

LA CHIMIE VERTE :

Solutions nouvelles pour une
chimie plus propre et plus sûre
à partir de carbone
renouvelable

Jean Pierre HALUK
ENSAIA - INPL
Membre titulaire de l'Académie Lorraine des
Sciences.



Introduction.

Les 12 principes de la Chimie Verte.

Une chimie en pleine révolution : la catalyse, pilier de la chimie verte.

4 axes prioritaires de développement national de la chimie verte :

Biolubrifiants,

Tensioactifs (émulsifiants, mouillants, détergents),

Agrosolvants inoffensifs et performants,

Biomatériaux.

Cas de la filière bioénergétique (agrocarburants)

Conclusion

- ⌘ Accidents d'usines chimiques (Bhopal, Seveso, AZF Toulouse).
- ⌘ Epuisement des ressources énergétiques (pétrole, gaz, charbon).
- ⌘ Nombreuses pollutions nuisibles pour l'homme et l'environnement (distilbène, thalomid, phtalates, pesticides, détergents, plastifiants, médicaments).

↓
Autant de maux qui ont obligé l'industrie chimique à réagir.

- ↓
- ⌘ Face à l'urgence de sa mutation exigée par la Société, les chercheurs doivent trouver des solutions nouvelles, pour créer une chimie plus propre et plus sûre, mais qui reste compétitive.



Le site de l'usine de **Bhopal** en 1984 : les ruines ne sont toujours pas démolies



Seveso (incendie usine chimique, Italie, 1976) pollution par la **dioxine**.

L'explosion de l'usine **AZF de Toulouse** (2001) a formé un cratère d'une quarantaine de mètres de diamètre et de 7 m de profondeur par rapport au sol naturel.



Alors, dans les laboratoires, la tendance se généralise et nombreux sont ceux qui ont déjà pris part à cette mutation quasi inévitable de leur filière.



Mais comment concevoir une chimie verte et durable ?

⌘ Paul Anastas, directeur du Green Chemistry Institute Washington DC (fin des années 1990) :

5



→ Un des 1^{ers} à proposer les 12 principes de base pour développer une chimie :

- ✓ qui utilise et produise moins de substances dangereuses,
- ✓ et qui soit, de fait, plus respectueuse de l'environnement.

Les 12 principes de la chimie verte

Paul T. Anastas et John C. Warner^(*) ont publié, à la fin des années 90, 12 principes nécessaires à l'établissement d'une chimie durable.

1. **Prévention** : limiter la pollution à la source plutôt que devoir éliminer les déchets.
2. **Économie d'atomes** : optimiser l'incorporation des réactifs dans le produit final.
3. **Conception de synthèses chimiques moins dangereuses** qui utilisent et conduisent à des produits peu ou pas toxiques.
4. **Conception de produits chimiques plus sûrs** : efficaces et moins toxiques.
5. **Réduction de l'utilisation de solvants et d'auxiliaires.**
6. **Réduction de la dépense énergétique.**
7. **Utilisation de matières premières renouvelables** au lieu de matières fossiles.
8. **Réduction des produits dérivés** qui peuvent notamment générer des déchets.
9. **Utilisation de la catalyse.**
10. **Conception des substances en intégrant leur mode de dégradation des déchets.**
11. **Mise au point de méthodes d'analyse en temps réel** pour prévenir la pollution.
12. **Développement d'une chimie sécuritaire** pour prévenir les accidents, les explosions, les incendies et les rejets.

6

(*) Paul T. Anastas et John C. Warner, *Green Chemistry : Theory et Practice*, Oxford University Press, New York, 1998, p. 30.

⌘ Une **idée** ressort de ces 12 principes :



- Il s'agit désormais d'envisager les voies de **synthèse** et de **transformation chimiques** dans leur **globalité** (bilan global d'un procédé).

