2147	40	53,7
eucalyptus	2147	10	214,7
peuplier	2147	20	107,3
résineux	2147	10	214,7
TOTAL			**644,1**

Ainsi, on retrouve les résultats présentés par la figure 17 du chapitre V.

Annexe X : Travaux préliminaires sur l'optimisation

Des travaux préliminaires sur l'optimisation environnementale des procédés de bioraffinerie ont été réalisés pour une opération unitaire en particulier : l'étape d'extrusion de paille et de son de blé.

L'optimisation environnementale d'un procédé est basée sur les indicateurs environnementaux obtenus par ma méthode de l'Analyse du Cycle de Vie. Cependant, l'optimisation est complexe à mettre en œuvre car il existe de nombreux indicateurs environnementaux. En effet, lors de l'évaluation environnementale d'un procédé, la méthode ReCiPe 2016 Midpoint évalue simultanément 18 catégories d'impacts intermédiaires. Une optimisation conjointe de 18 objectifs ne semblant pas réalisable, il est ainsi nécessaire de déterminer les indicateurs à optimiser en priorité.

Les travaux présentés dans cette annexe portent sur deux types d'optimisation : l'optimisation mono-objectif et l'optimisation multi-objectif.

L'optimisation mono-objectif est basée sur l'utilisation du score unique en ACV, c'est-à-dire l'agrégation des impacts intermédiaires en dommages, puis l'agrégation des dommages en un **score unique** d'impact environnemental (en Pt). Si cette méthode permet de n'obtenir qu'un seul indicateur environnemental, elle simplifie tout de même grandement les résultats de l'ACV, ajoutant de l'incertitude aux résultats et engendrant une perte de données sur la performance environnementale du procédé.

L'optimisation multi-objectif réalisée est également une optimisation environnementale, basée sur trois indicateurs : les **scores de dommages** sur la santé humaine (en DALY), sur les écosystèmes (en espèces.an) et sur les ressources (en US$ 2013). Ainsi, l'optimisation environnementale est réalisable tout en conservant un niveau de détail supérieur à l'utilisation du score unique.

Ainsi, les calculs du score unique et des scores de dommages ont été ajoutés comme réponses lors de la réalisation du plan d'expériences afin d'obtenir des équations modèles permettant de calculer ces scores directement dans ProsimPlus®. Les équations ainsi obtenues sont de la forme :

$$Y = a0 + a1\ X_1 + a2\ X_2 + a3\ X_3 + a4\ X_4 + a11\ X_1^2 + a22\ X_2^2 + a33\ X_3^2 + a44\ X_4^4 + a12\ X_1 x\ X_2 + a13\ X_1 x\ X_3 + a23\ X_2 x\ X_3 + a14\ X_1 x\ X_4 + a24\ X_2 x\ X_4 + a34\ X_3 x\ X_4$$

Avec Y, la réponse d'intérêt ; a0, ai, aij, aii les coefficients du modèle mathématique adopté ; X_1 la valeur codée du rapport son/soude, X_2 du rapport paille/son, X_3 du débit d'eau et X_4 de la vitesse de rotation des vis.

Les coefficients déterminés pour le calcul du score unique et des scores de dommages sont détaillés dans le tableau 1.

