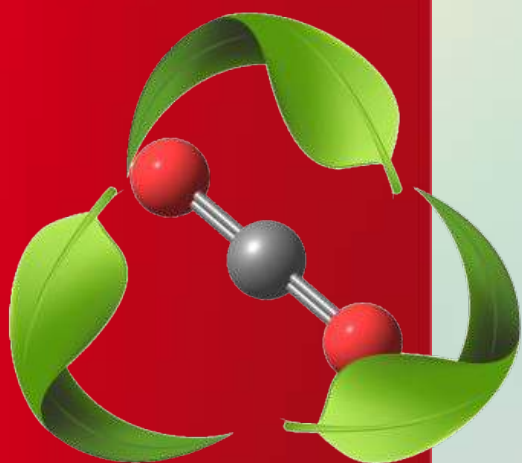


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



CHIMIE VERTE :

**REPENSER LA CHIMIE POUR
LE MONDE DE DEMAIN**

Point presse
du 20 janvier 2015

Contact Presse : CEA

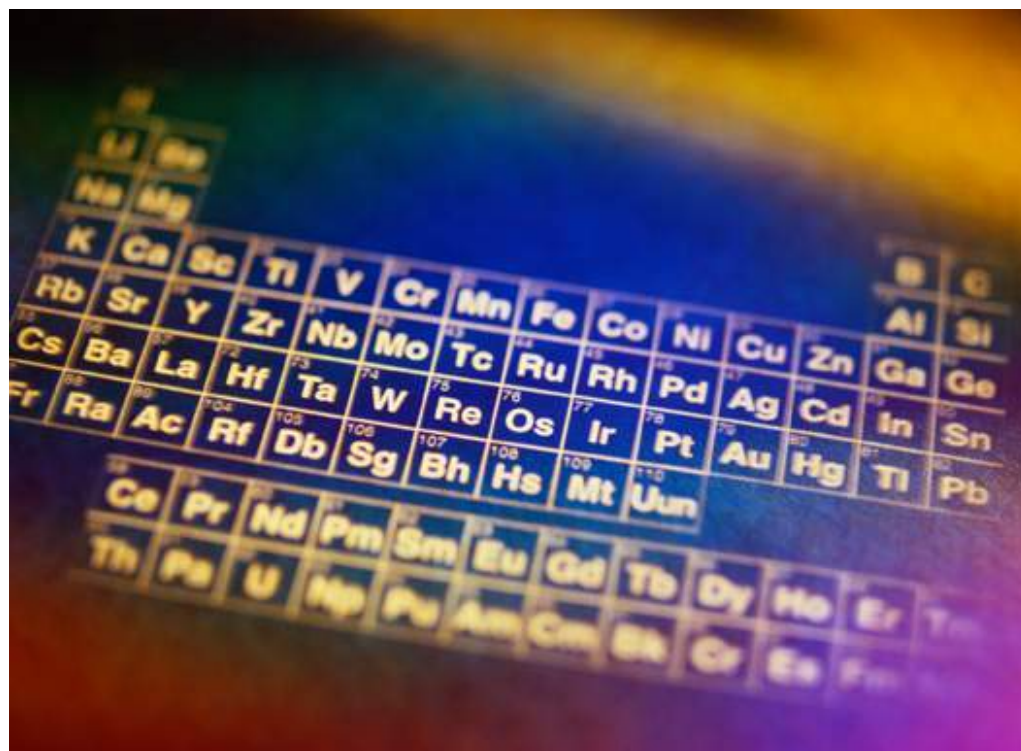
François Legrand | T. +33 (0)1 64 50 27 53 | francois.legrand@cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Direction de la Communication | Service Information-Média

91191 Gif-sur-Yvette Cedex | T. +33 (0)1 64 50 20 11 | F. +33 (0)1 64 50 28 92

Établissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019



Classification périodique des éléments chimiques.

