

# **Laboratoire de Chimie Agroindustrielle (LCA) UMR 1010 INRA / INP-ENSIACET & Centre D'Application et de Traitement des Agroressources (CATAR)**



**Justine CHERVIN**  
Ingénieur de recherche – Chef de projet chimie analytique

1<sup>er</sup> Forum sur l'Instrumentation scientifique en physico-chimie à Toulouse

# ENVIRONNEMENT DU LCA ET DU CATAR

## INPT

ENSIACET

ENSAT

ENSEEIH

ENM

El-Purpan

ENIT

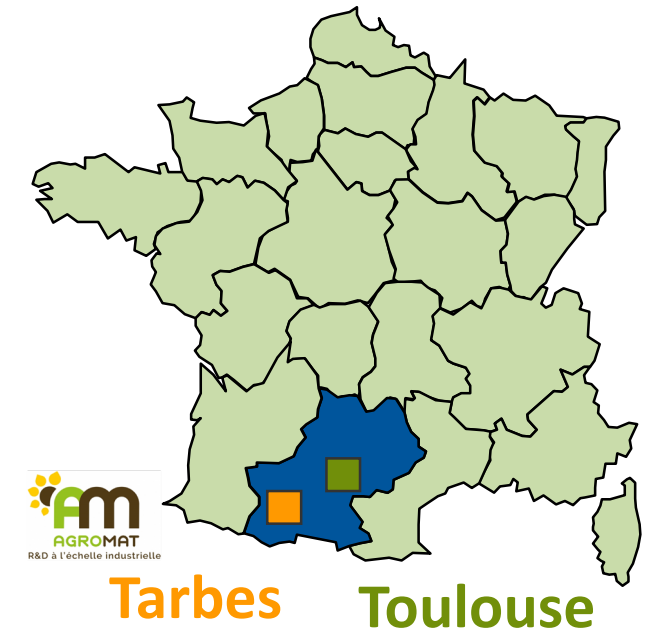
## ENSIACET

LCA

CIRIMAT

LGC

LCC



Recherche

**LCA**

UMR 1010



Directrice : Pr. Sophie Thiebaud-Roux  
Directeur Adjoint : Dr. Pierre-Yves Pontalier

Transfert de  
technologie

**CATAR**



Présidente : Pr. Sophie Thiebaud-Roux  
Directrice : Dr. Christine Raynaud

Deux sites géographiques

- **Toulouse** : recherche académique & halle de transfert technologique
- **Tarbes** : plateforme de démonstration & pré-série pour Agromatériaux

## ORIENTATIONS SCIENTIFIQUES DU LCA

**Objectif général** : Chaîne de valeur de la **transformation durable de la biomasse** dans un concept de **bioraffinerie**

Biomasse



Procédés :  
Fractionnement et/ou réaction  
et/ou réassemblage



Molécule/produit  
/matériau C  
Renouvelable



Propriétés  
fonctionnelles



Marchés

Impacts environnementaux système/ Bilan éco-conception

1 équipe de recherche  
4 thèmes scientifiques

**T1**

**Fractionnement de  
la biomasse**

*P.Y. Pontalier*

**T2**

**Mise en œuvre des  
biopolymères**

*A. Rouilly*

**T3**

**Réactivité chimique  
et conception de  
molécules  
biosourcées**

*P. De Caro et  
R. Valentin*

**T4**

**Evaluation environnementale et Écoconception**

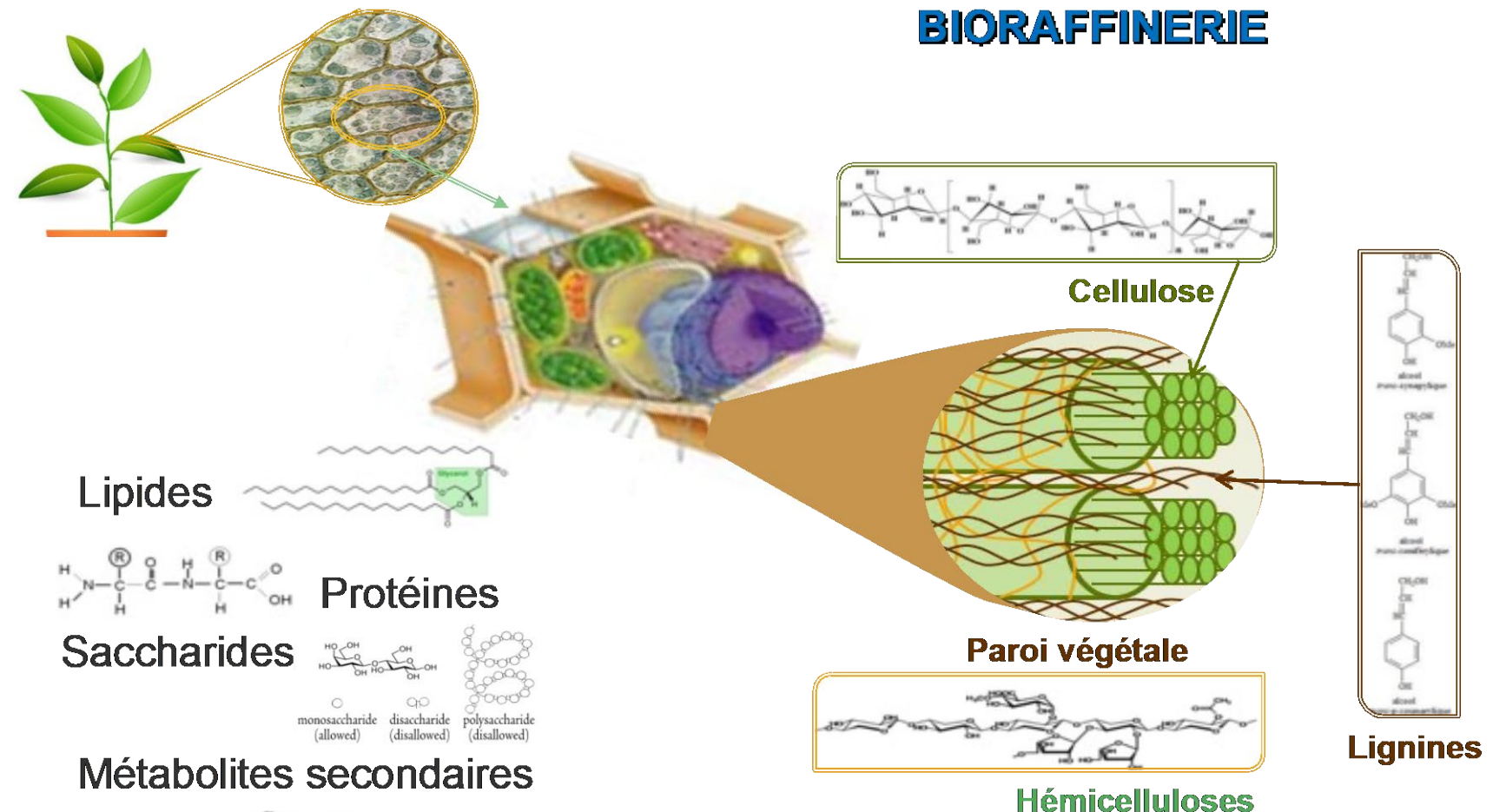
*C. Sablayrolles*

# THÈME SCIENTIFIQUE T1

## Fractionnement de la biomasse

- ◆ Déconstruction de la matière végétale
- ◆ Purification des extraits : chromatographie, membranes