Coefficients	Score unique	Santé humaine	Ecosystèmes	Ressources
a0	$9{,}49\times10^{-1}$	$2{,}35\times10^{-5}$	$1{,}00\times10^{-7}$	$4{,}06\times10^{-1}$
a1	$1{,}75\times10^{-1}$	$4{,}08\times10^{-6}$	$1{,}83\times10^{-8}$	$7{,}96\times10^{-2}$
a2	$-7{,}74\times10^{-2}$	$-2{,}43\times10^{-6}$	$-1{,}01\times10^{-8}$	$-1{,}50\times10^{-2}$
a3	$-8{,}74\times10^{-2}$	$-1{,}95\times10^{-6}$	$-8{,}85\times10^{-9}$	$-4{,}77\times10^{-2}$
a4	$6{,}14\times10^{-2}$	$1{,}33\times10^{-6}$	$6{,}17\times10^{-9}$	$3{,}48\times10^{-2}$
a11	$-1{,}03\times10^{-2}$	$-4{,}56\times10^{-7}$	$-1{,}40\times10^{-9}$	$1{,}00\times10^{-3}$
a22	$4{,}53\times10^{-2}$	$1{,}18\times10^{-6}$	$4{,}95\times10^{-9}$	$1{,}82\times10^{-2}$
a33	$1{,}06\times10^{-1}$	$2{,}53\times10^{-6}$	$1{,}10\times10^{-8}$	$5{,}04\times10^{-2}$
a44	$-8{,}36\times10^{-2}$	$-1{,}91\times10^{-6}$	$-8{,}07\times10^{-9}$	$-4{,}23\times10^{-2}$
a12	$8{,}49\times10^{-2}$	$1{,}78\times10^{-6}$	$7{,}81\times10^{-9}$	$5{,}09\times10^{-2}$
a13	$9{,}64\times10^{-3}$	$1{,}53\times10^{-7}$	$9{,}13\times10^{-10}$	$6{,}60\times10^{-3}$
a14	$-1{,}05\times10^{-2}$	$-2{,}33\times10^{-7}$	$-1{,}17\times10^{-9}$	$-3{,}41\times10^{-3}$
a23	$1{,}44\times10^{-1}$	$3{,}23\times10^{-6}$	$1{,}40\times10^{-8}$	$7{,}31\times10^{-2}$
a24	$1{,}66\times10^{-1}$	$3{,}71\times10^{-6}$	$1{,}62\times10^{-8}$	$8{,}46\times10^{-2}$
a34	$1{,}71\times10^{-3}$	$1{,}07\times10^{-7}$	$3{,}66\times10^{-11}$	$-1{,}72\times10^{-3}$

Tableau 1. Valeurs des coefficients pour les équations modèles du score unique et des scores de dommages.

Une difficulté supplémentaire dans la réalisation de l'optimisation d'un procédé est la présence de nombreuses variables (l'ensemble des conditions opératoires). Ce cas d'études, réalisé à partir de l'étape d'extrusion de paille et de son de blé, est basé sur **cinq variables** :

- le débit de soude ;
- la vitesse de rotation des vis ;
- le débit de son ;
- le débit de paille ;
- le débit d'eau de lavage.

Ces travaux préliminaires ont pour but de tester la faisabilité d'une optimisation environnementale d'un procédé en se basant sur les indicateurs issus de l'Analyse du Cycle de Vie. Ainsi, trois optimisations différentes ont été testées :

- l'optimisation mono-objectif mathématique ;
- l'optimisation mono-objectif stochastique ;
- l'optimisation multi-objectif stochastique.

Optimisation mono-objectif mathématique

Le module optimisation « OPTI » est utilisé pour résoudre des problèmes de minimisation en variables continues avec ou sans contraintes. Il repose sur un algorithme SQP (pour Sequential Quadratic Programming). L'objectif de ce module est de minimiser une fonction critère décrite quelle que soit sa forme par action sur les paramètres de fonctionnement choisis tout en respectant d'éventuelles contraintes. Les expressions caractérisant le critère et les contraintes peuvent éventuellement être de forme non linéaire.

Lors de l'optimisation d'un procédé, il est nécessaire de définir :

- la (ou les) fonction(s) objectif(s)
- la (ou les) contrainte(s) égalité(s)
- une (ou des) éventuelle(s) contrainte(s) inégalité(s)
- la (ou les) variable(s) d'action

Le module d'optimisation minimise donc la grandeur définie comme étant sa fonction objectif. Dans ce cas précis, la fonction objectif est le score unique calculé par ACV.

La contrainte égalité utilisée ici permet d'imposer une valeur de référence afin de comparer différentes optimisations. Dans ce cas précis, la contrainte égalité impose d'obtenir un débit en hémicelluloses dans l'extrait ($Q^{extrait}_{hémicelluloses}$) égal à 10 kg/h.

Les contraintes inégalités (formulées obligatoirement sous la forme : gi (x) < 0) permettent d'exclure les valeurs de rapports paille/son et son/soude étant hors du domaine de validité du modèle utilisé pour représenter le fonctionnement de l'extrusion.

