



Conférence organisée par l'Amicale des anciens du Cirad
(ADAC)

**PRODUIRE DU CAOUTCHOUC NATUREL
EN EUROPE ?
RÊVE DE CHERCHEUR OU RÉALITÉ EN 2020**

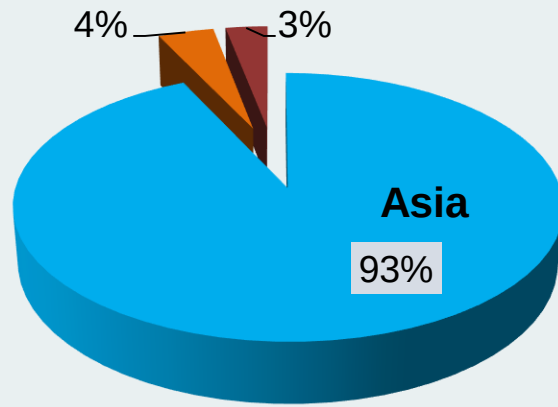
S.PALU & D. PIOCH, UR BIOWOOEB

PLAN DE LA PRESENTATION

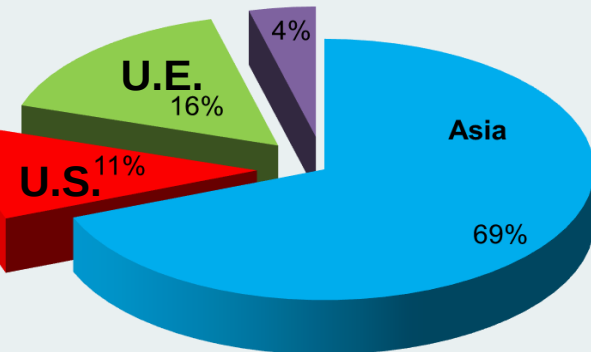
- 1. DVD VISITE DU CHAMP DE GUAYULE DE LANSARGUES,**
- 2. EVOLUTION DE LA DEMANDE EN CN,**
- 3. POURQUOI CHERCHER DES SOURCES ALTERNATIVES DE CN,**
- 4. GUAYULE & TARAXACUM , SOURCES POTENTIELLES DE CN,**
- 5. PRODUCTION & DEVELOPPEMENT DE FILIERES,**
- 6. APPROCHE BIORAFFINERIE DU GUAYULE.**



PRODUCTION MONDIALE DE CN



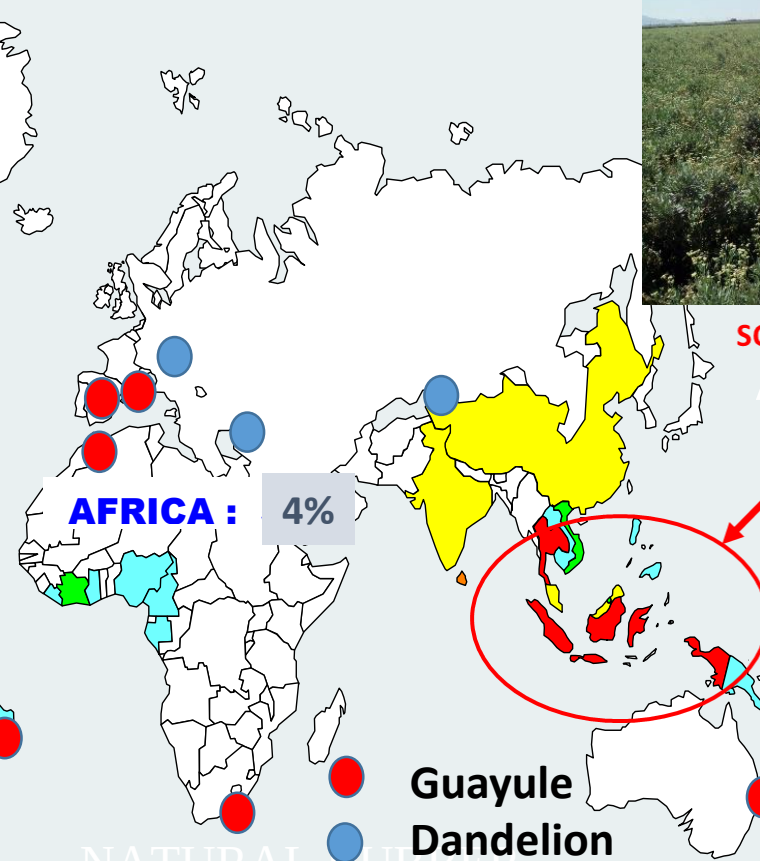
Pays producteurs CN



Pays utilisateurs CN



LATIN
SOUTH AMERICA
3%



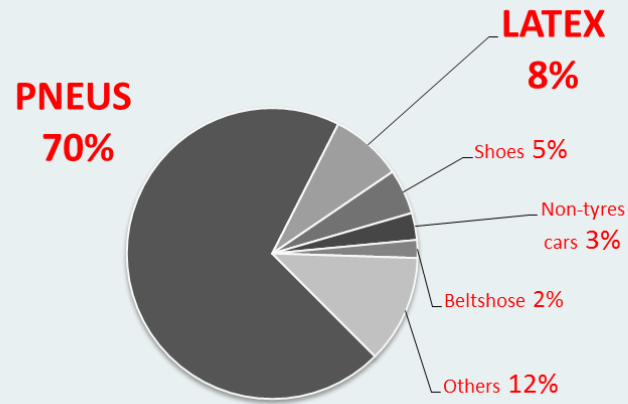
SOUTH EAST- ASIA
ASIA : 93%
93%

- > 1 million t
- > 500 000 t
- > 100 000 t
- < 100 000 t

NATURAL RUBBER
COUNTRIES



Evolution demande en CN



➤ EUROPE

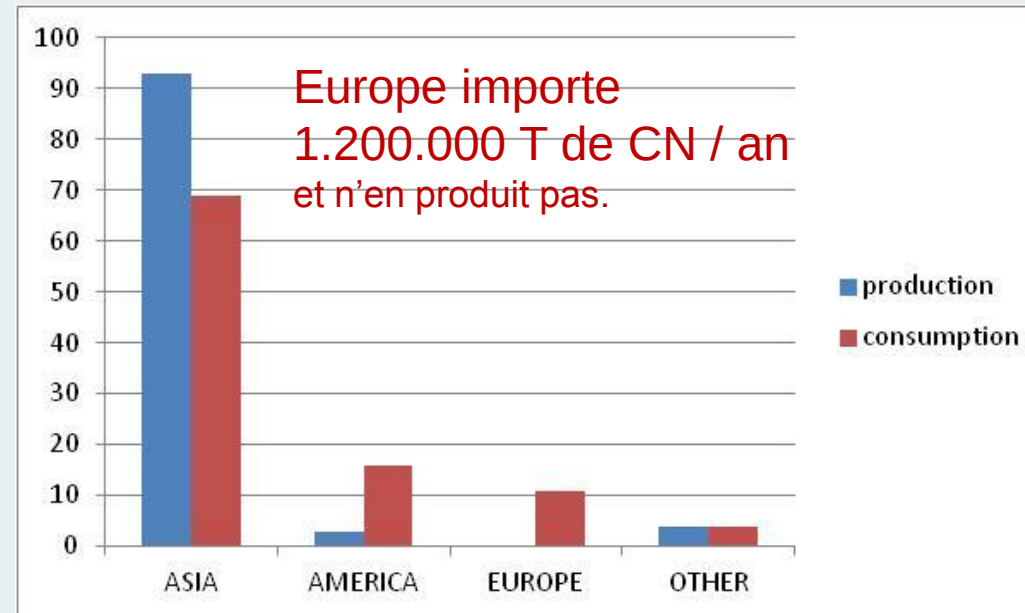
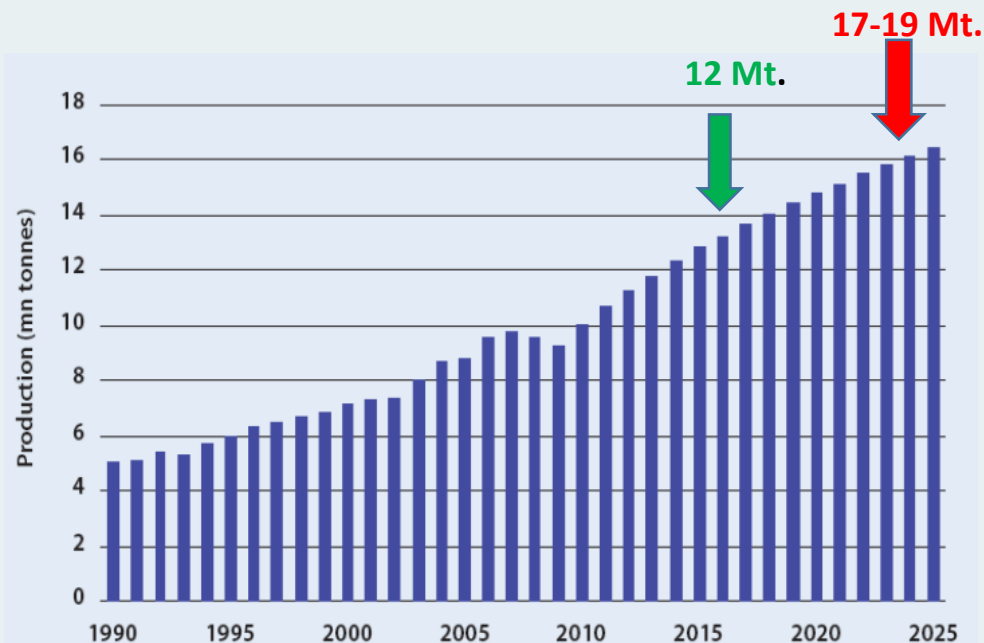
400 Millions hab.
500 véhicules/1000 hab.