Mots clés : Biomasse, agroraffinage, fractionnement, purification, procédés, chimie verte, extraits, molécules



## THÈME SCIENTIFIQUE T2

### Mise en œuvre de biopolymères – Agromatériaux

- ◆ Procédés de cuisson sous contrainte : extrusion-compoundage, injection-moulage, extrusion, thermo-compression
- ◆ Encapsulation (extrusion bi-vis, atomisation...)
- ◆ Caractérisation physico-chimique (analyse thermique et mécanique, rhéologie, sorption, morphologie, analyse de surface)
- ◆ Assemblage des fibres (avec et sans liant)
- ◆ 1 LabCom avec Authentic Material

*Mots clés : Agro-matériaux, matériaux fonctionnels, cuisson, biomatériaux, isolants, thermo-compression, emballage biodégradable*



*Compression SPS de cuir*



*Composites epoxy/lin pour l'aéronautique*



*Encapsulation par extrusion bi-vis*



*Panneaux de fibres basse densité*

## THÈME SCIENTIFIQUE T3

### ■ Réactivité chimique et conception de molécules biosourcées

#### ◆ Design de bioproduits

- Approche de **formulation inverse** via outil CAMD : briques biosourcées + modèles de propriétés / Design de composés purs ou mélanges (solvants)

#### ◆ Réactivité de molécules biosourcées pour l'obtention de bioproduits

- Chimie verte : dérivés d'huiles végétales (acides gras/glycérol), acides fermentaires...
- Composés **purs** ou systèmes multi-constituants (milieux **bruts** – **couplage** Extraction/Réactions)
- Activation par des **technologies spécifiques** : Ultrasons...

#### ◆ Fonctionnalisation de polymères naturels

- Modification chimique de polymères naturels : dérivés lignocellulosiques et protéines

#### ◆ Développement de **méthodes analytiques**

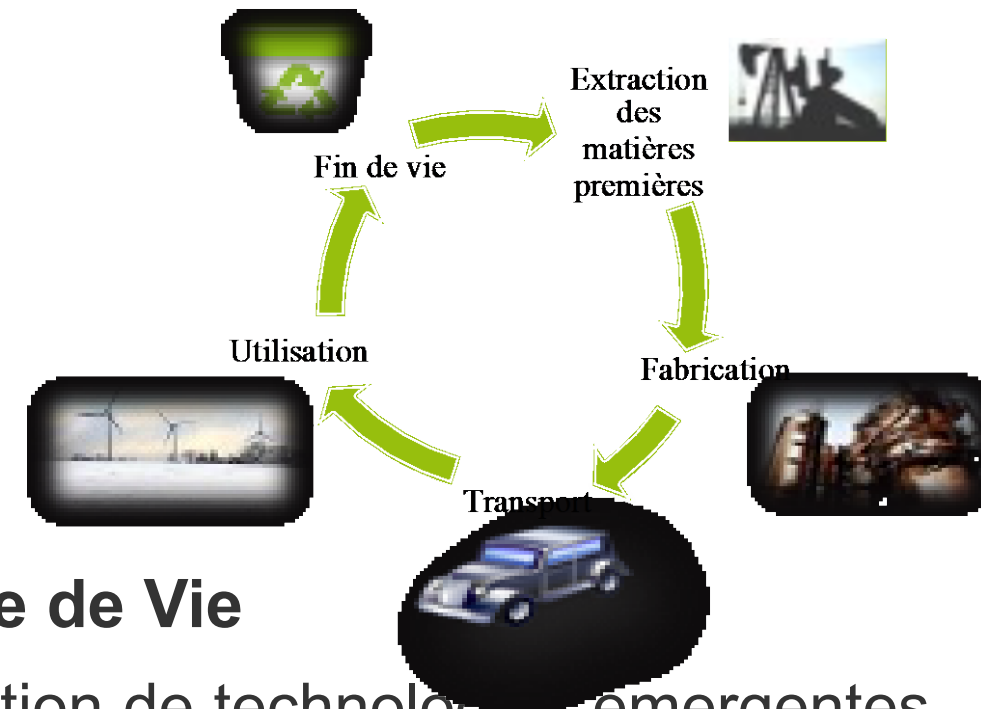
- Méthodes à développer pour l'identification des bioproduits et co-produits synthétisés
- Suivi en ligne : NIR, IR, RAMAN

*Mots clés : Chimie verte, synthèse, biomolécules, bioproduits, procédés, réactivité, lipochimie, caractérisation, génie analytique*

## THEME SCIENTIFIQUE T4

### ■ Evaluation environnementale et Ecoconception

- ◆ Développement et application de méthodologies d'évaluation et d'intégration de l'Environnement en écoconception : ACV
- ◆ Ingénierie inverse : CAMD, modélisation



### ■ Apport méthodologique pour l'Analyse de Cycle de Vie

- ◆ Verrou : Obtention et collecte des données - Évaluation de technologies émergentes - Changement d'échelle
- ◆ Levier : Couplage approches modélisation, simulation, données massives
- ◆ Verrou : Biosourcé - Amont agricole - Sequestration du C - Multifonctionnalité
- ◆ Levier : Typologie d'Analyse de Cycle de Vie attributive, consécutive

# MISSIONS DU CATAR

- Anticiper les problématiques industrielles d'avenir par actions de R&D
- Accompagner les PME/PMI dans leur projet d'**innovation** et de **transfert**
- Stimuler l'émergence et la réalisation de projets innovants

## → Projets R&D&I collaboratifs



### Etudes R&D

- Etudes de faisabilité
- Développements
  - procédés innovants
  - méthodes analytiques



### Etude technico-économique

- Bilan matière
- Bilan énergétique
- Données pour étude ACV
- Données pour étude de marché