Enfin, les variables d'action sont celles citées plus haut, à savoir les différents débits de matières premières et la vitesse de rotation des vis.

La figure 1 représente le schéma de procédé faisant apparaitre le module d'optimisation mathématique et les différents courants d'information représentant la fonction objectif, les contraintes égalité et inégalités et les variables d'action.

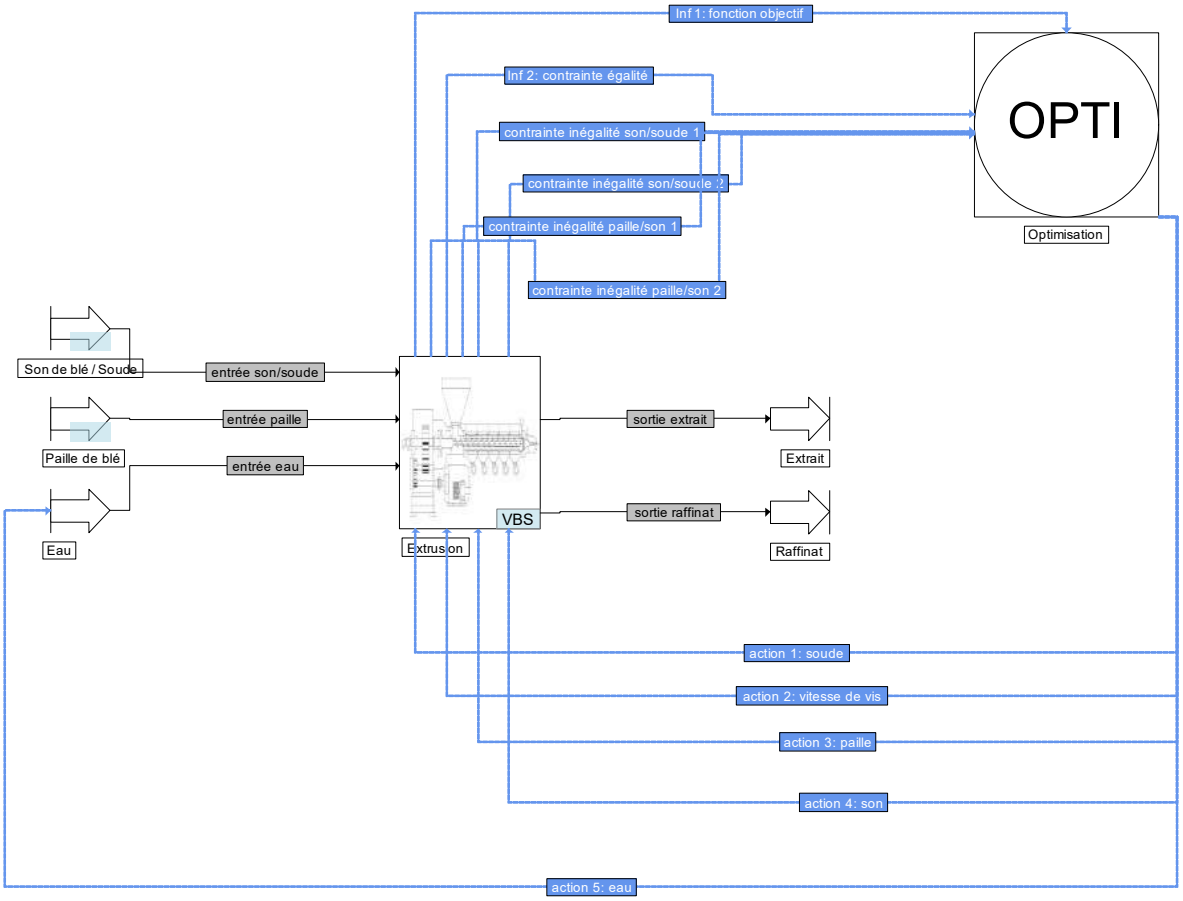


Figure 1. Schéma de procédé de l'optimisation mono-objectif mathématique de l'étape d'extrusion bi-vis, réalisée à partir de ProsimPlus®.