➤ ASIE

2.9 Milliards hab.
40 véhicules/1000 hab.

➤ Croissance de la demande/ an

-Pneumatiques 5,3%
-Gants 3,5 %/



CN labellisé par EU matériau critique (EUNARS-G/EIP)

BESOINS POUR DES SOURCES ALTERNATIVES CN

- La demande en CN augmente en Chine, Inde et pays producteurs,
- Le changement climatique met en danger les régions productrices de CN (inondation, maladies, sécheresse),
- La consommation de CN augmente (17-19Mt. en 2025). Le CN est classé matière première critique pour l'Europe,
- Compétition entre plantations palmier à huile et Hévée ,
- La récolte du latex d'Hévée est manuelle, difficilement mécanisable, peu attirante pour les nouvelles générations, des prix payés aux petits fermiers bas, intérêt pour des cultures plus rémunératrices que l'Hévée,
- Prix variable (US\$ 6,50/kg. Fev.2011 mais US\$ 1,70/kg. Fev.2018). Impact du prix du pétrole sur le CN,
- Politique de l'ITRC (modèle OPEP) pour limiter les exportations de CN,
- Risque de propagation de maladies , notamment *Microcyclus Ulei*. Quand ? Comment ? Epée de Damocles
- Les pneumatiquiers cherchent à utiliser plus de bio matériaux renouvelables
- Opportunité pour les agriculteurs aux USA et en Europe pour de nouvelles cultures alternatives (logistique et analyse de cycle de vie favorable).

SOURCES COMMERCIALES DE CN

	HEVEA	GUAYULE	KZ DANDELION / TKS
Climat	Tropical	Semi aride,Méditerranéan	Continental
Localisation	S. E. Asia (93%)	USA, Europe, Australie, Mexique,Afr. du Sud	USA, Canada, Europe
Culture en compétition	Huile de palme	Aucune	Mais, betteraves, céréales, etc.
Niveau de production	12 Millions t.	< 10 t.	< 5 t.
Récolte	Manuelle, forte main d'oeuvre	Mecanique	Mécanique 2D aussi culture 3D
Rendement kg/ha/an	800-2500	CN 500-1000 Résines 1000- 1200	1500-1800
Cycle de culture	Mise en saignée entre 6 et 10 ans pour 30-40 ans	Récolte après 2 ans et tous les ans ou 2 ans en fonction	Récolte après 1 an en 2D
Acteurs	Société de plantations	Bridgestone, CooperTire Pirelli, Apollo, Nokian T.	Continental, Pirelli, Sumitomo, Linglong



HISTORIQUE DU DEVELOPPEMENT DU GUAYULE

- 1906-1912: 55.000 t GR < 1000 t. hevea plantations,
- **Emergency Rubber Project (WWII)**: 8,000 ha aux USA, arrêt fin 2eme guerre et accès aux plantations d'Hévéa en Asie. Développement du CS
- 1970-1980s: Crise pétrole. Projet et usine **Saltillo**, Mexique. Firestone à **Sacaton** USA. IRCA/CIRAD, Maroc & Afr.Ouest (JB Serier) et Brésil (T.Chapuset),
- 2000s, **YULEX**: latex de Guayule hypoallergenique (**K.Cornish**)
- 2008, **EU-PEARLS**: Guayule, France (Montpellier)
-
- 2012-2015: **Bridgestone, Yulex, Cooper Tire**,
- 2016-2021: **Bridgestone/Versalis, Yulex** arrêt usine, **Nokian Tyre** (Espagne), France 4 projets (FEADER-LR, GuayulSim, Figuealex, Agroguayule)



AGRONOMIE GUAYULE



- Conditions de culture du guayule comparable à la lavande
- Production t/ha/an récolte: variétés USDA (1-1.2 t), 50-100 cm hauteur, 3-5 kg/plant
- Culture pérenne, cycle 10-12 ans, première récolte après 2 ans, puis 1 ou 2 ans ?,
- Climat semi-aride, T°min. -12°C. précipitations 380-640mm, adapté au climat européen
- Plants pépinière ou semis direct, avec ou sans irrigation mais irrigation au départ densité 30.000 à 50,000 plants/ha, mécanisation plantation et récolte,
- Teneur en CN de 6–12% (en p.s. biomasse), 81% dans les branches, 18% dans les racines.
Idem pour teneur en résines, de 20-40 t. biomasse sèche/ha,