⌘ Donc **mise au point de nouveaux procédés + changement de la façon de travailler** :

- Ex : Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN) de Gif-sur-Yvette :
 - ✓ Réglementation en matière de sécurité et de respect de l'environnement,
 - ✓ Diverses stratégies déployées à la recherche de nouvelles molécules thérapeutiques (travail sur des quantités plus petites, diminution des quantités de solvants et une seule et même quantité de solvant).

Une chimie en pleine révolution : la catalyse, pilier de la chimie verte (une Europe de la catalyse : TOPCOMBI)

1. Le catalyseur : élément solide ou liquide qui accélère la vitesse de la réaction, en abaissant la barrière énergétique.



c'est le seuil d'énergie nécessaire pour permettre à la réaction de se produire.

8

- Catalyseur : permet d'économiser de l'énergie de réduire le temps de réaction.
- Catalyseur : non détruit pendant la réaction peut être (dans certains cas) récupéré et réutilisé.
- Catalyseur sélectif :
 - ✓ réaction classique : produit recherché + coproduits + sous-produits non désirés.
 - ✓ avec catalyseur : seulement produit recherché.
 - ✓ donc meilleure utilisation des atomes des molécules de départ → tous dans le produit désiré.

Une chimie en pleine révolution : la catalyse, pilier de la chimie verte (une Europe de la catalyse : TOPCOMBI)

2. Economies d'énergie, d'atomes et de temps : solution à privilégier en matière de chimie verte.

- Mais utilisation empirique des catalyseurs.
- Parvenir à comprendre et à améliorer les catalyseurs + les procédés catalytiques existants
 - ✓ encore **plus sélectifs**,
 - ✓ en découvrir de nouveaux,
 - ✓ **exemple de catalyse en chimie fine** pour une synthèse plus propre de médicaments (anti-inflammatoire ibuprofène : 3 réactions au lieu de 8)
 - ✓ **laboratoires concernés en France** :
 - ♦ Institut de recherche sur la catalyse du CNRS de Villeurbanne
 - ♦ Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique (LMC₃O) de Montpellier (filiale agrocarburants)
 - Bioéthanol → biodiesel
 - Biomasse lignine → briques élémentaires de la chimie de demain.

Une chimie en pleine révolution : la catalyse, pilier de la chimie verte (une Europe de la catalyse : TOPCOMBI)

➤ Développement de solutions curatives :

- ✓ catalyseurs plus efficaces pour l'élimination des oxydes d'azote (NO , N_2O , NO_2) des usines, centrales thermiques, camions, voitures, ... (LMC_3O)
- ✓ nouveaux procédés en vue de la protection de l'environnement
 - ♦ ex : **photolyse solaire de l'eau** pour l'élimination de pesticides, colorants et désinfection par destruction des bactéries (laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement : LACE de Lyon).

Une chimie en pleine révolution : la catalyse, pilier de la chimie verte (une Europe de la catalyse : TOPCOMBI)

⌘ Pôle de compétitivité « chimie » en Rhône-Alpes (depuis 2005)

➤ Association de partenaires au sein d'AXELERA :
✓ Rhodia, Arkéma, Suez, IFP, CNRS

- ◆ Chimie d'avant-garde intégrant les préoccupations environnementales dès la conception des produits.
- ◆ 12 projets de coopération entre industriels, PME, PMI, laboratoires :
 - technologies de synthèses chimiques nouvelles,
 - création d'une usine du futur plus compacte (↘ consommation de ressources fossiles et ↘ production de GES)

4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

1. Biolubrifiants d'origine végétale dans les fluides hydrauliques (biodégradables, non toxiques)

- ✓ pour les machines agricoles,
- ✓ pour l'usinage des pièces mécaniques,
- ✓ pour le décoffrage dans le BTP,
- ✓ pour les huiles d'ensimage à incorporer aux fibres textiles pour en faciliter la filature,
- ✓ pour les chaînes de scies ou de tronçonneuses et pour les¹ moteurs 2 temps, les pompes et les vérins.²

2. Tensioactifs renouvelables : effet émulsifiant, mouillant ou détergent

- Ex : **Alkylpolyglusides (APG)**
 - ✓ couplage de matières premières lipidiques et glucidiques.