Le principe de fonctionnement de l'optimiseur de ProSimPlus® repose sur une succession d'allers-retours (appelés « passages dans le RCM ») entre le module lui-même et les modules faisant partie de la boucle d'optimisation. Le module d'optimisation doit ainsi être complété en renseignant différents paramètres :

- le nombre de périodes (fixé à 1) ;
- le nombre de contraintes inégalité (4 dans ce cas précis) ;
- le nombre de pas de repos (fixé à 2, par défaut) ;
- le nombre maximum de passages dans le réseau cyclique maximum (fixé à 1000) ;
- le nombre maximum d'itérations (fixé à 200).

Il est également possible de renseigner les bornes (valeurs minimales et maximales) des variables d'action (variables itératives de l'optimisation). Ici, les bornes renseignées concernent le débit d'eau et la vitesse de rotation des vis.

Enfin, des paramètres relatifs à l'algorithme sont définis :

- ordre pour le calcul du gradient (fixé à 1) ;
- paramètre de Kuhn Tucker (égal à 10^{-4}) ;
- violation de contrainte (égal à 10^{-4}) ;
- non-évolution du critère (égal à 10^{-4}) ;
- non-évolution des variables (égal à 10^{-4}).

Dans notre cas, les valeurs des paramètres relatifs à l'algorithme utilisés sont les valeurs par défaut.

La simulation est initialisée avec les valeurs suivantes :

- Q_{son} = 5,9 kg/h
- Q_{paille} = 56 kg/h
- $R_{son/soude}$ = 4,5
- Q_{eau} = 90 kg/h
- V_{vis} = 210 rpm

Après lancement de la simulation, la convergence est obtenue en 11 secondes, après 17 itérations et 104 passages dans le RCM, et renseigne un score unique minimum de 0,32 Pt.

Les conditions opératoires permettant d'atteindre l'optimum environnemental sont :

- Q_{son} = 3,8 kg/h
- Q_{paille} = 37,8 kg/h
- $R_{paille/son}$ = 9,5
- $R_{son/soude}$ = 3,4
- Q_{eau} = 81,4 kg/h
- V_{vis} = 150 rpm

Cependant, il est important de noter qu'en fonction des conditions d'initialisation, la convergence sera réalisée pour différentes valeurs de conditions opératoires, et que la valeur de la fonction objectif sera également différente. Ainsi, en modifiant le débit de paille en entrée (Q_{paille} = 38,35 kg/h), la convergence est obtenue en 9 secondes, après 13 itérations et 80 passages dans le RCM, et renseigne un **score unique minimum de 0,27 Pt**.

Les conditions opératoires permettant d'atteindre le nouvel optimum environnemental sont alors :

- **Q_{son} = 4,1 kg/h**
- **Q_{paille} = 38,8 kg/h**
- **$R_{paille/son}$ = 9,5**
- **$R_{son/soude}$ = 2**
- **Q_{eau} = 62,9 kg/h**
- **V_{vis} = 150 rpm**

Ces différences lors de convergences semblent démontrer les limites de l'optimisation mathématique, qui identifie plusieurs solutions comme étant optimales. Ainsi, l'optimisation de la performance environnementale est également réalisée de façon stochastique.

Optimisation mono-objectif stochastique

Un algorithme stochastique par exemple ne réalise que des évaluations pour différentes populations et après mutations et croisements, recommence le processus d'évaluation jusqu'à atteindre un nombre de générations fixé à l'avance. Tout comme l'algorithme SQP, l'algorithme génétique ne fonctionne qu'avec des variables continues correspondant à des paramètres opératoires du procédé.

Le module d'optimisation stochastique de ProsimPlus® est un algorithme évolutionnaire (génétique) mono ou multicritère, qui cherche non plus à minimiser la grandeur définie comme étant sa fonction objectif mais à la maximiser. Il est donc important, lors d'une minimisation de définir la fonction objectif comme étant l'opposée de la fonction à minimiser.