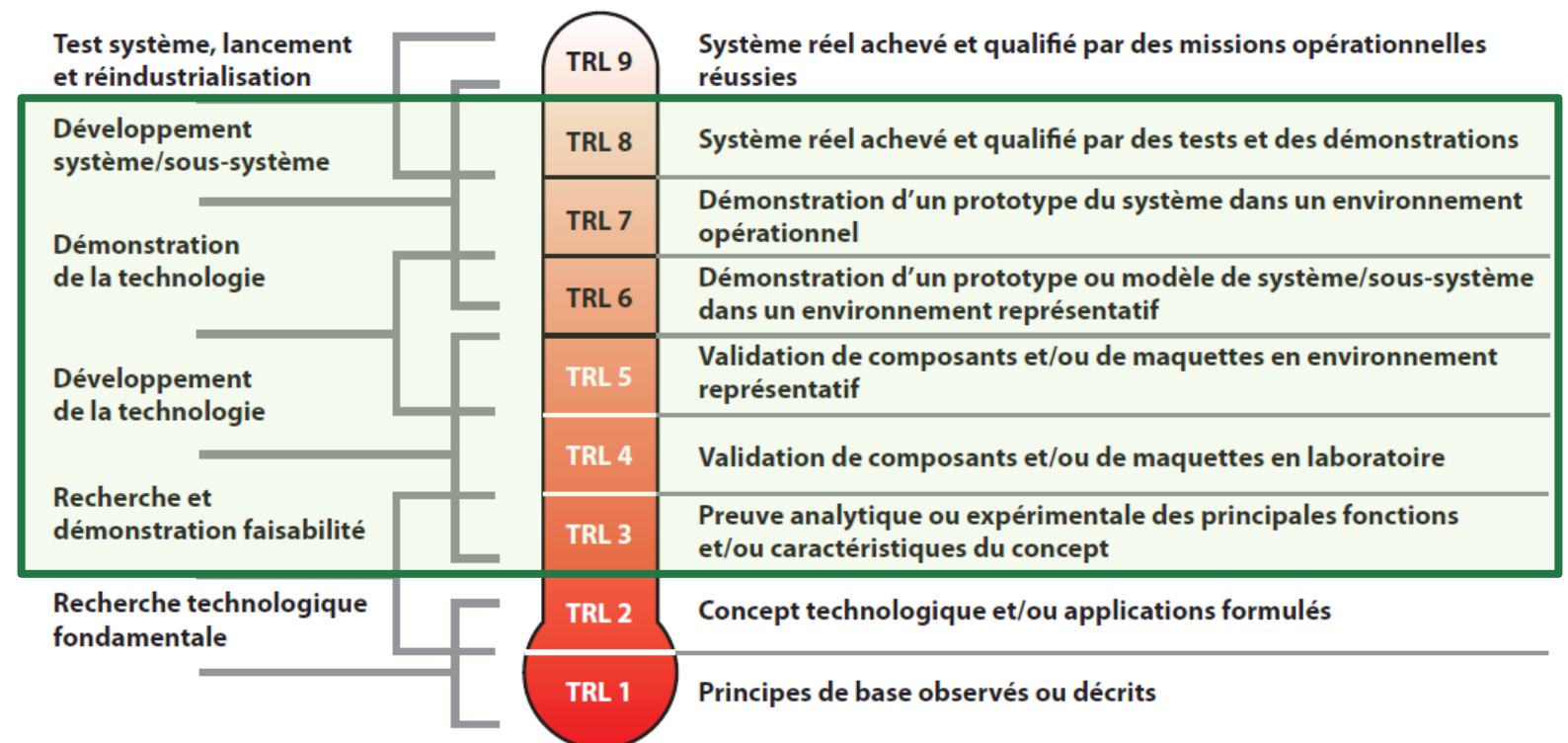
### Veille & Formation

- Actions de ressourcement
- Diffusion technologique
- Conseil technologique



### Etudes pilotes

- Scale-up
- Transfert de technologies
- Pré-production d'agro-produits



# QUELLES MATIÈRES PREMIÈRES ?

Bois



Macro & Micro Algues



Oléagineux



Plantes aromatiques



Plantes à sucres



Produits animaux



Plantes à fibres



Co-produits



# QUELS OUTILS ?

Pré/Post-  
traitement

Lyophilisateur pilote à  
plateaux

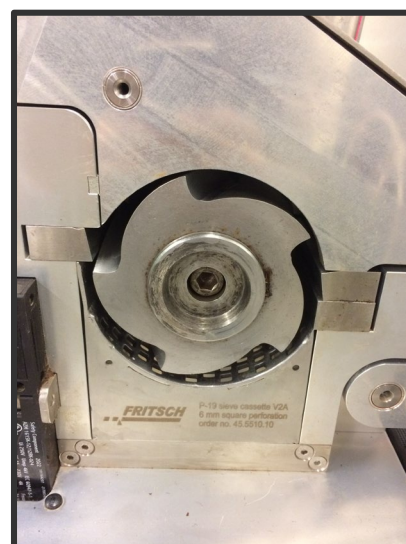


Centrifugeuse

Sécheurs à plateaux



Broyeur à couteaux



+ autres (marteaux, ..)

Déchiqueteur



Atomiseur



# QUELS OUTILS ?

Fractionnement  
Purification

Réacteur ultrasons



Unité pilote  
d'extraction/concentration



Extrudeur mono-vis



Extrudeur bi-vis



Membranes  
ultrafiltration et nanofiltration

Chromatographie



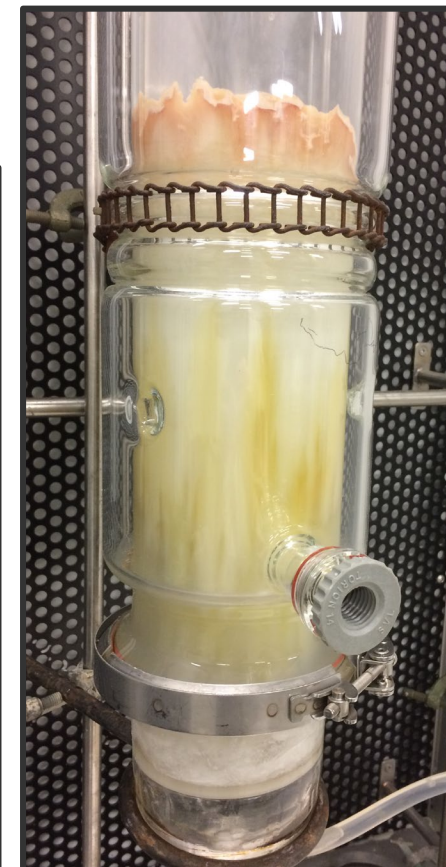
# QUELS OUTILS ?

Réactivité chimique  
Lipochimie

Unités  
d'extraction/concentration/purification



Réacteurs



Réacteur ultrasons



# QUELS OUTILS ?

## Mise en forme

**Presse  
à injecter (160 T)**



**Presse à granuler**



**Thermopresse  
(400T)**



**Extrudeur bi-vis**



# QUELS OUTILS ?

## Caractérisation

### GENIE ANALYTIQUE

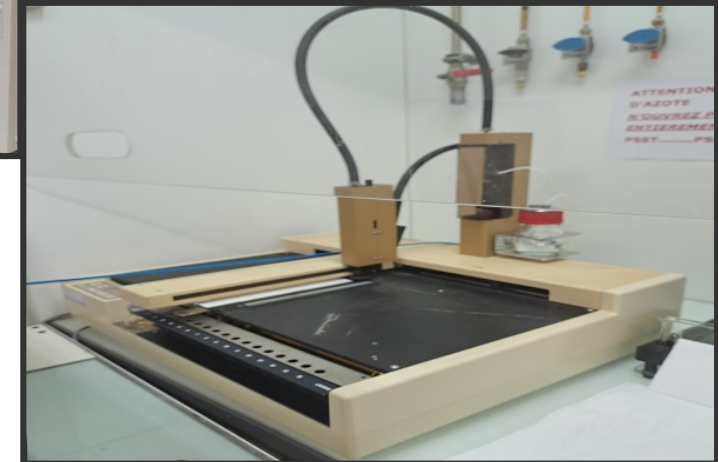


**Propriétés physiques,  
thermiques, mécaniques**  
(traction, DSC, absorption eau, IR, ...)

### Vieillessement

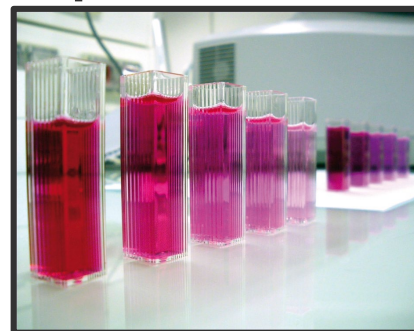


### Chromatographie



GC  
HPLC  
SEC  
HPIC  
HPTLC

### Spectrométrie



### Analyse sensorielle



### Analyse gravimétrique



# Thématique COV

Étude des émissions de COV de panneaux de bois (thèse Elise Bertheau)