Sommaire

La chimie verte, une réponse aux enjeux du développement durable	4
<i>Répondre à des besoins vitaux</i>	4
<i>Chimie verte au CEA</i>	4
<i>Un concept né il y a plus de vingt ans</i>	5
<i>Les défis de la chimie verte pour la recherche et l'industrie</i>	5
Recycler les métaux.....	7
<i>Récupérer l'argent métal des cellules photovoltaïques</i>	7
<i>Echapper aux tensions sur l'approvisionnement en terres rares.....</i>	8
Remplacer des composés dangereux ou coûteux	10
<i>Se passer du chrome cancérigène pour l'adhérence des peintures</i>	
<i>aéronautiques.....</i>	10
<i>Se passer du platine dans les piles à combustible pour en réduire le coût.....</i>	11
<i>Se passer du ruthénium toxique dans les cellules photovoltaïques</i>	
<i>transparentes et colorées</i>	12
<i>Des batteries propres et compétitives</i>	14
<i>Remplacer les terres rares des aimants par des nanofils magnétiques.....</i>	16
Transformer des déchets en produits utiles	17
<i>Des formamides fabriqués à partir du recyclage de deux déchets.....</i>	18
<i>Des composés aromatiques tirés de la lignine naturelle</i>	19
<i>Du méthanol à partir du CO₂ en passant par l'acide formique</i>	19
Des concepts nouveaux pour la synthèse chimique.....	20
<i>La chimie sous ultrasons</i>	20
<i>Fabriquer de l'hydrogène à partir de l'eau</i>	22
Les apports des sciences du vivant à la chimie verte.....	26
<i>Réduire les émissions de dioxyde de carbone</i>	26
<i>Bioremédiation : la biologie pour réhabiliter les sols</i>	28
<i>Les microalgues produisent des molécules d'intérêt.....</i>	32
<i>Les enzymes et les bactéries fabriquent des molécules d'intérêt</i>	39
La chimie, au cœur des enjeux d'un nucléaire durable	40
<i>Une vision globale des matières.....</i>	40
<i>Le cycle du combustible fermé</i>	41
<i>Les procédés du cycle du combustible.....</i>	44
<i>Intensification des procédés, un enjeu de R&D.....</i>	46
<i>Valorisation à l'ensemble de la filière nucléaire : la chimie au cœur de</i>	
<i>l'assainissement et du démantèlement des installations.....</i>	50
<i>Valorisation au-delà de la filière nucléaire.....</i>	52
Annexe 1 : 5 défis de société pour la chimie verte	54
Annexe 2 : les douze principes fondateurs de la chimie verte	55

La chimie verte, une réponse aux enjeux du développement durable



La chimie est omniprésente dans notre quotidien. Le dentifrice, les plastiques ou les crèmes solaires sont autant de produits élaborés grâce à des procédés chimiques. La chimie verte est inspirée du concept de développement durable. Elle intègre l'optimisation de l'efficacité et du coût énergétique des procédés, l'économie et le recyclage de matières premières et des sous-produits des réactions chimiques, la réduction des déchets ultimes et de l'impact sur la santé de l'Homme et sur l'environnement. Car la chimie moderne repose sur un paradoxe : la nécessité de produire en quantité de plus en plus importante (du fait d'une démographie croissante, pour notre développement ou notre confort) tout en réduisant ses impacts sur notre environnement et notre santé, et en garantissant la sécurité sanitaire.

Le développement croissant de la chimie mondiale

Le Programme des Nations unies pour l'environnement (UNEP, repris par le rapport du Commissariat général au développement durable, en France) estime le potentiel de développement de la chimie dans l'intervalle 2012-2020, de 25 % en Amérique du Nord et en Europe occidentale, de 35 % en Europe émergente et de plus de 45 % dans la zone Asie-Pacifique.