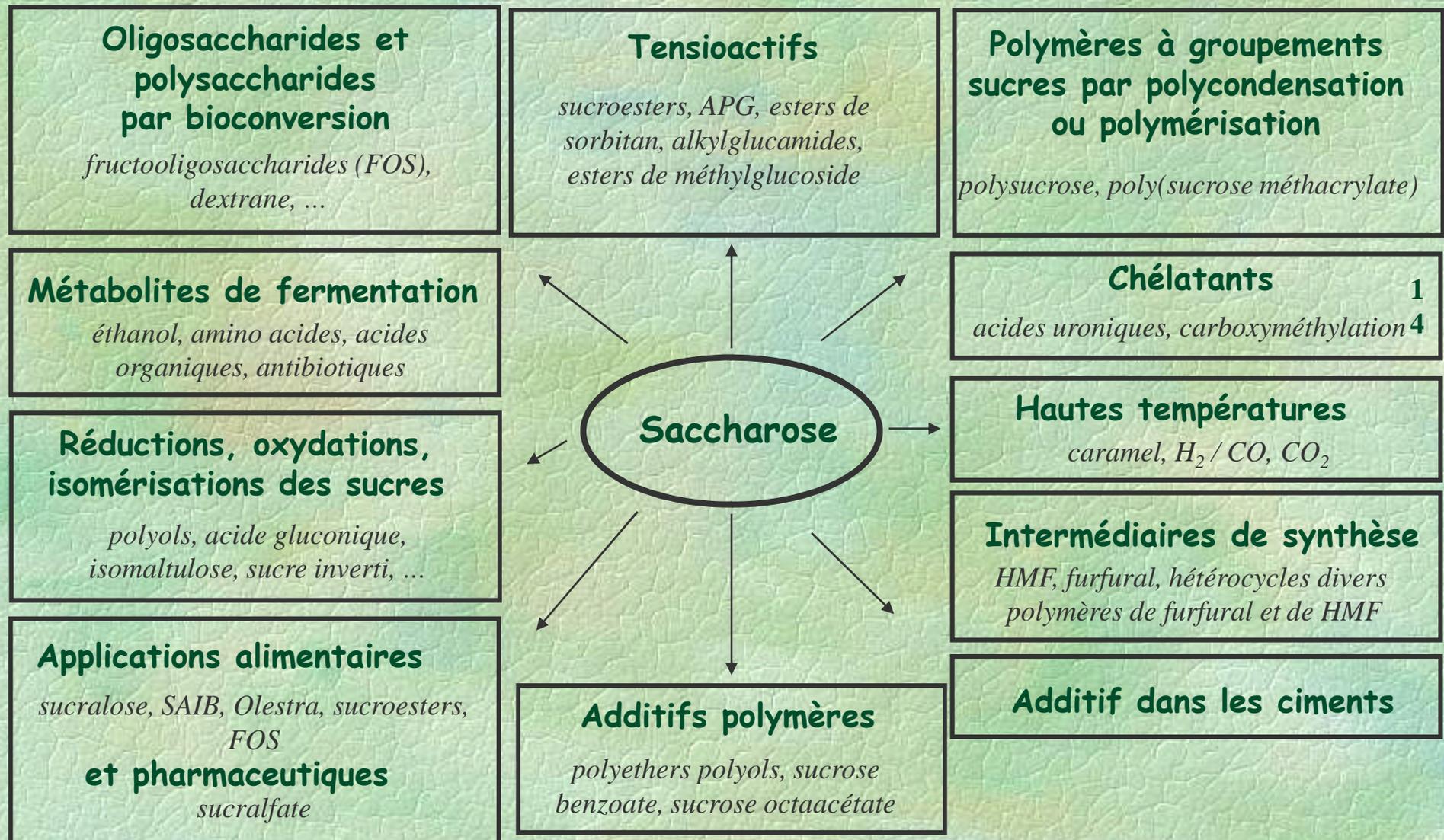
4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

➤ Site de recherche : laboratoire « Synthèses et Activations de Biomolécules » (SAB) de Rennes.