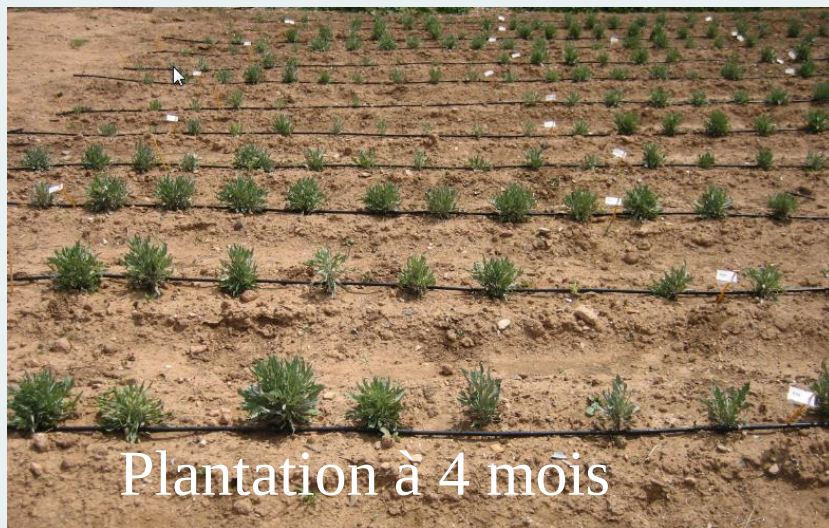


Pépinière



Transplantation mécanique

ETAPES DE LA CULTURE DU GUAYULE



Plantation à 4 mois

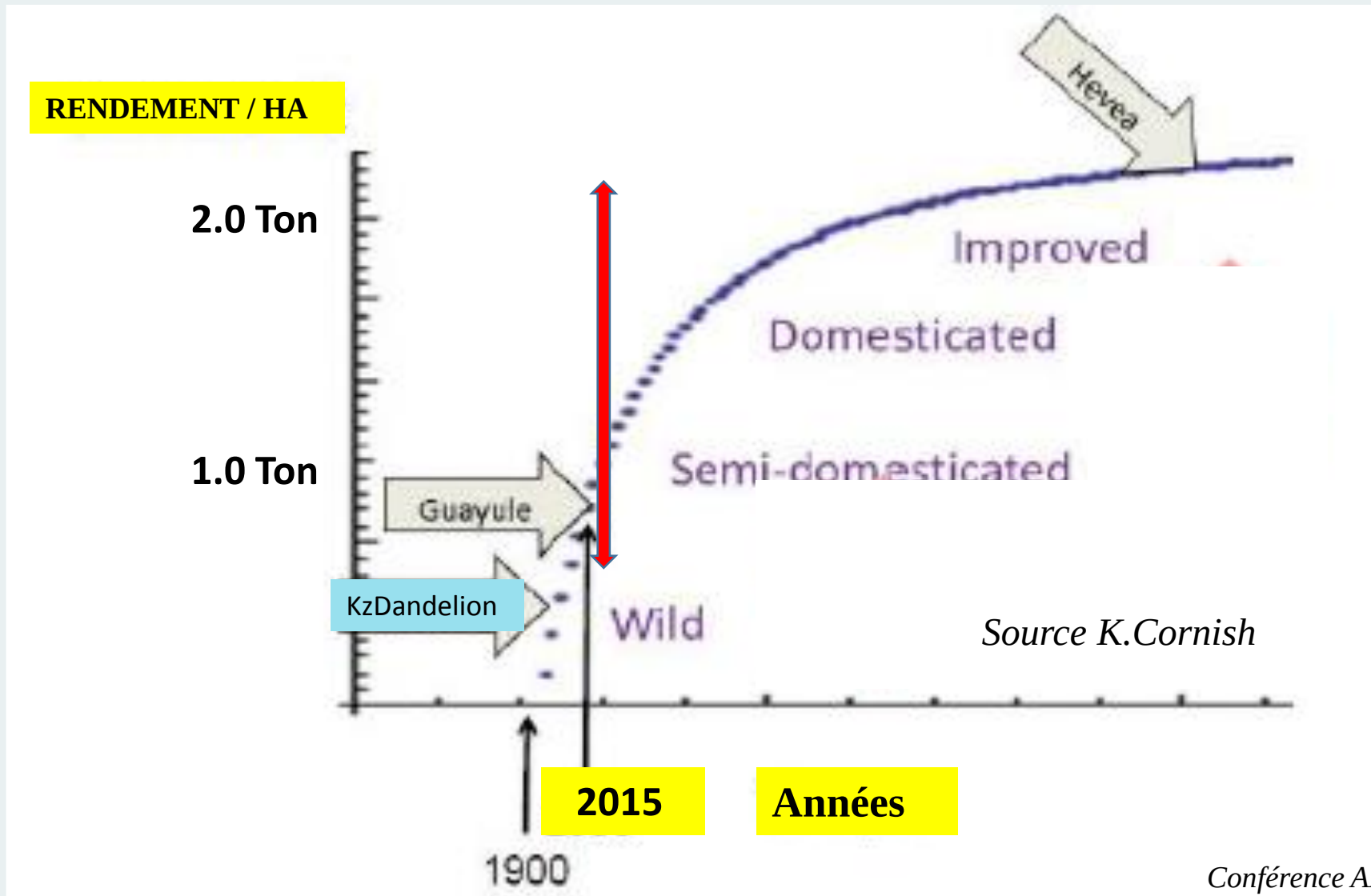


Plantation à 2 ans



Récolte Machine Lavande

CHALLENGE AMELIORATION GENETIQUE POUR LES SOURCES ALTERNATIVES DE CN



Source K.Cornish, AAIC 2018



3 D Dandelion project – EU
CTTM (INRA)



Getting PR from Apollo bicycle tires and Keygene TK/TO Hybrid.
Still behind on agronomics; Economics require

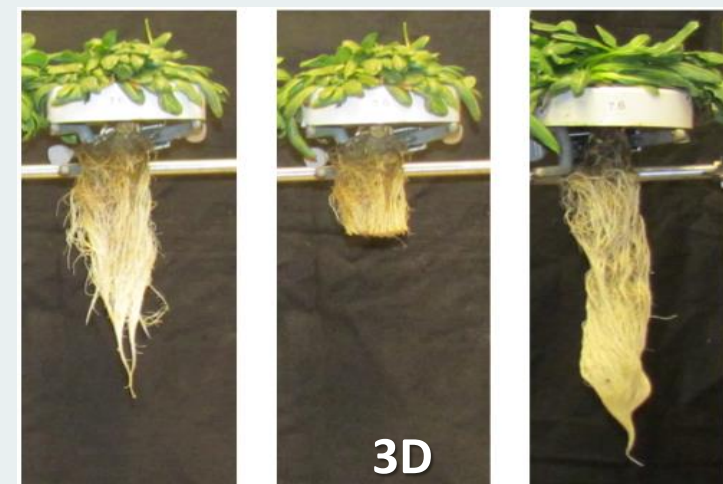


Direct Seeded



Transplanted

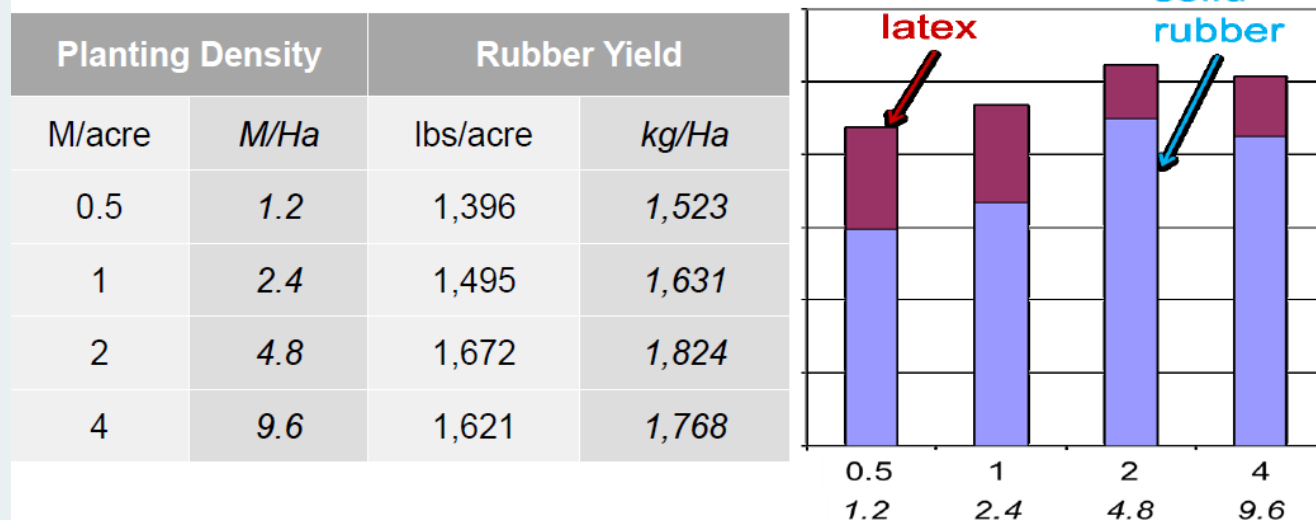
Source K.Cornish, AAIC 2018



3D

Autumn Rubber Yield

1 month as transplants and 5 months in planting boxes



18 Week Growth



37 cm rosette
40 cm root length

Root Weights
310 g fresh weight
30 g dry weight

CN Pissenlit KZ

Source K.Cornish, AAIC 2018

- Identique à CN Hévée
- Prototype de pneus
- Co-produits (Inuline)

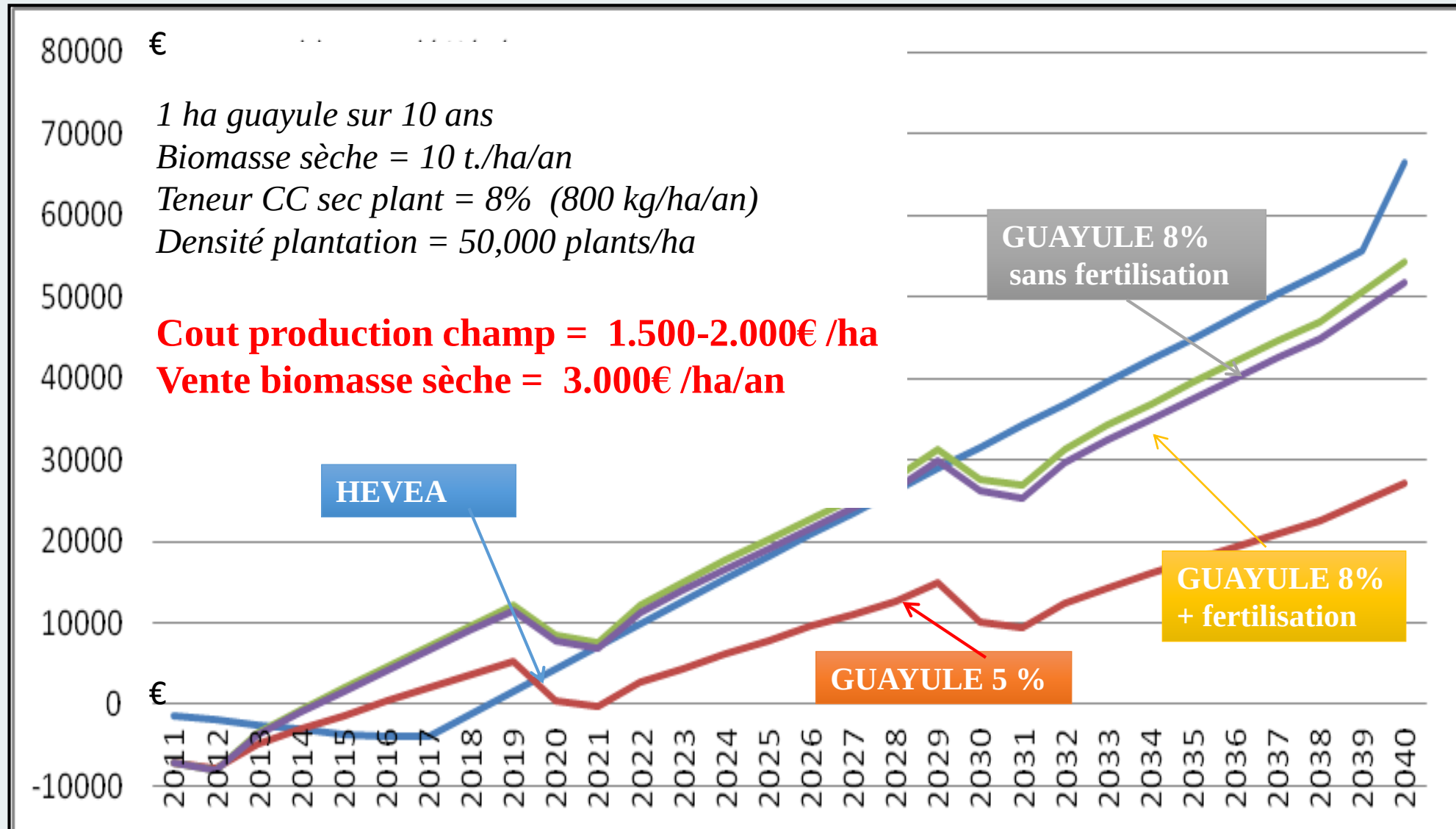
Guayule

- Propriétés exceptionnelles
- Prototype de pneus, chimie des résines
- Latex non-allergisant
- Co-produits d'hydrocarbure



Comparaison économique culture hevea et guayule

Source : Nisrin SFEIR (IAMM/CIRAD 2011-2012, publié dans Industrial Crops and products





Conférence organisée par l'Amicale des anciens du Cirad
(ADAC)

CONCEPT DE LA BIORAFFINERIE APPLIQUE AU GUAYULE

Daniel PIOCH, Serge PALU

La bioraffinerie multiproduits

Complexité chimique et structurale du vegetal

Application au guayule, défis et démarche scientifique

Connaissance de la biomasse : composition chimique "en 3D"

Procédé d'extraction en cours de mise au point

Why the multiple-product bioraffinery ?