Extraits du rapport du Commissariat général au développement durable (mars 2013)

Répondre à des besoins vitaux



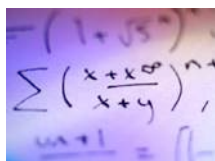
Produire plus et mieux tout en consommant et en rejetant moins, tel est l'enjeu de l'industrie aujourd'hui. Il s'agit de faire face au développement de l'humanité qui pourrait compter près de 9 milliards d'individus à l'horizon 2030-2050, et consommer moins pour préserver la planète (en prélevant moins de matière première, en rejetant moins de déchets et en consommant moins d'énergie). Ainsi, à l'aube du XXI^{ème} siècle, la chimie est révolutionnée par l'émergence du concept

de chimie verte dans le but de relever cinq grands défis : produire de la nourriture (agriculture, élevage), produire des médicaments, produire de l'énergie, produire de l'eau potable, protéger l'environnement.

Chimie verte au CEA

Dans ses quatre grands domaines d'intervention que sont les énergies bas carbone (nucléaire et renouvelables), les technologies pour l'information et les technologies pour la santé, les Très grandes infrastructures de recherche (TGIR), la défense et la sécurité globale, le CEA mène des recherches et développe des solutions technologiques qui contribuent au développement durable. Plus particulièrement en chimie, les programmes du CEA s'inscrivent dans le cadre d'une innovation responsable et sûre et ils répondent aux critères de la chimie verte. Le présent dossier recense de nombreux exemples de recherches en cours, de résultats scientifiques et de réalisation qui en témoignent.

Un concept né il y a plus de vingt ans



Le concept de chimie verte est apparu aux Etats-Unis dans les années 90. A l'époque, le but recherché était de concevoir des produits et procédés chimiques permettant de réduire, voire d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Mais c'est en 1998 que Paul Anastas et John Warner, chercheurs à l'Agence américaine pour l'environnement (EPA), ont jeté les bases théoriques de cette nouvelle discipline en publiant un ouvrage¹ énonçant 12 principes fondateurs² (voir en annexe).

Les défis de la chimie verte pour la recherche et l'industrie



La chimie verte représente une réelle rupture entre la chimie du XX^{ème} siècle et celle du XXI^{ème} siècle. Au XX^{ème} siècle, la conception et la mise au point de procédés chimiques étaient essentiellement basées sur un objectif d'optimisation des réactions. Aujourd'hui, les procédés chimiques sont issus d'une conception globale qui tient compte à la fois de la nature et la quantité de matière mis en jeu (matières premières et solvants), la dépense énergétique requise (notion de chimie douce), la quantité de déchets via le recyclage, ainsi que la possibilité d'analyser les matières en jeu à toutes les étapes sur des quantités d'échantillons réduites (chimie analytique verte).

Implication croissante des industriels



Le rapport du Commissariat général au développement durable (CGDD), de mars 2013, note pour la chimie verte une « *implication croissante des industriels* ». Le rapport indique que « *le secteur de la chimie, et en particulier de la chimie verte et de la chimie du végétal, repose sur une forte composante innovation.* ».

Passer des champions technologiques aux champions industriels

« *En Europe, compte tenu des difficultés rencontrées depuis plusieurs années par le secteur de la chimie, sa capacité à innover, à investir et à se positionner sur la chimie verte, reste incertaine*, poursuit le rapport. *En effet, on assiste depuis 1998 à une baisse significative de la part relative des investissements, passée de 7,5 % du chiffre d'affaires à 4,8 % en 2010. Pourtant, au cours des dix prochaines années il sera de plus en plus difficile de prospérer dans les conditions actuelles de production, de sorte que le maintien des parts de marché de la chimie européenne devra probablement passer par un virage vers la chimie verte. [...] Un enjeu fondamental reste de réussir la mise en*

Poids économique de la chimie en France

- Marché : 86,7 milliards d'euros en 2011 (UIR, 2011)
 - Emplois : 156 000 en 2011 (UIR, 2011)
 - Emplois directs dans la chimie du végétal : 23 410 en 2011 (ADEME, 2012)
 - Engagement d'ici à 2017 de l'industrie chimique française : utiliser 15% de matières premières d'origine végétale
- Extraits du rapport du Commissariat général au développement durable (mars 2013)*

¹ (Green Chemistry : Theory and Practice - Anastas, P. T.; Warner, J. C., Oxford University Press: New York, 1998).