- ✓ Principale thématique : tensioactifs de la sucrochimie → chimie exploitant le **saccharose** comme source de matière première pour la production de différents dérivés chimiques d'utilité courante et de fort tonnage (biodégradables, biocompatibles)
 - ◆ nouveaux détergents (liquides vaisselle, nettoyants de surface, lessive, ...)
 - ◆ nouveaux émulsifiants,
 - ◆ cosmétiques (shampoings)
 - ◆ voire des médicaments.
- ✓ Via des procédés moins polluants et moins consommateurs d'énergie que les procédés classiques.

4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

- **Dérivés du saccharose et autres sucres (mono, disaccharides) : applications effectives et potentielles.**



4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

- **Application industrielle : société Roquette Frères à Benheim (67930).**
 - ✓ **Valorisation des matières agricoles riches en amidon** (maïs, pomme de terre, blé, pois) pour en séparer et réutiliser les principaux constituants (amidon, protéines, solubles, germes, fibres, ...)
 - ✓ **Gamme étendue de produits utilisés pour les industries**
 - ◆ de l'alimentation humaine et animale,
 - ◆ des bioindustries,
 - ◆ de la pharmacie.
 - du papier,
 - du génie chimique,
 - ✓ **5 catégories principales de produits**
 - ◆ amidons natifs et protéines
 - ◆ amidons physiquement et chimiquement modifiés
 - ◆ produits hydrolysés et isomérisés (sirop de glucose et isoglucose)
 - ◆ produits hydrogénés (polyols : isomalt, sorbitol, maltitol, mannitol, xylitol)
 - ◆ dérivés de procédés de fermentation et produits de la chimie fine (cyclodextrines pour l'encapsulation de molécules, glucono-5-lactone, lactates, érythorbates, ...)

4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie



L'usine de Beinheim (Bas-Rhin) est l'une des cinq unités françaises du groupe Roquette spécialisé dans la chimie verte.



4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

- Autre application originale du Laboratoire SAB de Rennes
 - ✓ Un émulsifiant « BIO » destiné à la fluidification des bitumes par l'industrie routière.
 - ✓ Réaction entre un coproduit de l'industrie sucrière (glycine bétaine) et des alcools ou amines grasses issus des huiles de tournesol et de colza (procédé sans solvant, ni rejet).



Des routes plus propres (photo de Thierry Benvegna, Chercheur au Laboratoire « Synthèses et Activations de Molécules (SAB) de Rennes.

4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

3. Agrosolvants inoffensifs et performants

- Lutte contre les solvants chlorés ou fluorés, benzéniques et autres,
 - ✓ toluène ou xylène dans les peintures à l'huile, ou éthers de glycol dans les peintures à l'eau : émission de C.O.V. néfastes),
 - ✓ trichloréthylène pour le dégraissage dans les laveries.
- Solvants obtenus à partir d'esters d'huile de lin, de tournesol ou de colza, ou de plantes sucrières.

4. Biomatériaux (composites à partir de fibres de plantes de grande culture et biopolymères)

- Substitution du PE, PS, PVC, PA, polyacrylamide, ...
- Biopolymères thermoplastiques à base d'amidon (ex : Mater-Bi de Novamont).