Current way for using biomass :

1 Crop -> 1 Product =
+
co-products



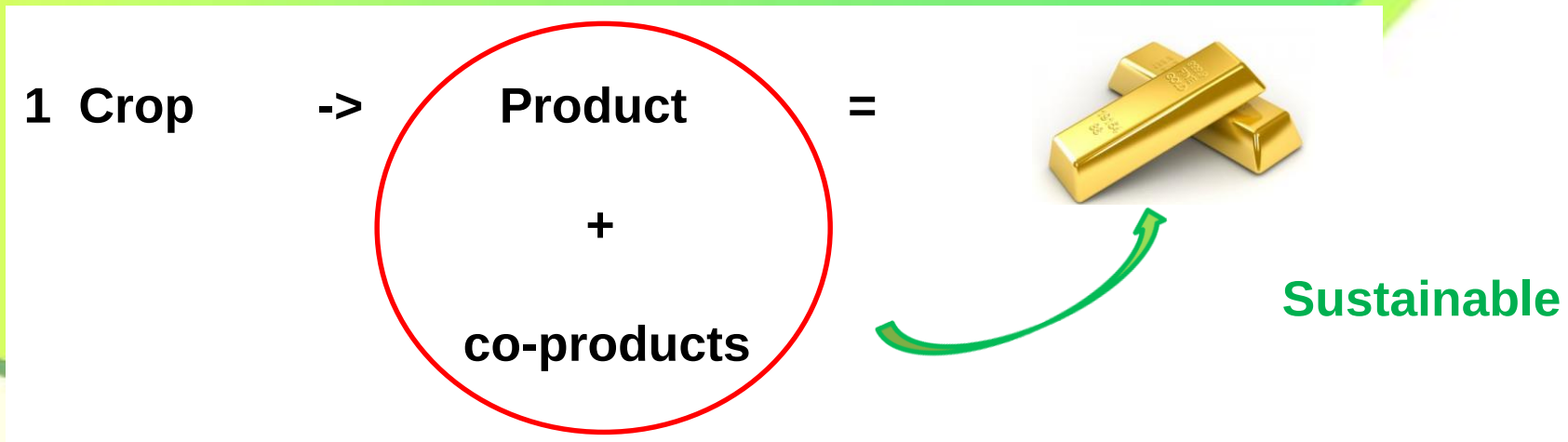
Not sustainable



- ⇒ Low valorization of by-products
- ⇒ Financial loss + pollution
- ⇒ No valorization of bio-chemio-diversity

Why the multiple-product bioraffinery ?

New production chain :



Diversification of products and markets

Share of production costs

- ⇒ Higher financial return
- ⇒ Lower risks
- ⇒ Lower pollution



A challenge ?

⇒ **Sequential fractionation of biomass feedstock**

Recent Industrial Bioraffineries do not address this aim

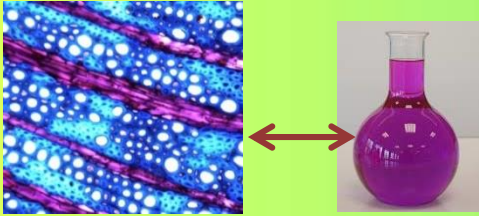
Simplified versions -> 1 product only: commodity

ethanol,
lactic acid (monomer)

A challenge ?

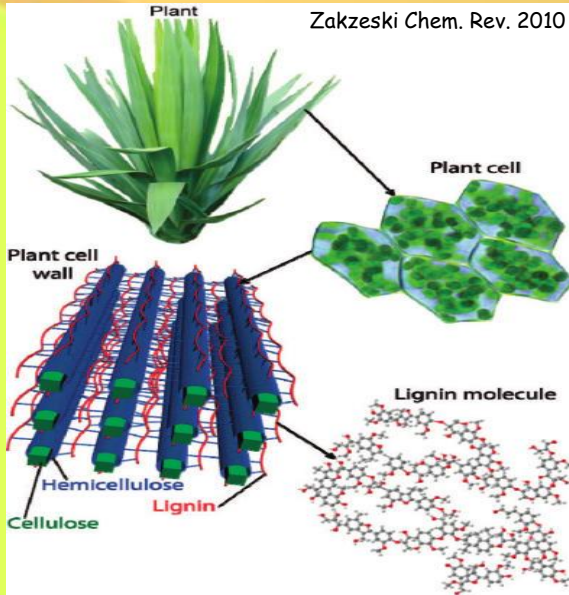
⇒ **Sequential fractionation of biomass feedstock**

Recent Industrial Bioraffineries do not address this aim



Biomass is not a flask containing one product
to be recovered by liq-liq extraction

A challenge ?



⇒ **Sequential fractionation of biomass feedstock**

Recent Industrial Bioraffineries do not address this aim

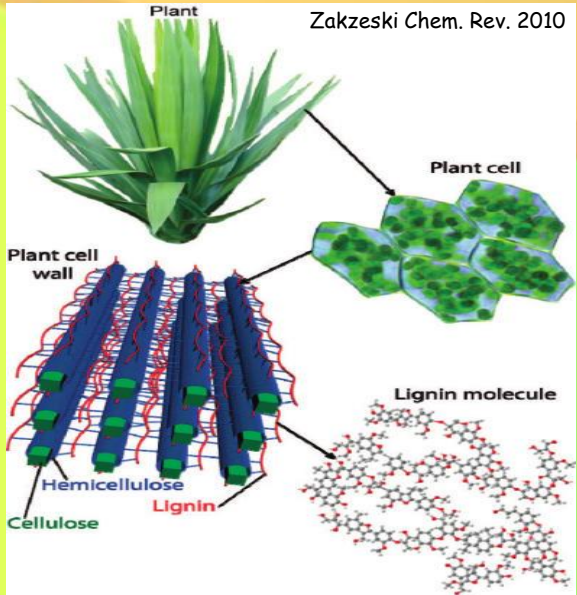
Selective extraction:

cope with structure & chemical biomass complexity

At scale cm -> nm

Organ	(cm)	
Plant tissue	(mm)	
Cell	(μm)	
Polymers	(nm)	wall, enzyme
Molecules		sec. metabolites phospholipids

A challenge ?



⇒ **Sequential fractionation of biomass feedstock**

Recent Industrial Bioraffineries do not address this aim

Selective extraction:

cope with structure & chemical biomass complexity

avoid harmful solvents (only water, ethanol, CO₂)

**manage quality of differing products, several steps
(degradation)**

**Complexity
of vegetal**

**⇒ New processing chains,
for integrating all above constraints**

A big challenge !

But :