## Echantillonnage des COV



Poudre dans coupelle en aluminium  
Panneaux de bois sans liant



**Adsorbant**  
cartouche Tenax TA®  
→ 20-30 min  
→ COV (C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub>)



**Microchambres**  
(ex : 23 °C, 50 % HR)

## Analyse des COV



Thermodésorption GC-FID/MS

- Annotation  
(base de données NIST + indice de rétention)
- Quantification  
(en équivalent toluène)

# Thématique Arôme et Métrologie Sensorielle

## Principe

- Analyse Olfactométrique (détecteur ODP) + **couplage** à l'analyse CPG-FID et/ou CPG-SM
- Experts ou panel sensoriel
- Echantillonnage HS statique/dynamique-SPME-StirBar
- Bouche artificielle ( Brevet Wageningen)

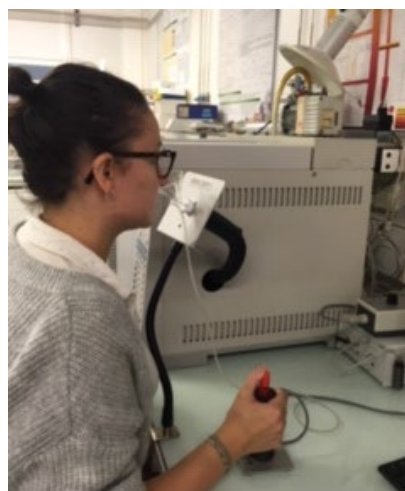
## Objectifs

- Repérage **molécule/odeur parasite** ; **molécule/activité odorante**
- Authentification chimique
- Profil aromatique d'un extrait : **aromagramme**
- Mesure **seuils** de perception/reconnaissance des odeurs

Bi-postes simultanés



Monoposte

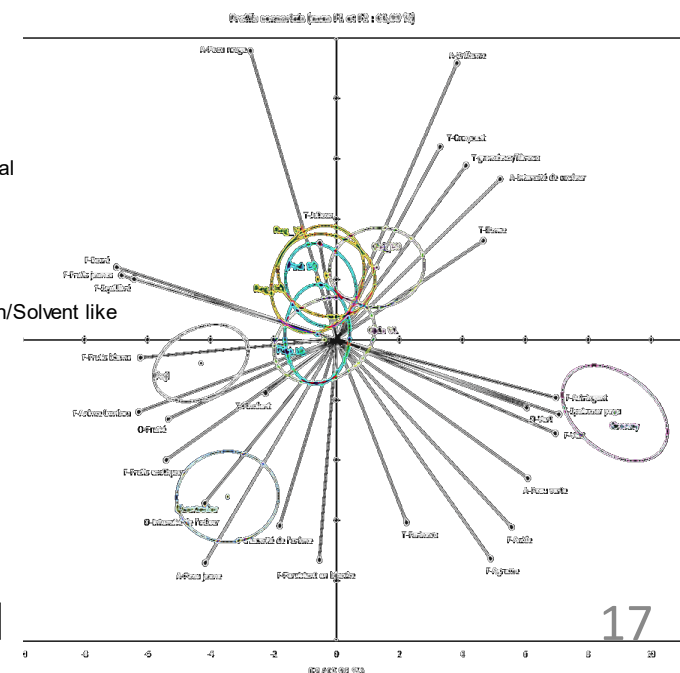
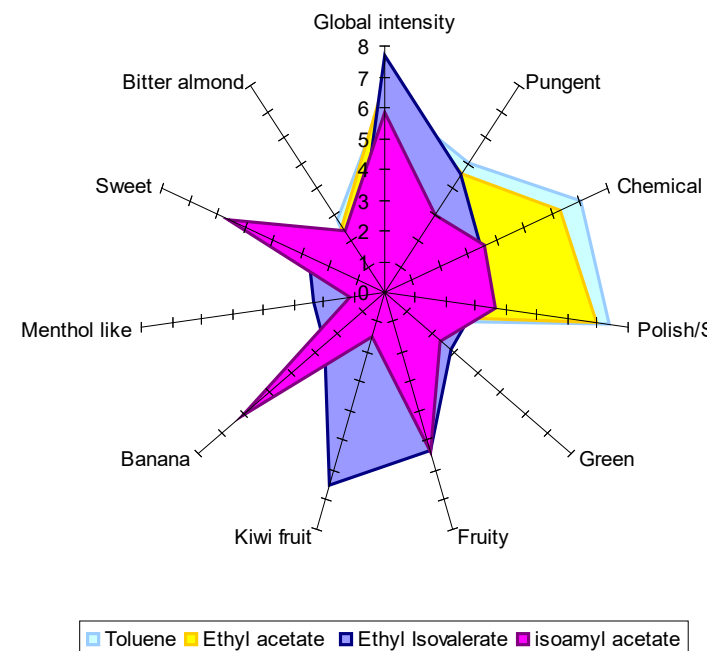
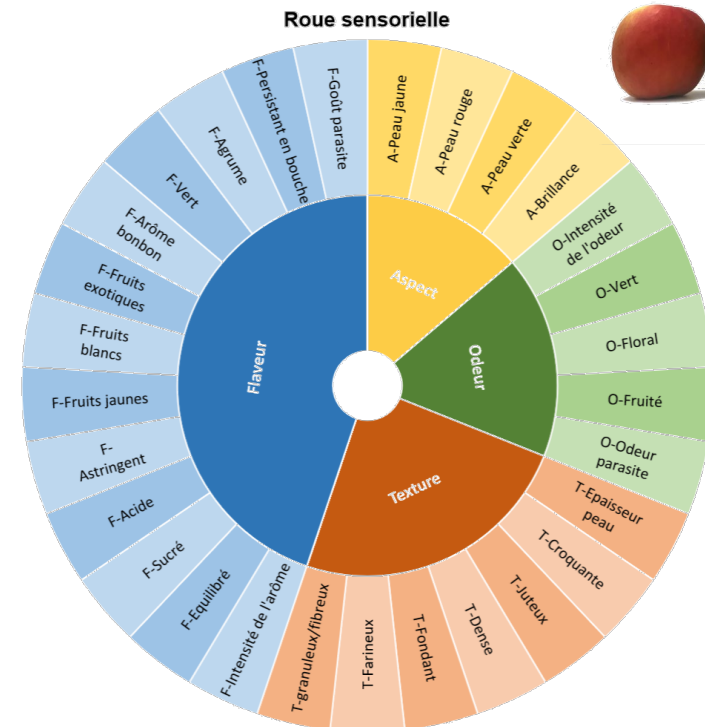
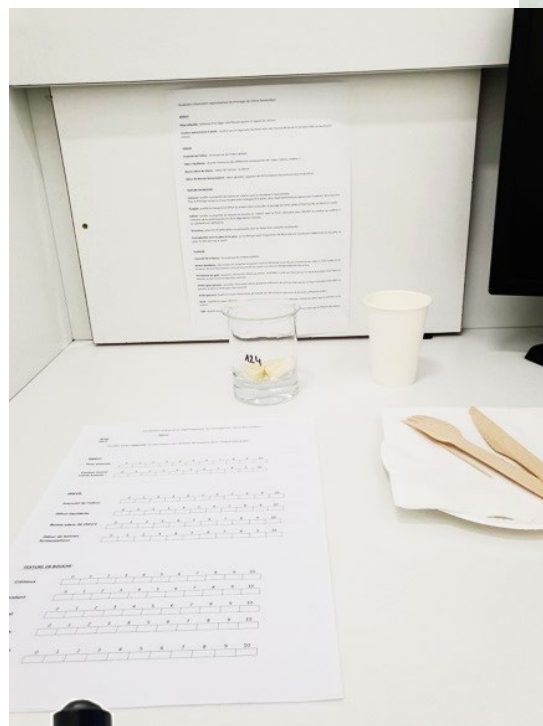
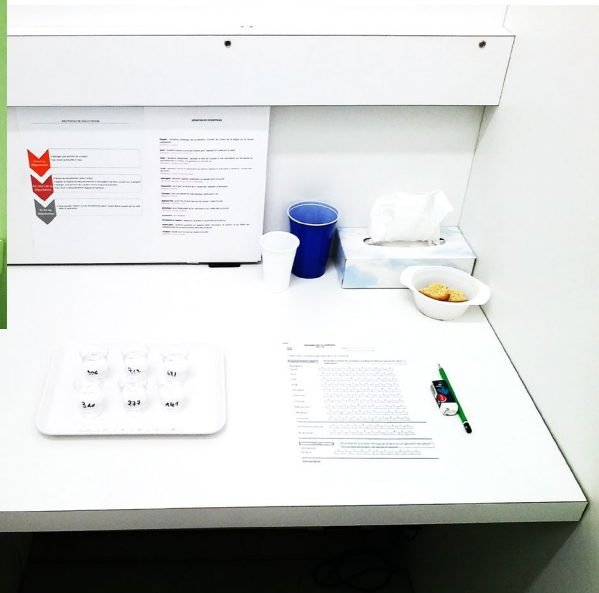