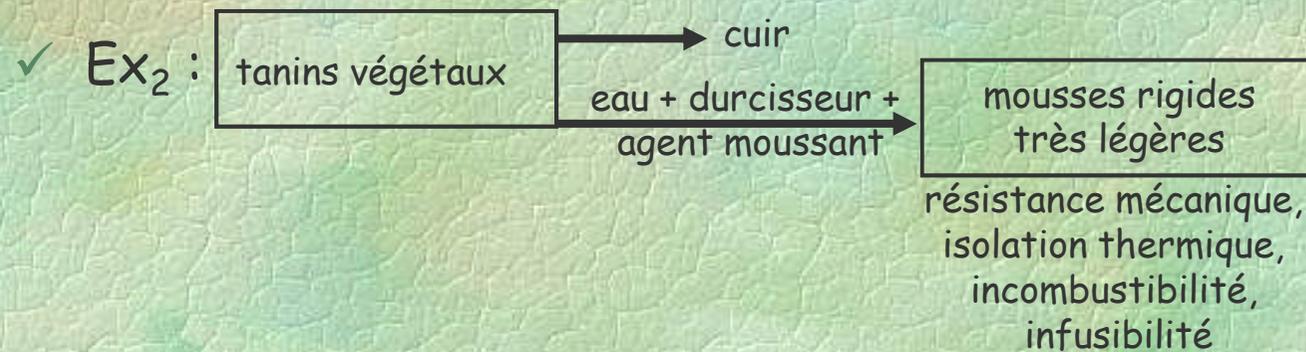
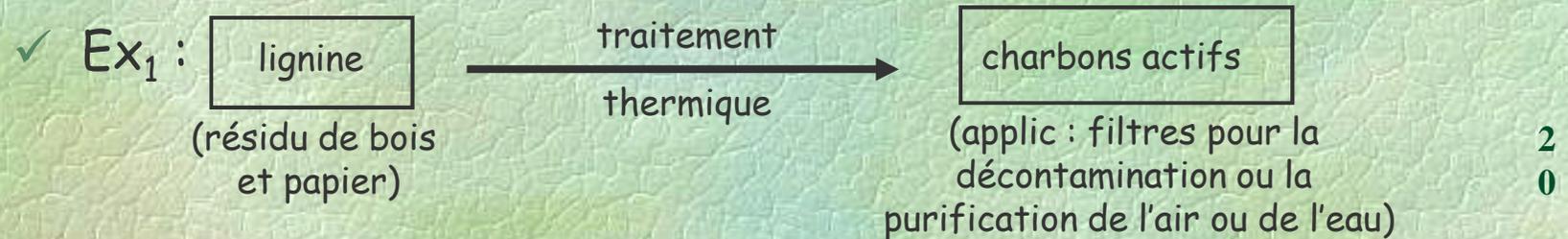
4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

➤ Molécules de base,

- ✓ Simple extraction et purification de biopolymères végétaux (amidons, cellulose, pectines, protéines).
- ✓ Mise au point par BASF d'une pomme de terre plus riche en amidon (Amflora)
- ✓ Synthèse chimique à partir de molécules d'origine agricole
- ✓ Synthèse biotechnologique par fermentation :
 - ex : lactose → acide lactique → PLA
 - applications : vaisselle jetable, sutures.
- ✓ Fibres agricoles pour les biomatériaux
 - ♦ ex₁ : papiers spéciaux à partir de **lin** et de **chanvre**
 - ♦ ex₂ : fibres à partir de la **paille de blé** (propriétés spécifiques en mélange avec les **fibres de bois**)
 - ♦ ex₃ : incorporation de fibres agricoles en renfort dans les matériaux thermodurcissables
 - ♦ ex₄ : production de mélanges avec les thermoplastiques

4 axes prioritaires de développement national pour le secteur chimie

- Nouveaux matériaux écologiques avec les pailles, noyaux, écorces, bois et résidus végétaux (LERMAB de l'ENSTIB d'Epinal et Institut Jean Lamour de l'UHP de Nancy)