⇒ This concept should

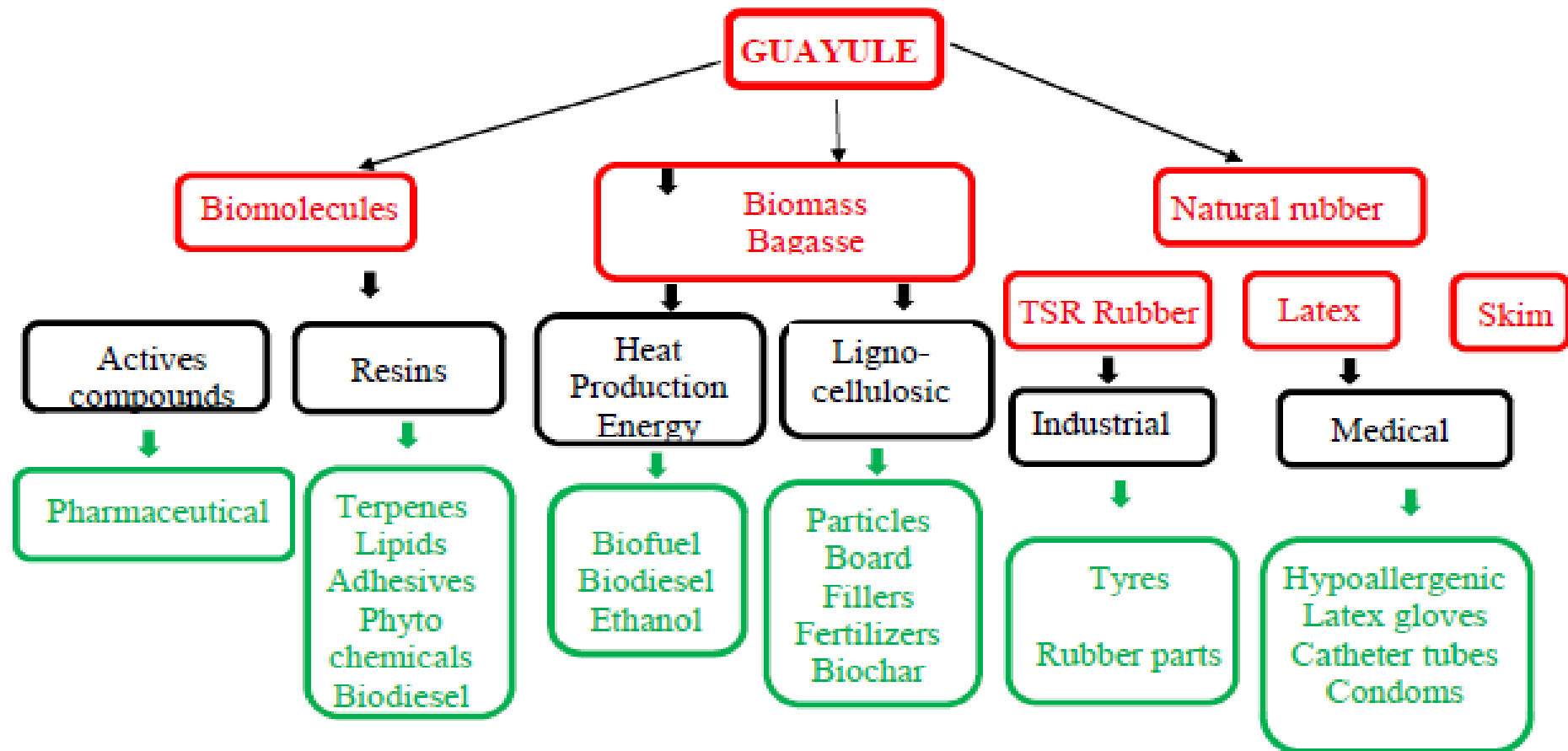
- improve financial viability of current agro-chains
- help valorizing plants today not considered
or under used
(bio-chemio-diversity ...)

The challenge of applying the multiple-product biorefinery concept

Case of Guayule biomass



BIOREFINERY OF CO-PRODUCTS



Extractable products <-> Known potential uses

- Compounds insoluble in water :

« Resin » 12 %

Polar lipids (acyl-glycerols)

Wax esters

Terpenes (limonene, ocimene)

Sesquiterpenes

Triterpenes, alkaloids

- ~lecithin ?

- coating/ fruit, furniture

- green solvent, adhesive, aroma

- anti-insect, fungicide

- anti-cancer, anti-inflammatory

Extractable products <-> Known potential uses

- **Compounds insoluble in water :**

« Resin » 12 %

Polyisoprene 8 % / allergy-free rubber

- tires (large market)

- latex gloves (small market, high value)

=> **Our target market at start**

-

Extractable products <-> Known potential uses

- **Compounds insoluble in water :**

« Resin » 12 %

Polyisoprene 8 %

- **Water-soluble compounds** to be investigated
 - antioxydants ?
- **Bagasse** (fibers containing residual bioactives)
 - fiber boards (no adhesive needed ?)

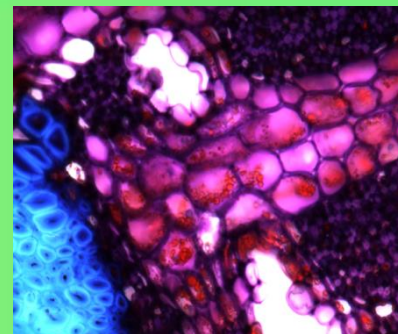
⇒ **Guayule: Suitable feedstock for multiple-product biorefinery**

⇒ **Will a single product sustain the whole production chain ?**

⇒ **Latex for allergy-free gloves, condoms : YES if 10-15 Euro/kg at least for while ...**

Water-based Extraction Process: for allergy-free gloves

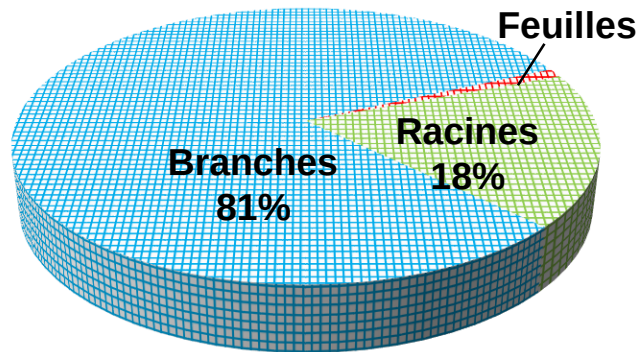
Detailed knowledge of biomass



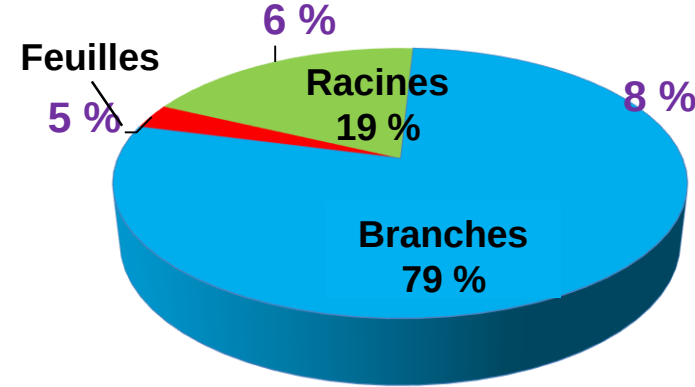
Design & optimize
« green » extraction process



Localisation du PI et de la résine dans la plante



Répartition du polyisoprène



Répartition des résines

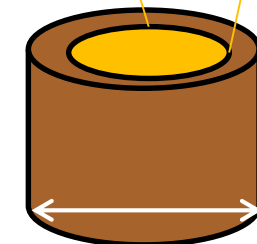
- Les branches sont les plus riches en PI et en résines
- Les branches contiennent l'essentiel du PI de plant

Localisation du PI et de la résine dans la plante



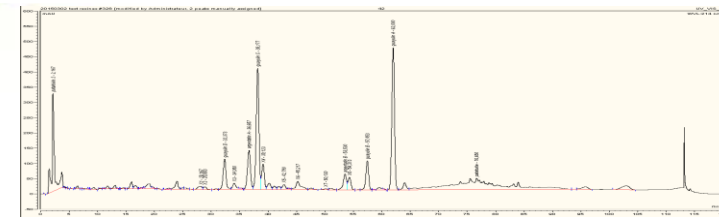
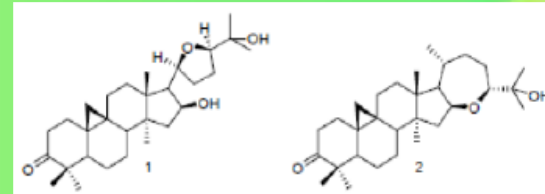
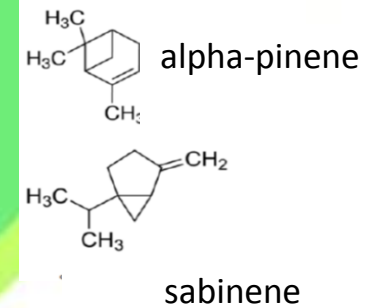
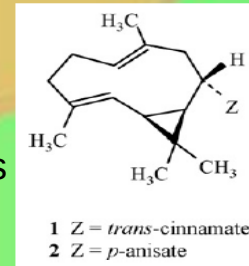
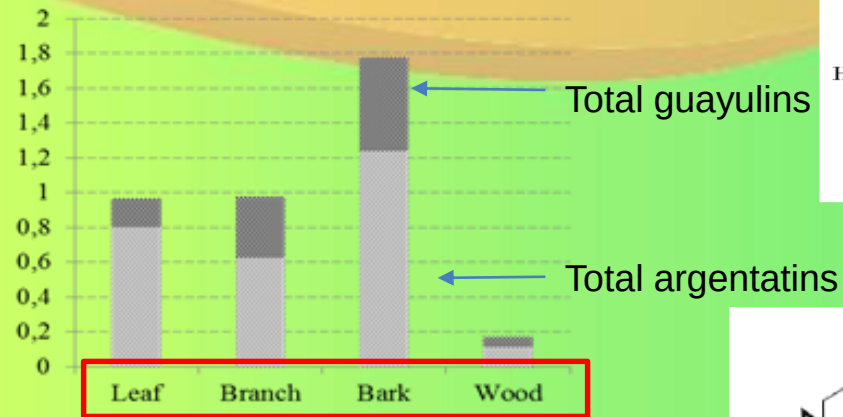
Age Diamètre (cm)	Partie	PI (% ms)	Résine (% ms)
0,5 - 1	Ecorce	8,5	8,2
	Bois	3,9	6,0
> 1	Ecorce	9,0	10,0
	Bois	2,6	6,8

- L'écorce est plus riche en PI que le bois
 - Le bois est plus riche en résines qu'en PI
- Influence sur l'efficacité de l'extraction
- Séparation des parties de la plante avant extraction



Diamètre
3 – 12 mm

Variable resin composition vs plant part



Punvichai, Amor, Tardan, Palu, Pioch, 2016,
Biointerface Research in Applied Chemistry, 6: 1777 – 1787.