² Repris par S. Sarrade dans 'La chimie d'une planète durable' (Editions du pommier, 2011)

œuvre industrielle des innovations afin que les champions technologiques deviennent des champions industriels sur le territoire. »

Les compétences en France face aux enjeux de l'innovation



Le rapport classe les critères déterminants pour la croissance de la filière industrielle de la chimie verte : si le prix et la sécurité d'approvisionnement en énergie et les attentes des parties prenantes et des consommateurs sont classés comme facteurs de croissance, les verrous technologiques sont considérés comme des freins au développement. En 2009, la filière était considérée « en émergence », en 2012 elle se situait en phase dite de « décollage » (la troisième phase étant la « maturité »).

Toujours selon le CGDD et spécifiquement pour la chimie verte, la France aurait « *des compétences et des connaissances à faire valoir* » face à un potentiel de développement du marché mondial à l'horizon 2020 qualifié d'« *important* » et en s'appuyant sur un marché national estimé entre 1 et 5 milliards d'euros.

Recycler les métaux



Le recyclage des métaux, en particulier dans les objets technologiques, constitue aujourd'hui des gisements d'économie et de croissance, en plus d'être impératifs pour l'environnement. Mais les nombreux procédés d'extraction dont disposent les industriels sont fortement polluants et coûteux. Ils peuvent nécessiter des solvants hautement volatiles, inflammables voire toxiques ou corrosifs (cyanure, eau régale). Cela implique de lourdes infrastructures de confinement et de traitement.

Récupérer l'argent métal des cellules photovoltaïques

Pour réduire cette facture environnementale et financière, les chimistes du CEA Liten s'intéressent aux liquides ioniques, qui ont l'avantage d'être ininflammables et pas ou très peu volatiles. Leur stabilité thermique (liquide à l'air ambiant et décomposition entre 200°C et 400°C), chimique et électrochimique (entre 4 et 6V) permet d'envisager des voies de traitements inaccessibles jusqu'alors. Leurs propriétés physico-chimiques sont modulables au travers d'une « quasi » infinité de combinaisons et d'associations de cations et d'anions. Ceci les rends particulièrement attractifs dans de nombreux champs d'applications (synthèse chimique, électrolyte de batteries Li-ion, dépôt métallique, catalyse,...), mais leur prix et leur méconnaissance limitent encore grandement leur utilisation à grande échelle.

Liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieures à la température ambiante.



Les chercheurs du CEA comptent développer l'utilisation des liquides ioniques dans le recyclage des métaux. En 2014, ils ont conçu et mis en œuvre un procédé de récupération d'argent dans des panneaux photovoltaïques usagés. Ils ont identifié plusieurs catégories de liquides ioniques pour dissoudre l'argent puis le récupérer par électrodéposition, sans émission de gaz, ni dégradation de molécules chimiques, ni chauffage. Des tests de lixiviation sur fil d'argent ont mis en évidence la dissolution de l'argent, alors que, dans des conditions similaires, l'acide nitrique très concentré ne l'attaque pas.

Lixiviation

Ce terme désigne les techniques d'extraction de produits solubles par un solvant.

Echapper aux tensions sur l'approvisionnement en terres rares

Les chercheurs du CEA Iramis s'intéressent à l'utilisation industrielle des terres rares. L'enjeu est de taille pour l'Europe, car la Chine contrôle plus de 95 % de la production mondiale de ces fameux éléments. Pour échapper à ce quasi monopole, les scientifiques tentent de développer des procédés pour exploiter

les déchets contenant ces terres rares, déchets décrits comme des « mines urbaines ». Ils tentent aussi de les remplacer par d'autres composés moins chers et plus disponibles.