De plus, il n'est pas possible de définir des contraintes égalité ou inégalités. Ainsi, les différentes variables sont bornées afin de remplacer les contraintes inégalités. Pour éviter la problématique du manque de la contrainte égalité, la fonction objectif est à présent l'opposée du score unique calculé par ACV, divisé par le débit d'hémicelluloses dans l'extrait. Ainsi, le score unique sera obtenu pour 1 kg d'hémicelluloses dans l'extrait. Dans l'optimisation précédente, le score unique était obtenu pour 10 kg d'hémicelluloses. La comparaison entre les deux méthodes d'optimisation est donc possible en divisant le score unique obtenu par optimisation mathématique par 10.

Enfin, les variables d'action sont celles citées plus haut, à savoir les différents débits de matières premières et la vitesse de rotation des vis.

La figure 2 représente le schéma de procédé faisant apparaitre le module d'optimisation stochastique et les différents courants d'information représentant la fonction objectif et les variables d'action.

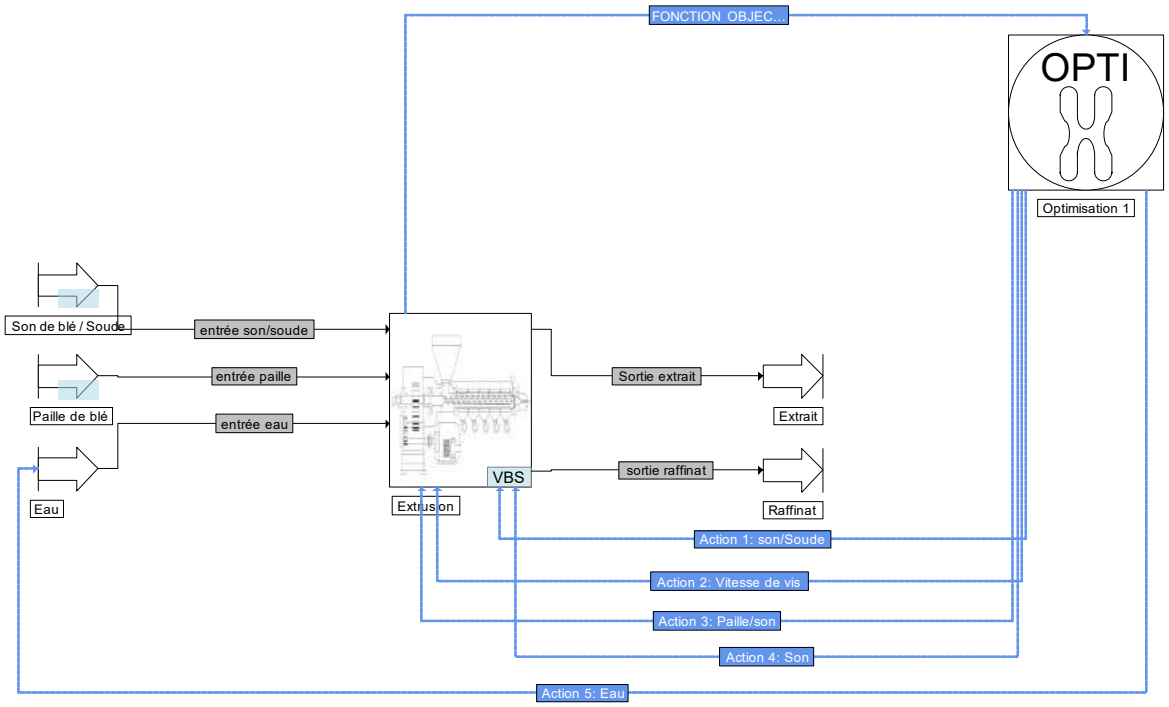


Figure 2. Schéma de procédé de l'optimisation mono-objectif stochastique de l'étape d'extrusion bi-vis, réalisée à partir de ProsimPlus®.

Un algorithme génétique est construit en analogie aux lois de survie de Darwin. Parmi toutes les solutions d'un problème, une population de taille N est composée de N individus, (soit autant de solutions du problème posé), convenablement marqués par un codage spécifique qui les identifie complètement. Pour chacun des individus de la population, on utilise une procédure d'évaluation qui détermine leur force respective. Viennent ensuite une phase de sélection et une phase de recombinaison, conduisant à la génération d'une nouvelle population (un nouvel ensemble de N solutions du problème, une nouvelle génération).