Punvichai, PhD, Supagro Montpellier, 2016

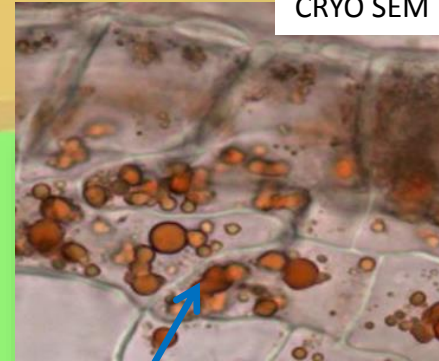
Important effort on chemical analysis of resin components

⇒ Highly variable repartition of terpenics vs plant parts

⇒ Separation of parts before extraction for improving the selectivity

Guayule

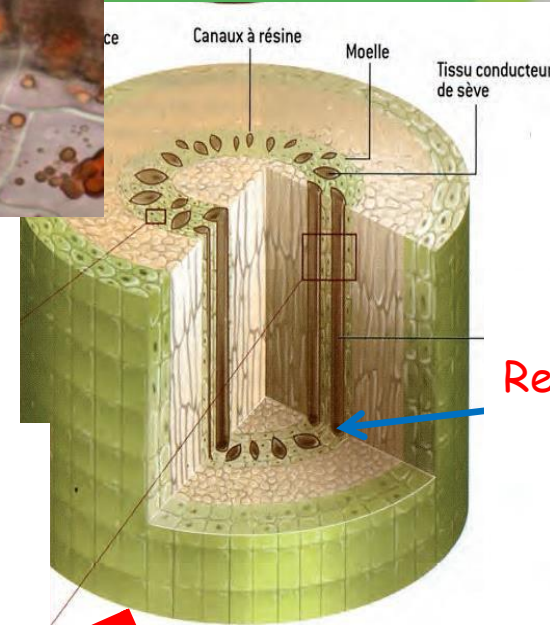
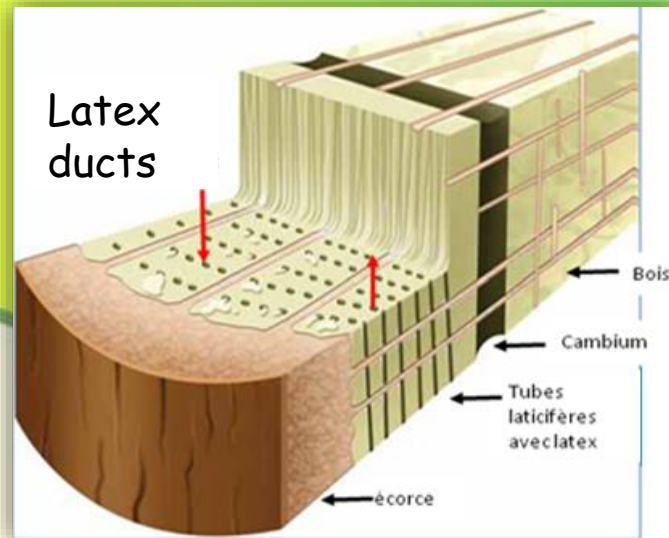
CRYO SEM



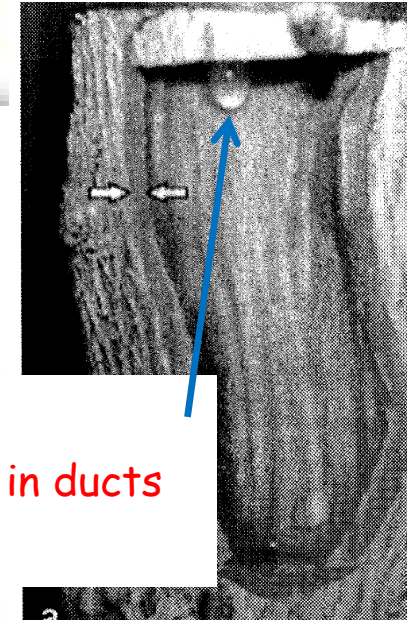
PI inside cells

Palu & Pioch, 2010

Hevea



Resin in ducts



Special structure

- No flowing latex : collect PI, insoluble in water phase
- Other non-polar in ducts : resin, insoluble in water phase



Stability of PI particles dispersed in water after breaking cell walls ?



BioWooEB



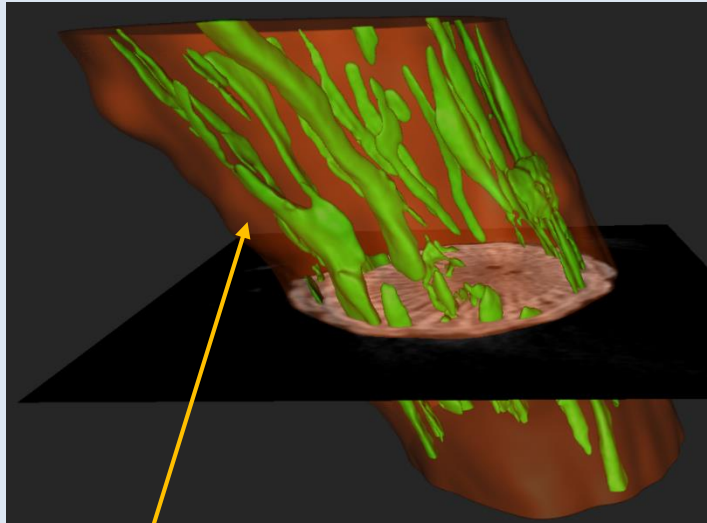
Image 3D guayule branch with Real Time Microscope x40
(*Brownian motion of particles before in situ coagulation by acidification*)

Photos source CIRAD/BIOWOOEB/PHIV

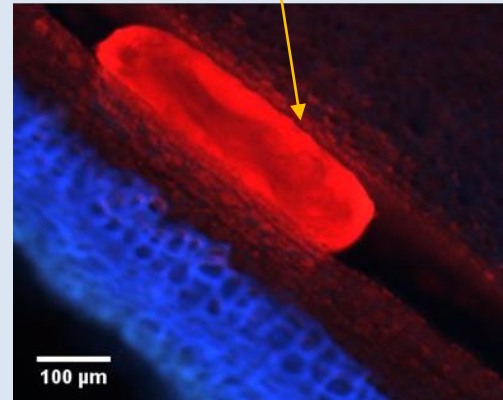
PHIV

3D Imaging of resin in a branch

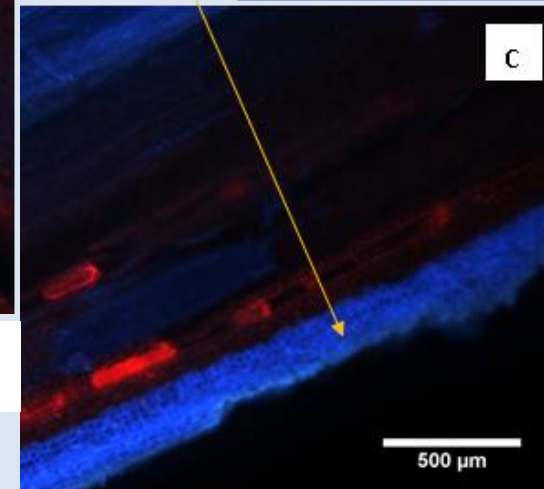
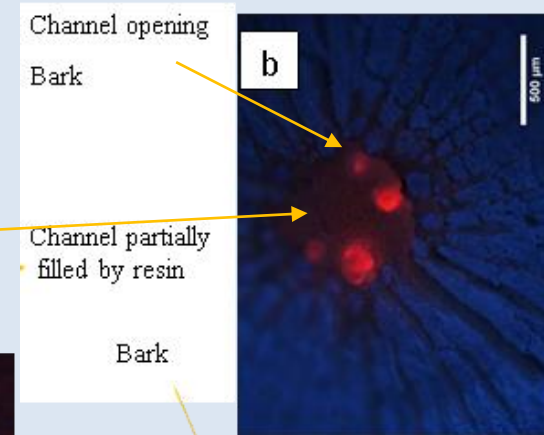
Tomography of a branch
Resin channels (green)



Resin (red)
in wood
in bark



Branch sample fixed with GPC (1 week)
Observed by self fluorescence



- Resin : bars in channels mainly in parenchyma, bark
 - Connected channels form a network: should ease extraction, but resin is "resistant"
- => Successful visualization of channels filled with resin:
useful for checking effect of processing steps**

How to
extract
PI as latex ?

PI alone ?

What about resin ?