Les terres rares

17 éléments atomiques (le scandium, l'yttrium et 15 éléments de la famille des lanthanides) sont indispensables aux technologies de pointe et à la croissance verte. Par exemple, les alternateurs des éoliennes à forte puissance contiennent jusqu'à 600 kg de néodyme. Les terres rares sont présents dans des accumulateurs et des aimants compacts de véhicules électriques. Ils sont aussi utilisés dans les alliages métalliques - dont ils augmentent la résistance à la corrosion-, dans les écrans cathodiques, les lampes fluorescence, dans certains lasers et dans des pigments colorés.

Recycler les métaux rares

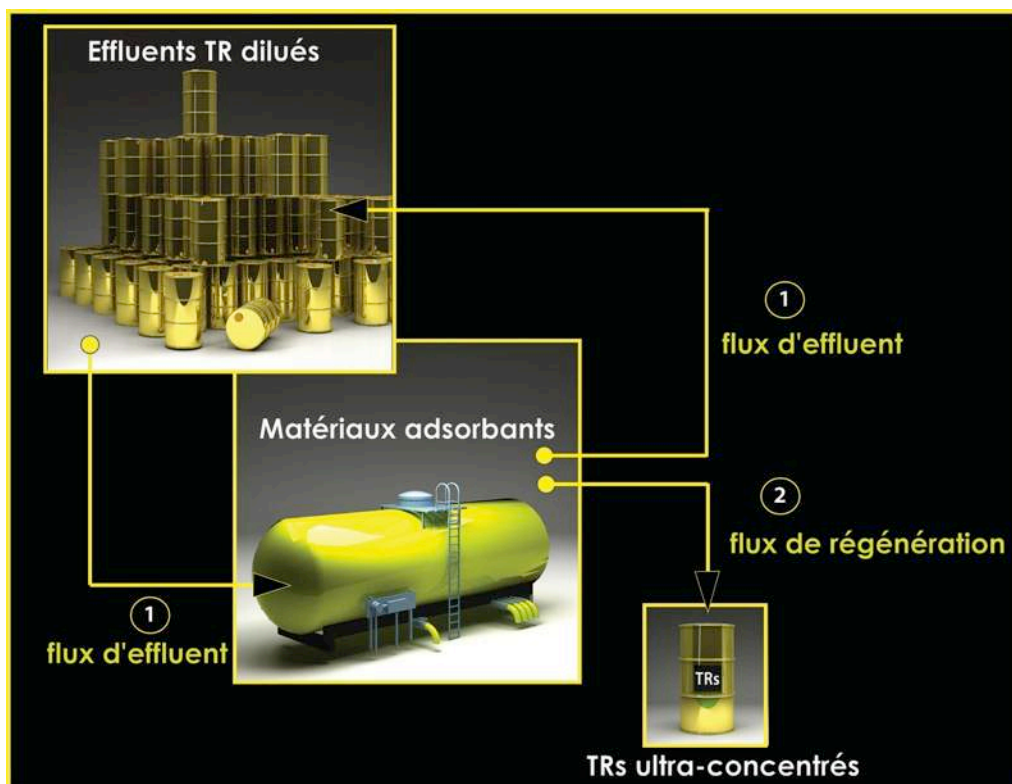
Des chercheurs du CEA et de l'université de Paris Sud s'attachent depuis plusieurs années à développer une technique pour piéger le césium, pour les besoins de l'industrie nucléaire. Par extension de leurs connaissances et de leur savoir-faire, ils ont mis au point une technique qui permet la capture sélective et simultanée de différents métaux en milieux liquides par de nouveaux matériaux adsorbants à base de fibres de carbone. Après capture, l'adsorbant est régénéré par l'application d'un potentiel

électrique, c'est-à-dire sans traitement chimique.