# Thématique Arôme et Métrologie Sensorielle

Panel interne

Salle de préparation, focus groupe, 4 boxes individuels

Analyses discriminantes/Analyses Quantitatives Descriptives



# **PLATEFORME CRITEX-EQUIPEX DU LCA :** **PARC INSTRUMENTAL POUR LA CARACTÉRISATION CHIMIQUE** **DE LA MATIÈRE ET L'ÉTUDE D'INTERACTIONS** **(MILIEU/CAPTEURS CHIMIQUES)**

## **HISTORIQUE**

### **Développement de technologies**

**Systèmes intégrant des capteurs chimiques  
en phase gaz**

**Capteurs chimiques  
en phase liquide  
(optique, électrochimique et  
microbalance à quartz)**

**1990**

Thèse de  
T. Talou

**1998**

Thèse de  
B. Dubreuil

**2005**

Thèse de  
A. Nake  
Polo

**2007**

Thèse de  
P. Galarneau-  
Miconé

**2008**

**IQFUEL**

**2009**

**MAISOE**

**2012**

**CRITEX-  
Equipex**

**2014**

**MIACTIS**

**2017**

Thèse de  
H. M. Do

**2021**

**DIAGNOSE**

## Plateforme CRITEX-EQUIPEX

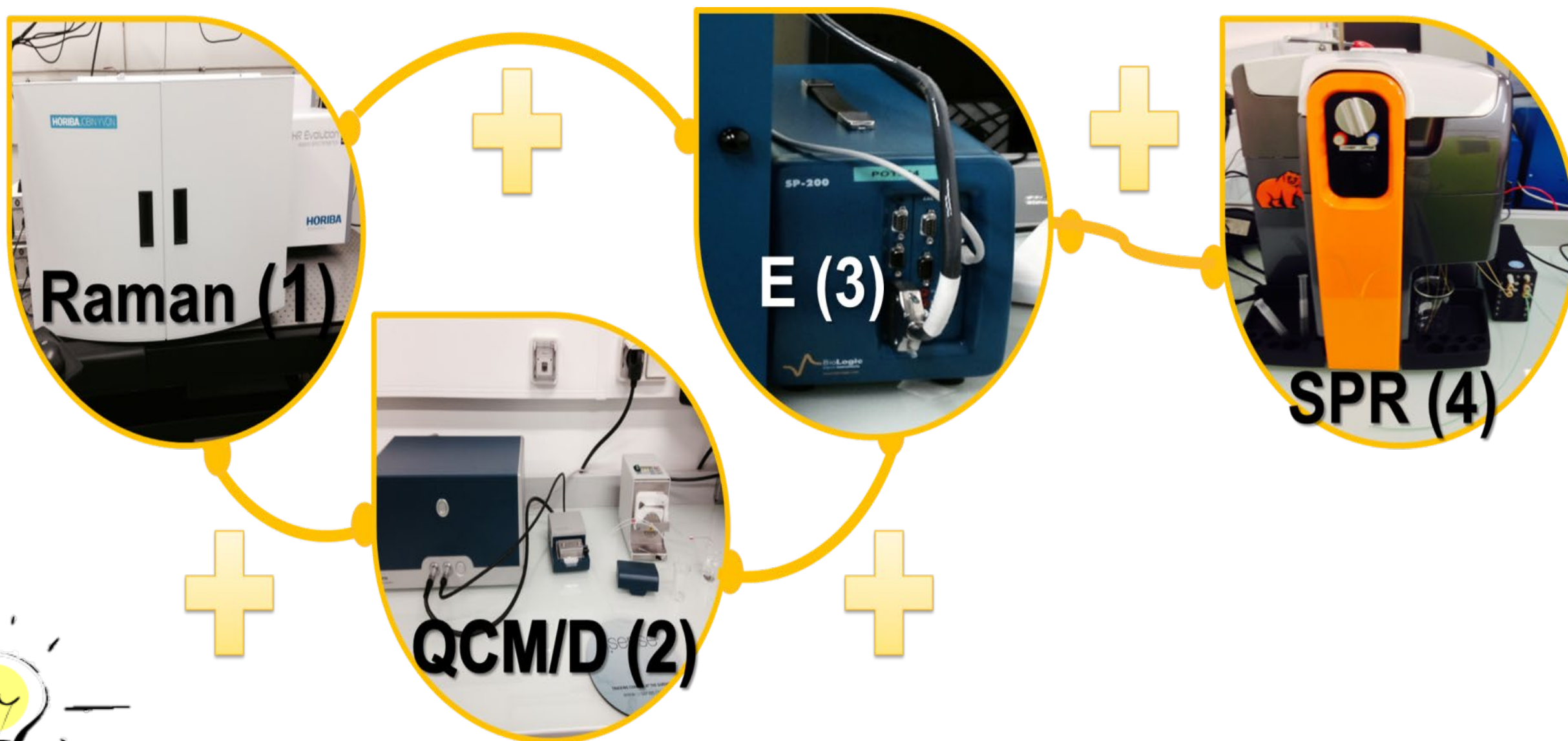
### Salle dédiée



- **Microspectroscopie Raman** (*LabRAM HR evolution, HORIBA Ltd*)
- **Microbalance à cristal de quartz avec mesure de dissipation (QCM/D)** (*Q-Sense Explorer, Biolin Scientific Ltd*)
- **Potentiostat à bas-courant avec option impédance (E)** (*Biologic scientific*)
- **Système à résonance de plasmon de surface (SPR)** (*Bionavis*)

# Plateforme CRITEX-EQUIPEX

## Couplage de méthodes



Caractérisation *in-situ* et en temps réel des cinétiques d'interactions de surface (couche sensible – composé cible ; couche sensible - substrat), détection multimodale

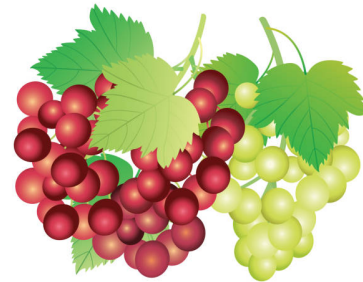
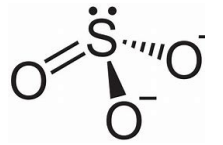
## Distillerie

Valorisation des tartrates  
Valorisation des co-produits  
de distillerie



## VINOulfite

Recherche d'extraits actifs  
pour substituer le SO<sub>2</sub> en  
viniculture



## Vin



## CLE CASSIS

Suivi olfactométrique  
d'arômes caractéristiques  
du vin

## NatSubMidWine

Suivi de molécules d'intérêt  
dans des cépages occitans



## B2V

Bioraffinerie de bois de vigne  
Substitut aux traitements  
phytosanitaires