La phase de sélection favorise la survie des individus (solutions) les plus forts au détriment des individus les plus faibles.

La phase de recombinaison consiste à effectuer, d'une part, des croisements sur des couples d'individus aléatoirement appariés, selon un taux de croisement déterminé et, d'autre part, des mutations sur chaque individu de la population, selon un taux de mutation donné.

Simulant les lois de survie et de sélection naturelle, cette nouvelle population a donc de fortes probabilités d'être plus forte, plus adaptée, que la population précédente. De génération en génération, la force des individus de la population augmente régulièrement et après un certain nombre d'itérations, la population est constituée d'individus tous très 'forts', soit de bonnes solutions au problème posé.

Le module d'optimisation stochastique doit ainsi être complété en renseignant différents paramètres :

- le nombre d'individus de la population (ici 25) ;
- le mécanisme d'évolution (ici la roulette biaisée de Golderg) ;
- le taux de croisement (ici 0,8) ;

- le taux de mutation (ici 0,2) ;
- le nombre maximum de générations (ici 50) ;
- le critère de stagnation (ici 5).

La simulation est initialisée avec les valeurs suivantes :

- Q_{son} = 5,9 kg/h
- Q_{paille} = 38,35 kg/h
- $R_{son/soude}$ = 4,5
- Q_{eau} = 90 kg/h
- V_{vis} = 210 rpm

La simulation est ainsi réalisée, et s'arrête lorsque les 50 générations ont été atteintes (en 35 secondes) et renseigne un **score unique minimum de 0,015 Pt** (pour 1 kg d'hémicelluloses).

L'optimisation mathématique avait quant à elle identifié un optimum avec un score unique de 0,32 Pt (pour 10 kg d'hémicelluloses), soit un score unique de 0,032 Pt (pour 1 kg d'hémicelluloses). Ainsi, il apparait que l'optimisation via un algorithme génétique permet d'identifier des solutions plus optimales que l'optimisation mathématique.

Les conditions opératoires permettant d'atteindre le nouvel optimum environnemental sont alors :

- **Q_{son} = 6,5 kg/h**
- **Q_{paille} = 61,8 kg/h**
- **$R_{paille/son}$ = 9,5**
- **$R_{son/soude}$ = 2**
- **Q_{eau} = 85 kg/h**
- **V_{vis} = 150 rpm**

Optimisation multi-objectif stochastique

Un algorithme génétique peut optimiser plusieurs fonctions objectifs en réalisant le meilleur compromis entre les fonctions objectifs, dans le cas du multicritère. A l'aide de l'optimiseur stochastique intégré au logiciel ProsimPlus®, il est possible de définir jusqu'à 5 critères d'optimisation. Ainsi, l'optimisation de la performance environnementale de l'étape d'extrusion peut reposer non pas sur la minimisation du score unique en ACV, mais sur la minimisation des scores de dommages sur la santé humaine, sur les écosystèmes et sur les ressources.

Comme lors de l'utilisation précédente de l'algorithme génétique, il n'est pas possible de définir une contrainte égalité et des contraintes inégalités. Les variables sont donc bornées, et les trois fonctions objectifs sont :

- L'opposée du score de dommages sur la santé humaine divisé par le débit d'hémicelluloses dans l'extrait ;
- L'opposée du score de dommages sur les écosystèmes divisé par le débit d'hémicelluloses dans l'extrait ;
- L'opposée du score de dommages sur les ressources divisé par le débit d'hémicelluloses dans l'extrait.

Les variables d'action sont les mêmes que précécemment, à savoir les différents débits de matières premières et la vitesse de rotation des vis.

La figure 3 représente le schéma de procédé faisant apparaitre le module d'optimisation stochastique et les différents courants d'information représentant les trois fonctions objectifs et les variables d'action.