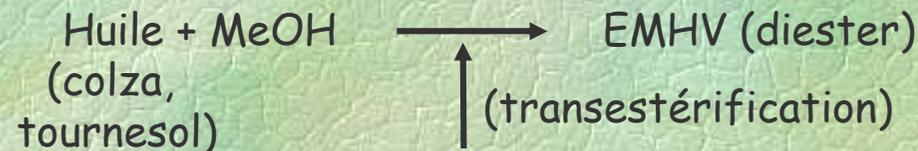
- ✓ Marchés : bâtiment, construction auto, emballage

1. Bioéthanol

- Fermentation des polysaccharides de blé et de betterave, saccharose → glucose → éthanol
amidon → glucose → éthanol (application chez Roquette).
- Fermentation des produits lignocellulosiques (paille de céréales, bois, miscanthus, ...)
cellulose → glucose → éthanol
objectif ambitieux de la CE.

2. Biodiesel

- **EMHV** : ester méthylique d'huile végétale (diester)



- ✓ Carburant vert : gazole + diester 5% , gazole + diester 30%
- **Futur** : microalgues peu exigeantes en intrants, riches en triglycérides.

Cas particulier de la filière agrocarburants



En France, le **groupe Diester** exploite sept usines pour conclure les activités intégrées de trituration, semi-raffinage et estérification avec, en 2008, une capacité de 4 millions de tonnes de trituration, soit les deux tiers de la capacité française, et 2 millions de capacité d'estérification.



Modèle pluriel de Bioraffinerie, sur le modèle du pétrole, à Pomacle-Bazancourt (Marne)

1. Utilisation des plantes entières
2. Transformation efficace de l'intégralité des molécules des tissus végétaux
3. Fabrication d'agrocarburants (voie thermochimique et enzymatique - projet Futurol et BioTfuel)

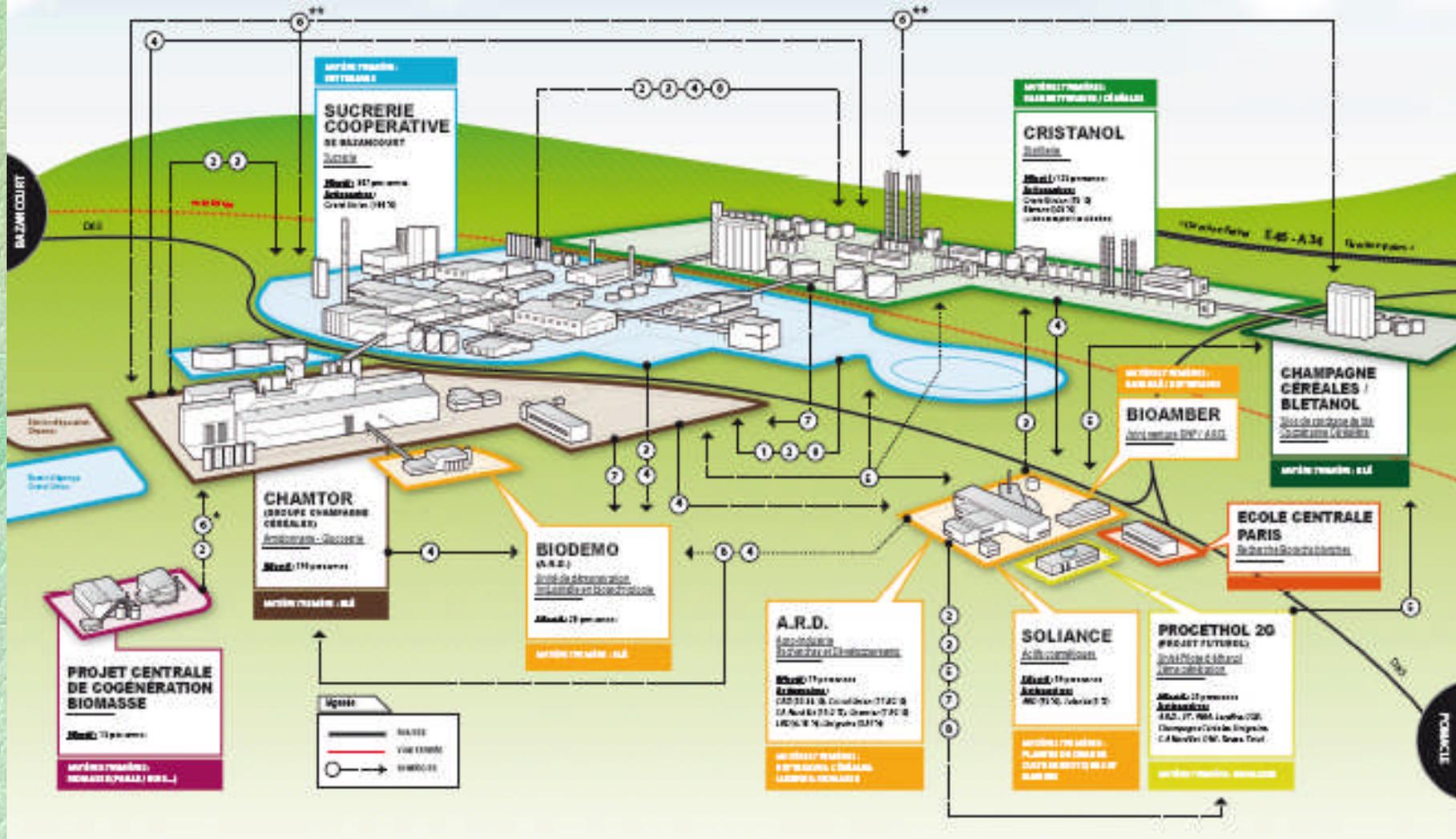
Cas particulier de la filière agrocarburants