## Raisin

## Vigne

## Co- produits

## Mondin

Valorisation des marcs de  
raisin en matériaux pour  
l'industrie du luxe

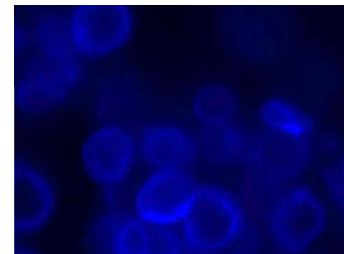


FRACTIONNEMENT

MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE

ANALYSE SENSORIELLE

# Filière produits de la mer Domaine Economie Bleue



**anr®**

**SARGOOD**

Valorisation des Sargasses



**Colorinat**

Production de colorants à partir de micro-algues



**Landfeed**

Production de fertilisants biosourcés issus de co-produits animaux



**Sea2Land**

Production de fertilisants biosourcés issus des déchets de la pêche



**VPM**

Valorisation des Petites Moules (arôme alimentaire, matériaux)



**ADEME**

Identification des voies de valorisation des coquilles d'huîtres



**Colorants alimentaires**

**Macro & Micro-algues**

**Co-produits (mytiliculture, pêche, ...)**

**Coquilles huîtres**

**FRACTIONNEMENT FORMULATION**  
**CHIMIE MATÉRIAUX**

## Projet CYCLALG (2016-2019)



**BUDGET : 1 422 000 €**



- Proposer un système basé sur l'**Economie Circulaire**, où les déchets générés sont utilisés comme nutriments dans le même processus de culture
- Diversifier les produits** à valeur ajoutée obtenus dans les secteurs des industries chimique, énergétique, cosmétique, agricole et alimentaire.
- Créer une **Carte Dynamique** afin d'identifier les ressources, les compétences et les activités afin de stimuler la symbiose industrielle par la coopération transfrontalière et la complémentarité des activités économiques.



## Biocarburants

### ■ Biocarburant Première génération

- Amidon blé, canne à sucre, colza, tournesol
- Concurrence avec l'alimentation humaine

### ■ Biocarburant Second génération

- Ressources lignocellulosiques

### ■ Biocarburant Troisième génération

- Microalgues ?? Scale-up ?



## Microalgues

### ■ Problèmes des cultures autotrophes à grande échelle

(faible teneur en lipides)

### ■ Faible concentration de biomasse

### ■ Problèmes d'extraction par solvant

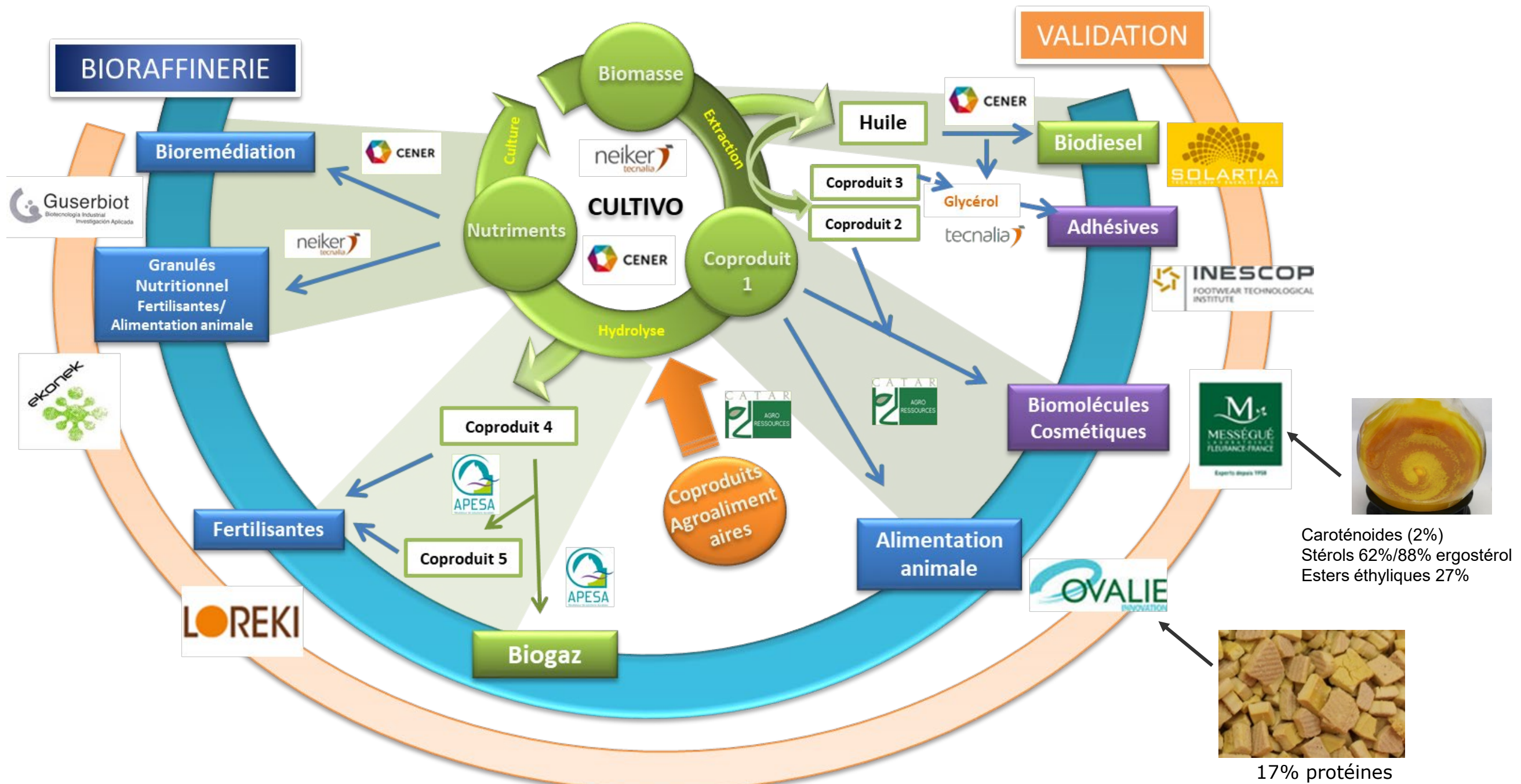
### Projet collaboratif avec le même consortium