=> Collaboration :

Plant Imaging

Latex (colloid science)

Process engineering

=> Strategy : Stepwise extraction



Biorefiner
at loss ...

Choix du CIRAD

Projet EU-Pearls 2008-2012
Figalex Ademe 2017-2020

DEUX TYPES DE PROCEDE D'EXTRACTION

~30 brevets depuis 1949
surtout aux USA

EN PHASE AQUEUSE LATEX

YULEX (2000-2016)
USDA -ARS(2000)
BREVET CIRAD (2017-2020)



Yulex/USDA-ARS 2004

PAR SOLVANT CAOUTCHOUC

SALTILLO (1980)
TEXAS A&M (1984)
FIRESTONE/SACATON (1980s)
COOPER TIRE & PANARIDUS
BRIDGESTONE (2016)



Firestone 1980



Bridgestone 2016

Procédé CIRAD – CTTM => Latex



Prétraitement

Stabilisation du PI pH
 tensioactif ?

Déconstruction / Ultrasons ?
Enzyme ?

Extraction du PI
broyages

Brevet CIRAD-CTTM

Concentration du latex
centrifugation

Purification du PI ?

Recyclage
de l'eau

Ultrafiltration

Latex concentré
DRC 30 - 50 %

Bagasse

Autres produits
extraits ?

= Bioraffinerie

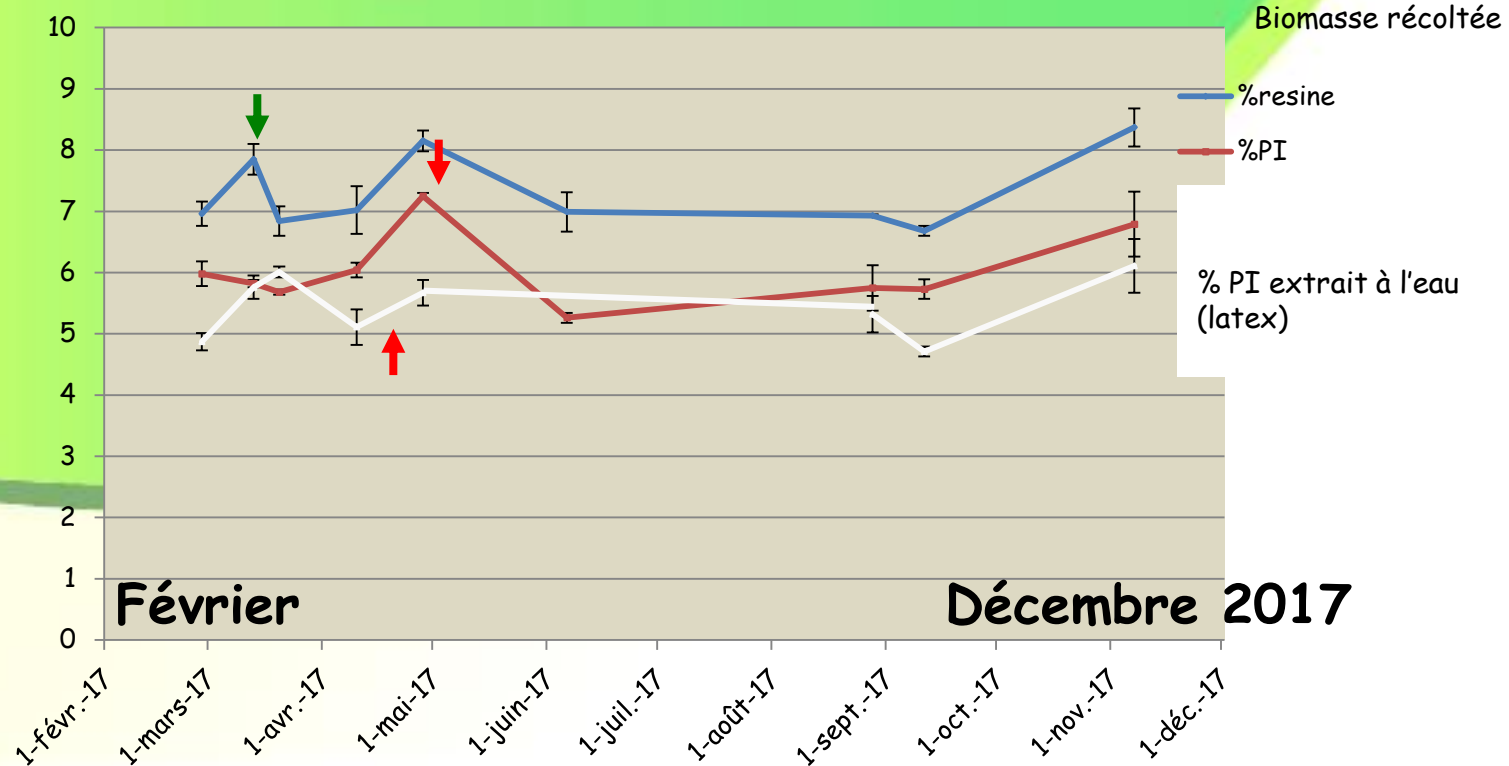
PILOTE 12 / 2018 : DU CHAMP AU LATEX DE GUAYULE



Variabilité de la biomasse / date collecte

Evolution de la teneur en résine, en PI, et de l'extractibilité du PI en fonction du temps

% masse biomasse s

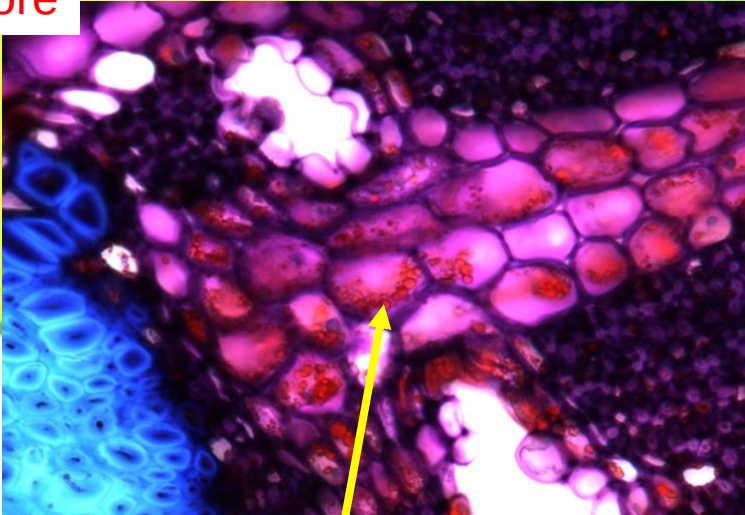


⇒ Quelle période de récolte optimale ? => Projet FEADER

⇒ Pourquoi le rendement d'extraction varie ? => UMR AGAP

Imaging to Visualize effects of processing steps

Before



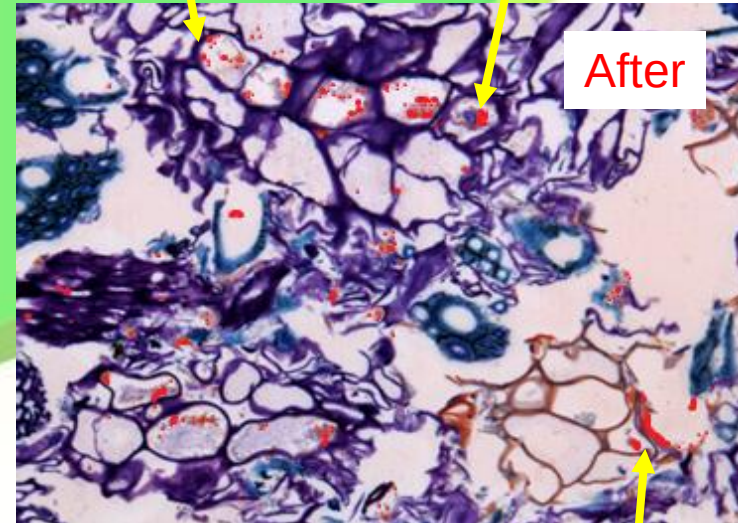
Stable PI particles
dispersed inside cells