Ce projet, baptisé Cyter, a été soutenu par le Labex NanoSaclay en 2013 et a été primé au concours mondial de l'innovation lancé par l'Etat en 2014. Dans la foulée, ils ont fondé la start-up Ajelis, fournisseur de matériaux innovants pour la capture sélective des métaux lourds dans des liquides, pour industrialiser et commercialiser le procédé. Leur objectif est de pouvoir récupérer des terres rares contenues dans les déchets de haute technologie pour minimiser leur impact environnemental et permettre le recyclage de ces métaux stratégiques et précieux pour de nombreuses applications industrielles. Ce recyclage, à partir de ces déchets, est déjà exploité en France à une échelle industrielle avec des procédés mécaniques et physiques de retraitement finalisés (après une dissolution en milieu acide) par une extraction liquide-liquide. Se déroulant en phase solide-liquide, le procédé d'Ajelis/Cyter est plus simple et produirait beaucoup moins d'effluents-déchets.



L'équipe d'Ajelis, au Palais de l'Élysée en juillet 2014, pour le projet Cyter primé au concours mondial de l'innovation lancé par l'État en 2014 © DR



Le schéma de principe de Cyter © DR

Remplacer des composés dangereux ou coûteux



A l'institut rayonnement-matière de Saclay (CEA Iramis), et à l'Institut nanoscience et cryogénie (CEA-UJF Inac), à Grenoble, les chimistes du CEA recherchent de nouveaux procédés qui permettent d'éviter l'utilisation de matériaux toxiques (chrome, ruthénium), ou trop chers (platine) dans des composants technologiques comme les cellules photovoltaïques ou les batteries. Cette approche, vertueuse, nécessite de repenser complètement les procédés de production. En s'appuyant sur une connaissance très intime des mécanismes de chimie et de physique atomique, les scientifiques imaginent et mettent en œuvre des ruptures technologiques très amont dans les synthèses chimiques.

Se passer du chrome cancérigène pour l'adhérence des peintures aéronautiques

Le chrome hexavalent (Cr dans son état d'oxydation VI, c'est à dire qui accepte six liaisons chimiques) est utilisé dans la préparation des métaux avant leur mise en peinture. Mais ce type d'atomes, classé comme cancérigène, devrait être interdit par la réglementation à très court terme.

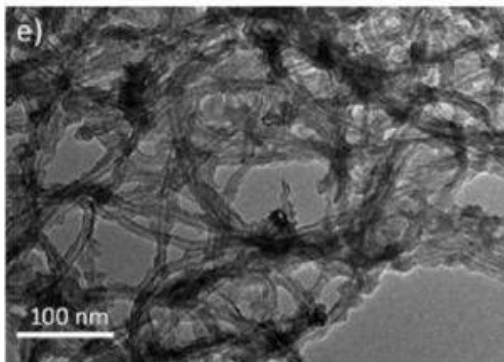
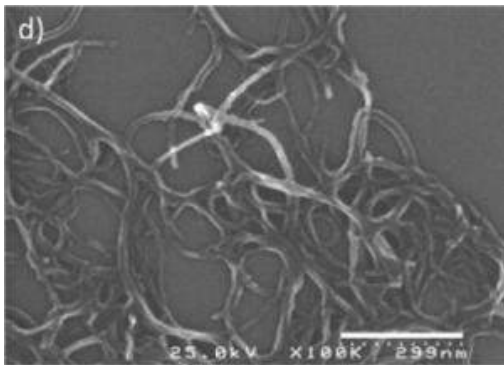
Pour s'en affranchir, des chimistes du CEA ont élaboré un procédé alternatif, baptisé SEEP (Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization), destiné à remplacer les primaires d'adhésion au chrome. SEEP permet d'électrogreffer un film mince hydrophile, compatible avec les peintures utilisées, sur les métaux de l'aéronautique (titane, aluminium et leurs alliages, aciers inoxydables, etc.). Des tests d'adhérence et de corrosion (2000 heures d'exposition à un brouillard salin neutre) ont été réalisés avec succès. Le nouveau procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet et donne lieu à une collaboration du CEA avec la société Protec Industrie, spécialiste des traitements de surfaces techniques et de peinture aéronautique.