- Bioraffinage des cultures de microalgues autotrophes
- Mise en place des méthodes de caractérisation de composés à haute valeur ajoutée
- Vitesse de production et rendements lipidiques élevés chez certaines variétés à l'échelle laboratoire
- La qualité du biodiesel obtenu est liée à la quantité de lipides dans la microalgue (>30% sur MS)

***Construire un bioraffinage des microalgues en cultures hétérotrophes pour améliorer la viabilité économique des biocarburants***

# Schéma de fractionnement

Technologies innovantes pour développer une bioraffinerie de microalgues



**CYCLALG** : Un réseau de 6 centres R&D pour développer une bio raffinerie autour des microalgues

# Merci de votre attention



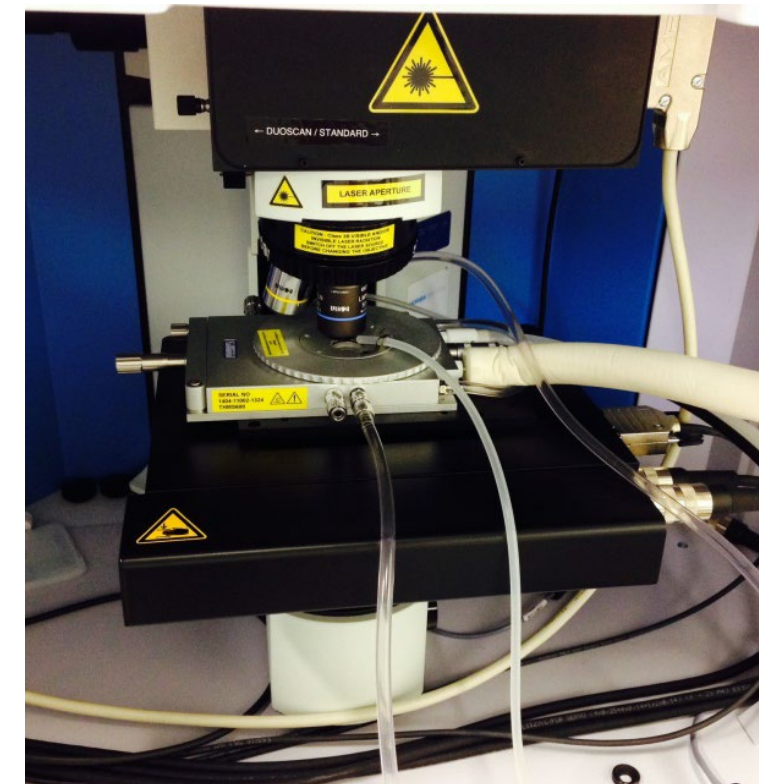
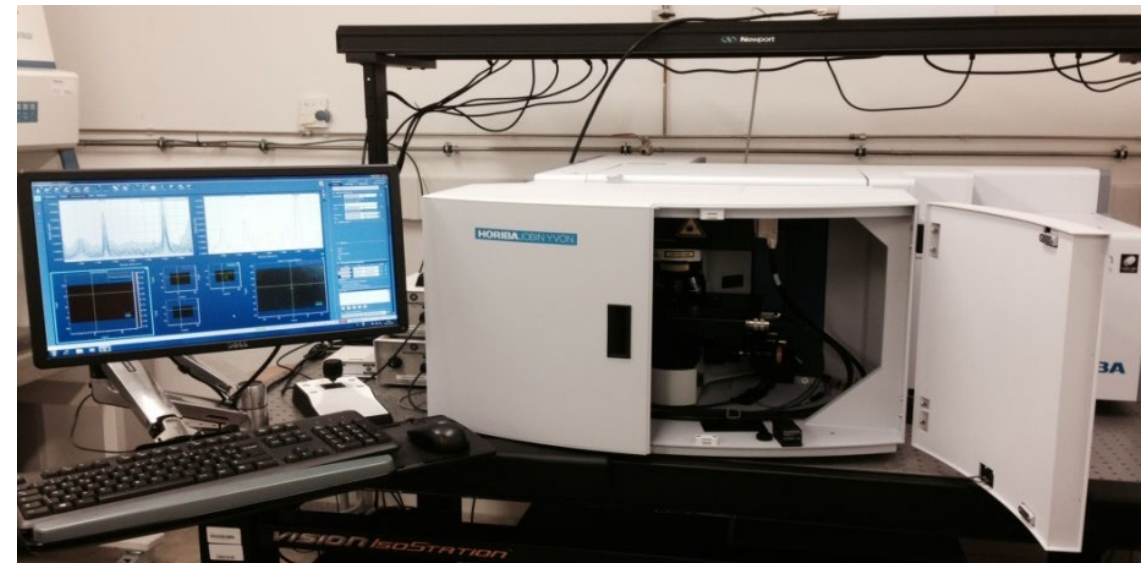
# Microscope Raman (*LabRAM HR evolution, HORIBA Ltd*)

## Principe

- Basé sur le phénomène des vibrations des liaisons entre les atomes en réponse à une excitation lumineuse
- Diffusion inélastique de lumière par les molécules