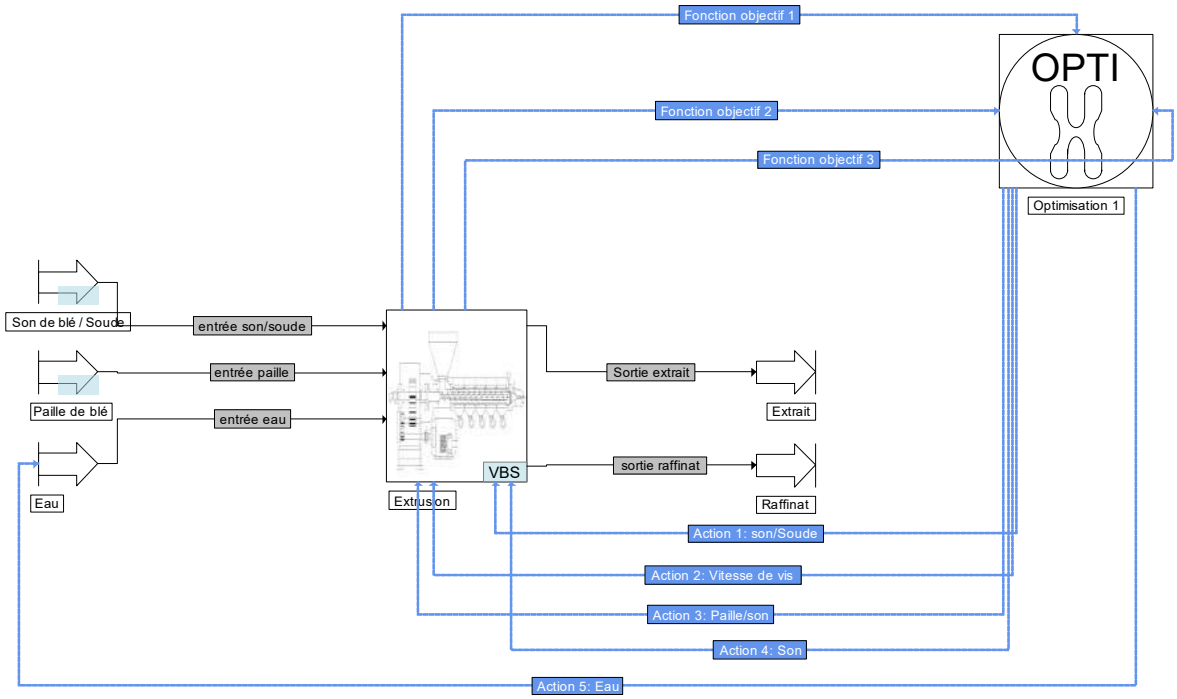


Figure 3. Schéma de procédé de l'optimisation multi-objectif stochastique de l'étape d'extrusion bi-vis, réalisée à partir de ProsimPlus®.

Les valeurs d'initialisation des variables d'action ainsi que les paramètres de fonctionnement du module d'optimisation sont les mêmes que celles utilisées dans le cas de l'optimisation stochastique mono-objectif.

La simulation est ainsi réalisée, et s'arrête lorsque les 50 générations ont été atteintes (en 42 secondes) et renseigne des **scores de dommages minimums de :**

- **Pour la santé humaine : 4,87x10^{-7} DALY** (pour 1 kg d'hémicelluloses)
- **Pour les écosystèmes : 1,87x10^{-9} espèces.an** (pour 1 kg d'hémicelluloses)
- **Pour les ressources : 3,15x10^{-3} US$ 2013** (pour 1 kg d'hémicelluloses)

Les conditions opératoires permettant d'atteindre le nouvel optimum environnemental sont alors :

- **Q_{son} = 3,3 kg/h**
- **Q_{paille} = 31 kg/h**
- **$R_{paille/son}$ = 9,4**
- **$R_{son/soude}$ = 2**
- **Q_{eau} = 80 kg/h**
- **V_{vis} = 151 rpm**

Conclusions

Le tableau 2 récapitule les différentes conditions opératoires optimales identifiées à partir des trois optimisations réalisées.