Zone d'activité "Les Sohettes"

Site de Bazancourt - France
POSITIONNEMENTS ET SYNERGIES

- 1 **synergie EAU** : récupération de Condensat
10 000 m³ de condensat récupérés au niveau de l'usine pour la centrale
Avantage : moins de prélèvements dans la nappe phréatique et la captivité d'énergie
- 2 **synergie VAPEUR**
Un seul réseau de vapeur
Avantage : moins de coûts d'investissement
- 3 **synergie EFFLUENTS**
EPAURONNAGE - STATIONNEMENT - FOSSES
Avantage : moins de coûts d'investissement
- 4 **synergie PRODUITS**
Les produits de déchets de l'un des usines peuvent servir de l'autre

- 5 **synergie R&D**
Des programmes de recherche et développement en partenariat avec des universités de R&D
- 6 **synergie ENERGIE**
Production de Bioéthanol (A2D) de deuxième génération (AG)
* Synergie Energie : utilisation de la vapeur produite par cogénération
* Synergie Energie : production de gaz naturel
- 7 **synergie ORGANISATIONNELLE**
Dans le cadre de plans de coopération (A.R.D.), la recherche et développement sont organisés
Association à la recherche et à l'innovation des technologies et programmes de R&D
- 8 **synergie FORAGE**
Production d'eau brute



2
4

1. Chimie verte (issue de l'agriculture)
 - Chimie de nouveaux produits (chimie fine)
 - Chimie de nouveaux matériaux
 - Chimie de nouvelles énergies (diminution de l'élimination des GES)
 - Doit démontrer encore son efficacité industrielle, économique et environnementale (progrès des innovations et des évaluations).
2. L'adaptation rationnelle des tissus végétaux à leurs finalités²₅ biochimiques (après fractionnement des molécules recherchées) s'accompagne d'un développement d'outils catalytiques plus spécifiques et plus respectueux de l'environnement.
3. Le transfert du savoir-faire de la chimie organique classique des molécules issues du carbone fossile à celles des ressources biologiques devrait bénéficier à court terme à un développement des usages des productions agricoles et forestières.