## Caractéristiques

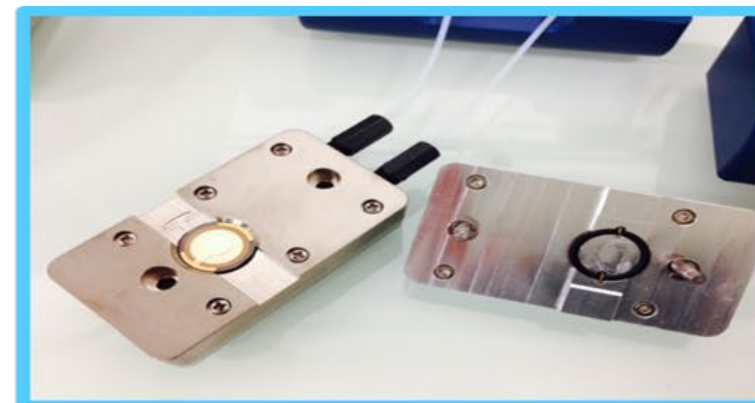
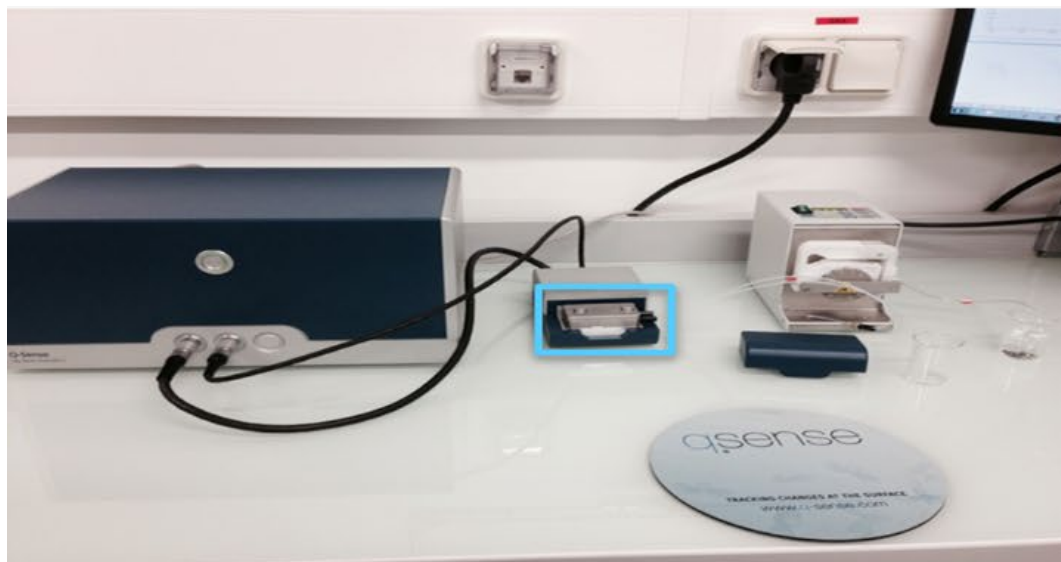
- 2 Lasers : 532 et 785 nm
- 5 objectifs : (x10, x50LWD, x60W, x100, X100-Oil)
- 4 réseaux (résolution) : 1800, 1200, 300 tr/mm
- Platine xyz
- Cellule à température contrôlée (-160 à 600°C)
- Cellule à humidité contrôlée
- Sonde à fibre optique
- Support de cuve en quartz
- Cellule électrochimique
- Analyse de particules



# Microbalance à cristal de quartz avec mesure de dissipation (QCM/D) *Q-Sense Explorer, Biolin Scientific Ltd*

## Principe de la Microbalance à Quartz à Dissipation (QCM-D)

1. **Oscillation du Cristal de Quartz** soumis à un champ électrique alternatif
2. **Fréquence de Résonance** dépendante de la masse et des propriétés mécaniques du cristal et de toute substance attachée à sa surface.
3. **Adsorption et Variation de Masse** : l'adsorption de molécules se liant ou se déposant modifie la masse du cristal et induit un changement de fréquence proportionnel.
4. **Mesure de la Dissipation (D)** par observation de la décroissance de l'amplitude de l'oscillation, elle est liée à la viscoélasticité de la couche adsorbée.



Cristal de quartz piézoélectrique  
(diamètre de 14 mm)



Cellule  
électrochimique

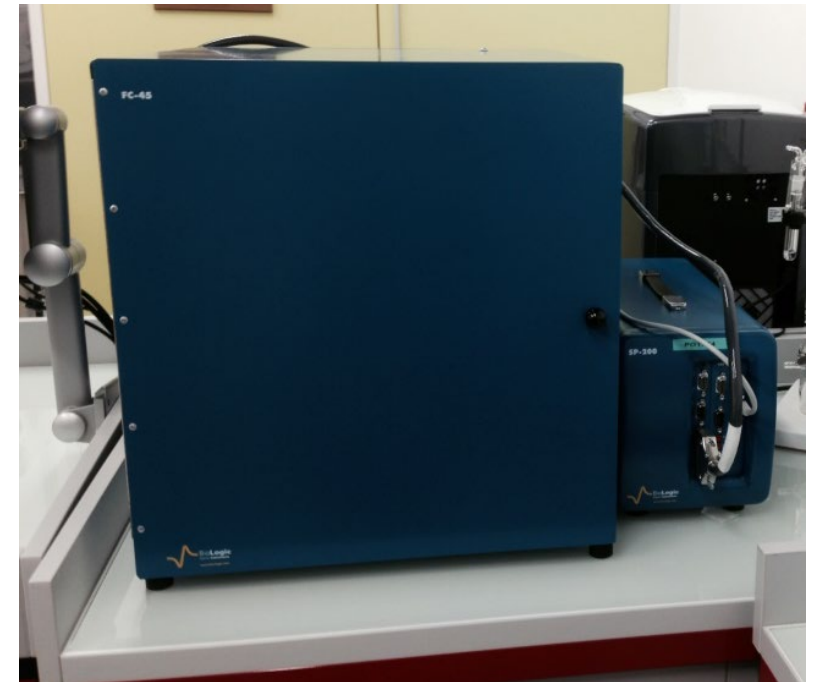
# Potentiostat à bas-courant avec option impédance (*SP-200, Bio-Logic Science Instruments*)

## ■ Principe

- Etude des phénomènes électrochimiques.
- Dépôt électrochimiques pour la fonctionnalisation d'électrodes

## ■ Caractéristiques

- Tension Contrôle :  $\pm 10$  V
- Gammes de courant : 500 mA à 1  $\mu$ A (10 nA avec gain)
- Résolution de courant 760 fA
- Faible courant : 6 gammes de 100 nA à 1 pA avec une résolution de 76 aA



# Système à résonance de plasmon de surface (SPR) ) (MP-SPR Navi™ 200 OTSO, BioNavis Ltd)

- Détection de modifications de l'indice de réfraction à la surface d'un capteur métallique, généralement une fine couche d'or, en réponse à l'adsorption ou la liaison de molécules.
- 2 mesures de longueur d'onde indépendantes permettant de détecter les changements d'épaisseur et d'indice de réfraction ou de conformation
- Large gamme d'angle de mesure 40°-78° permettant la mesure de petite molécules à des macromolécules.
- Cellule électrochimique disponible