	Rapport paille/son (-)	Rapport son/soude (-)	Débit d'eau de lavage (kg/h)	Vitesse de rotation des vis (rpm)
Optimisation mathématique mono-objectif	9,5	2	62,9	150
Optimisation stochastique mono-objectif	9,5	2	85	150
Optimisation stochastique multi-objectif	9,4	2	80	151

Tableau 2. Conditions opératoires identifiées pour l'optimisation de la performance environnementale de l'étape d'extrusion, en fonction de la méthode d'optimisation sélectionnée.

Au vu des trois optimisations environnementales réalisées sur l'étape d'extrusion de paille et de son de blé, il apparait que les conditions opératoires qu'il convient d'appliquer sont similaires pour trois d'entre elles: le rapport paille/son, le rapport son/soude et la vitesse de rotation des vis. Des différences plus marquées interviennent pour le choix du débit d'eau de lavage. Il semble pertinent de se baser sur les recommandations issues de l'optimisation multi-objectif, dans la mesure où le niveau de détail d'un point de vue environnemental est supérieur en scores de dommages plutôt qu'en score unique.

En termes de perspectives de recherche, des études supplémentaires pourraient être envisagées en utilisant des indicateurs économiques et sociaux, afin de travailler sur l'optimisation de la durabilité des procédés de bioraffinerie.

Résumé

Le concept de bioraffinerie, développé afin de se substituer aux ressources fossiles, vise à concevoir une grande variété de produits (carburants, matériaux, molécules plateformes pour la chimie fine…) en se basant sur la valorisation de ressources renouvelables telles que la biomasse végétale.

La mise en place de bioraffineries doit se baser sur de nouveaux procédés, éco-conçus, afin d'optimiser la performance environnementale de la chaine de transformation de la biomasse. Néanmoins, l'écoconception de procédés émergents peut être complexe en raison des multiples configurations possibles et du manque important de données précises et spécifiques sur ces technologies.

L'objectif de ces travaux vise donc à développer une méthode d'évaluation multi-indicateurs pour l'éco-conception des procédés agro-industriels et de bioraffineries.

La démarche générale consiste à coupler les domaines du Génie des Procédés et de l'Analyse du Cycle de Vie. En effet, la modélisation, à partir de modèles physiques ou semi-empiriques (notamment issus de plans d'expériences) puis la simulation de procédés sont utilisées afin de faciliter la phase de réalisation de l'inventaire du cycle de vie en obtenant des bilans matière et énergie détaillés. Ces bilans peuvent ensuite être utilisés pour effectuer une Analyse du Cycle de Vie prospective du procédé. Par itération, il est ainsi possible de réaliser de la prévision de données et de tester de nombreux jeux de conditions opératoires pour le procédé afin d'optimiser sa performance environnementale, en déterminant les conditions opératoires optimales et les opérations unitaires les plus respectueuses de l'environnement.

Cette méthodologie et son outil associé ont été testés sur différents procédés de bioraffinerie, impliquant diverses biomasses : micro-algues, coproduits de culture de blé, bois.

Abstract

The biorefinery concept, developed to face fossil resources dependence, aims to design a wide variety of products (biofuels, materials, chemicals ...) based on the development of renewable resources such as plant biomass.

The establishment of biorefineries must be based on eco-designed processes to optimize the environmental performance of the biomass processing chain. Nevertheless, eco-designing innovative processes can be complex due to multiple configurations and the lack of related specific and reliable data.

Thereby, the aim of this research work is to develop a multi-indicator evaluation method for the eco-design of agro-industrial and biorefinery processes.

The general approach is based on coupling Process Engineering and Life Cycle Assessment fields. Indeed, process modeling, based on mathematical or semi-empirical models (notably resulting from designs of experiments) and process simulation are applied to facilitate the life cycle inventory step by predicting detailed mass and energy balances. Then these data can be used to perform a prospective Life Cycle Assessment of the process. By iteration, it is possible perform data prediction and to test several operating conditions sets for the process, to enhance its environmental performance, by determining optimal operating conditions and by identifying the most environmentally friendly unit operations.

The methodology and its associated tool have been tested on different biorefinery processes, involving various biomasses: micro-algae, wheat co-products and wood.