Grinding

PI particles
inside intact cells

Coagulated PI
inside intact cells



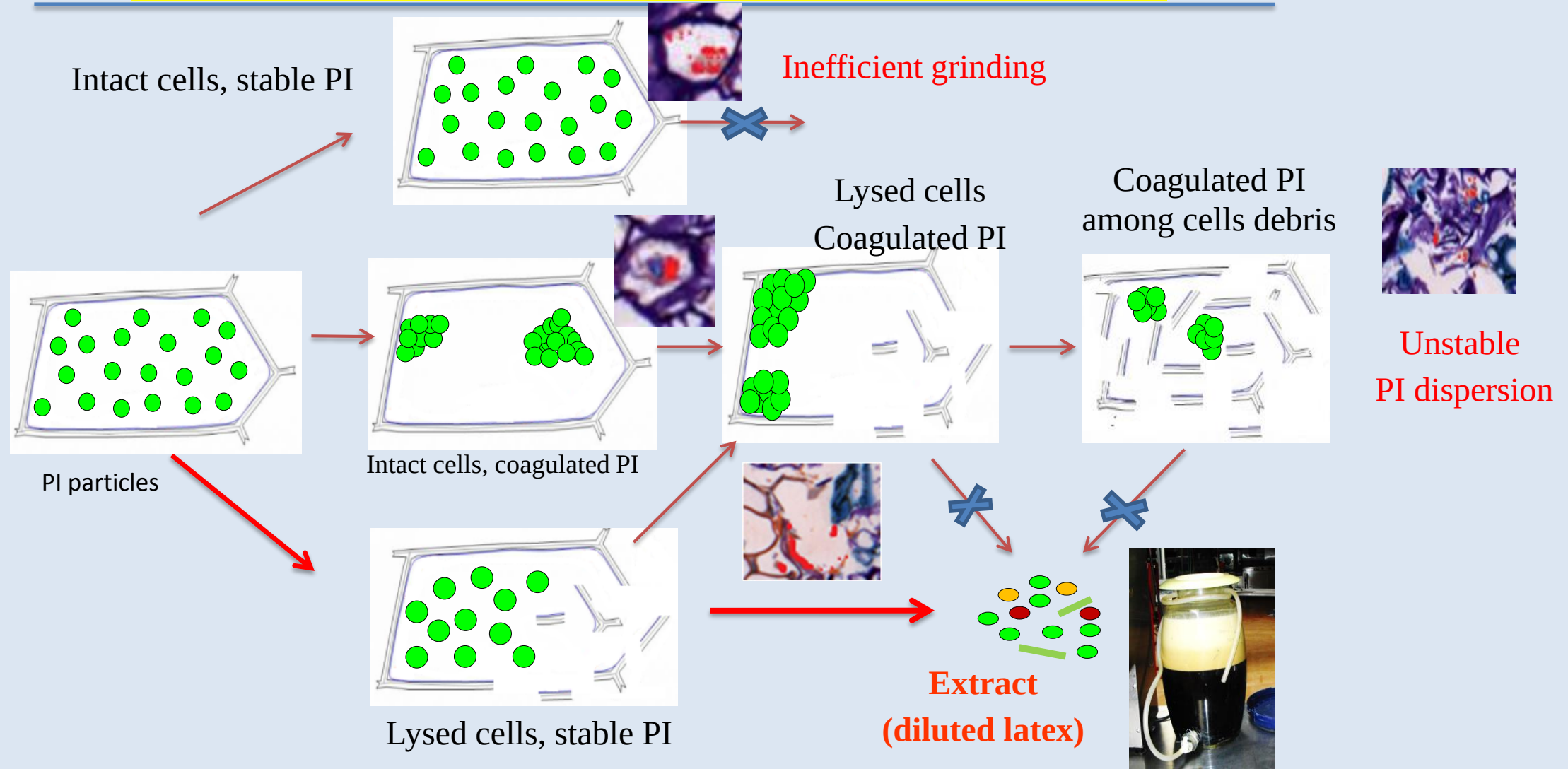
After

PI particles
under various positions

Coagulum in open cells



Causes of partial extraction of PI ?



Limiting **Mechanical & Physicochemical** phenomena -> Start of modelisation
Looking for solutions



CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

- **constraints:** vegetal structure
variable chemical composition
extraction of insoluble non-polar compounds with water

Imaging & Histochemistry do help a lot process chemists

- Knowledge of macro and micro (nano?) 3D structure of vegetal matrix
 - Visualize physical, chemical, physicochemical effects of processing steps
- => For **selective extraction** of resin and polyisoprene

Amélioration de la biosynthèse PI et/ou résines

Variabilité saisonnière de la biomasse / extractibilité du PI

Faible durée de conservation de la biomasse humide après récolte (1semaine maxi, 4°C)

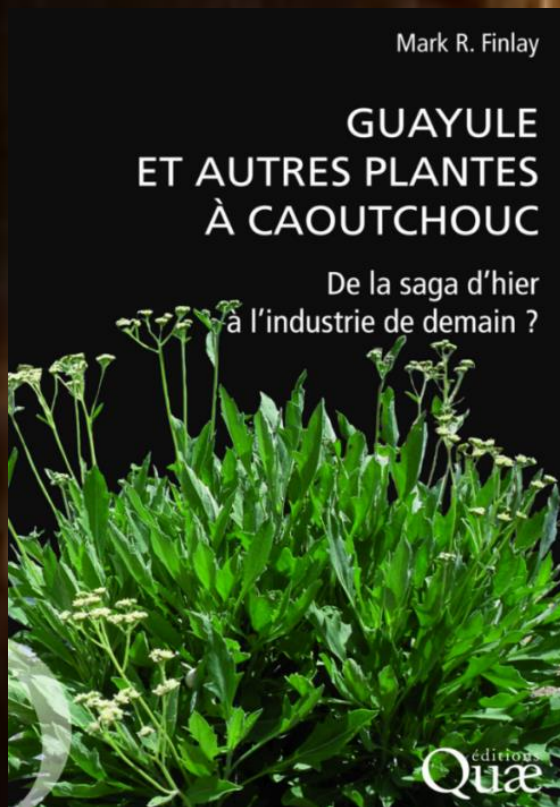
Pourquoi le taux d'extraction du PI maxi 80%

Fragilisation enzymatique volontaire des parois cellulaires après récolte

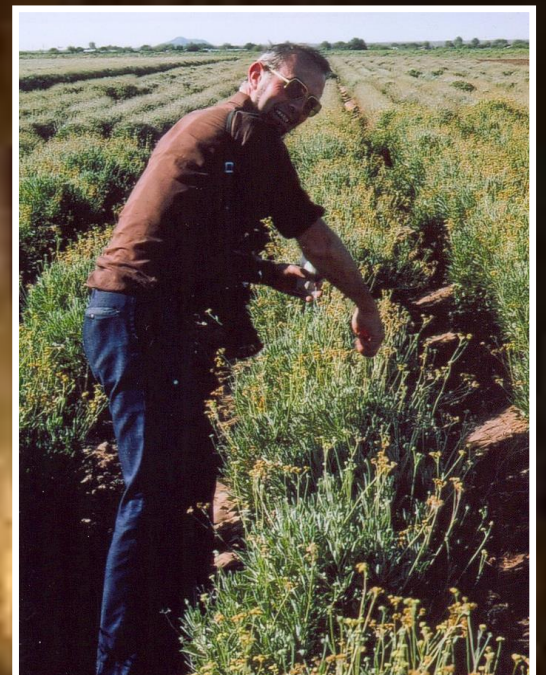
- **GUAYULE & PISSENLIT KZ** comme source alternatives de CN ne sont pas une menace pour l'Hévéa, comme les synthétiques ne sont pas une menace pour le CN,
- Les objectifs de production sont de **250.000 t. en 2030** (*1% de la production mondiale*).
- Les deux plantes sont en **concordance avec le développement durable et le changement climatique**
- Le CN produit par les deux plantes n'est **pas différent du polyisoprène d'hévéa** (proche masse molaire, taux de gel bas et latex non-allergisant pour le guayule). Ce sont les non-caoutchoucs qui sont différents (protéines/ hévéa, résines/guayule, inuline/ dandelion).
- Les procédés **d'extraction sont plus complexes et les rendements à l'hectare sont plus faibles que l'hévéa** (besoin amélioration génétique). Une filière de commercialisation nécessite d'améliorer le rendement à l'hectare et les procédés d'extraction (aqueux ou solvant)
- Une **approche bioraffinerie** de valorisation des co-produits est nécessaire. Projet Européen du H2020 Bio-Based Industry (BBI)
- Des **filières de commercialisation sont envisageables** à 2-3 ans (Bridgestone, Cooper Tire pour guayule) et (Continental, Apollo pour le pissenlit KZ/Taraxacum). Une commercialisation de latex de guayule est envisagée à partir du brevet français.
- La commerciale de CN de sources alternatives dépendra:
 - Croissance du marché mondial (pneumatiques et gants), évolution de la demande en Chine et en Inde
 - Evolution de technologies dans l'automobile (véhicule hybride, conduite sans chauffeur, design des pneumatiques, matériaux) ,
 - Prix du pétrole et du CN d'hévéa (> 3.0 €/kg), avec équilibre offre et demande. Les sources alternatives peuvent aider à stabiliser le prix du marché.
 - Valorisation de co-produits et recherche de nouveaux marchés (bio insecticides, cosmétiques, parfumerie, biochar, matériaux bois),
 - Du développement de marchés de niche pour le latex de guayule latex .
 - Du retour des industriels partis en Asie vers l'Europe.

Une fée m'a dit: Dans les plans de guayule se cache un trésor.
N'aie pas peur des lapins, des serpents , des guêpes, des abeilles et des sceptiques.
Coupe les plants, enlève les mauvaises herbes et plante encore.
Si tu es patient (e) les graines germeront.
Elles deviendront de jeunes plants puis de petits arbustes aux fleurs d'or
qui te donneront aussi un latex, aussi blanc que le lait, mais précieux comme l'or .

nb: Texte inspiré du livre le Maître de Bao Tan d'Erwan Bergot (saga sur le caoutchouc naturel)



Merci !



Jean-Baptiste SERIER
Arizona, 1983