Se passer du platine dans les piles à combustible pour en réduire le coût

Le platine est un élément de référence en matière d'efficacité catalytique, en particulier pour la filière hydrogène énergie : électrolyse de l'eau et réactions aux électrodes des piles à combustible. Son abondance limitée, et donc son coût élevé, interdisent cependant son usage généralisé dans des dispositifs à bas coût.

Pour éviter le recours au platine, les chercheurs de l'Institut rayonnement matière de Saclay (CEA Iramis) testent des structures hybrides supramoléculaires à base de nanotubes de carbone et de porphyrines de cobalt comme catalyseur électrochimique pour la réduction de l'oxygène. Les hybrides élaborés réduisent l'oxygène directement en eau ce qui les rend utilisables pour les piles à combustible de type "Proton Exchange Membrane Fuel Cells" – PEMFCs.

Ces travaux ont été publiés en avril 2014 dans le Journal of The American Chemical Society.

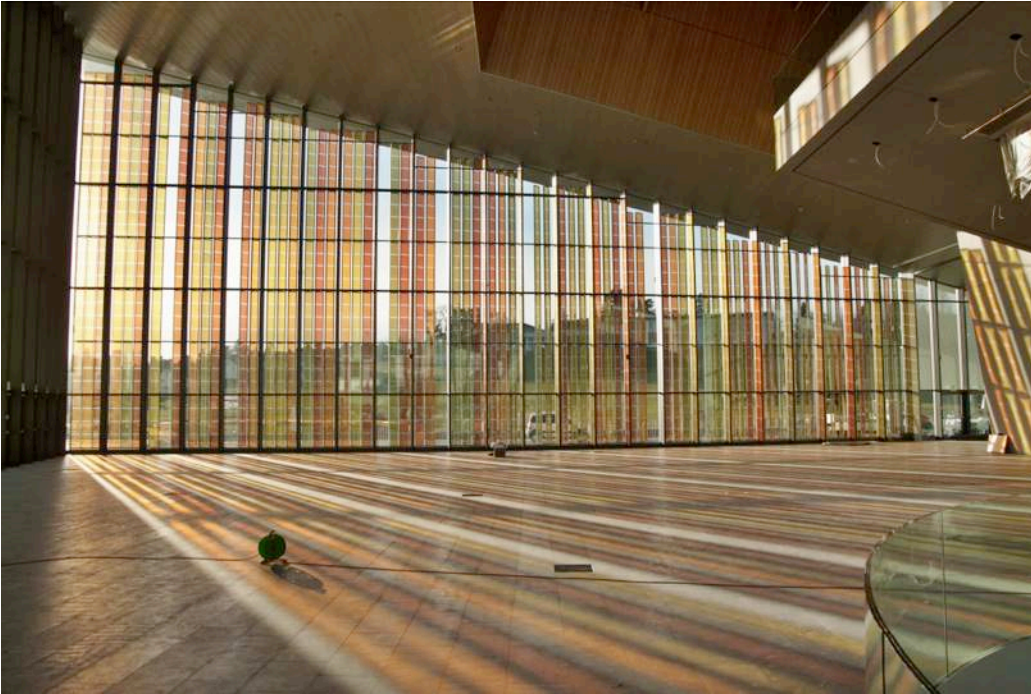


Images par microscopie à balayage (d) et par microscopie électronique à transmission (TEM) (e) de nanotubes multi-parois (MWNT), recouverts d'une couche de polymère CdP 1. © CEA

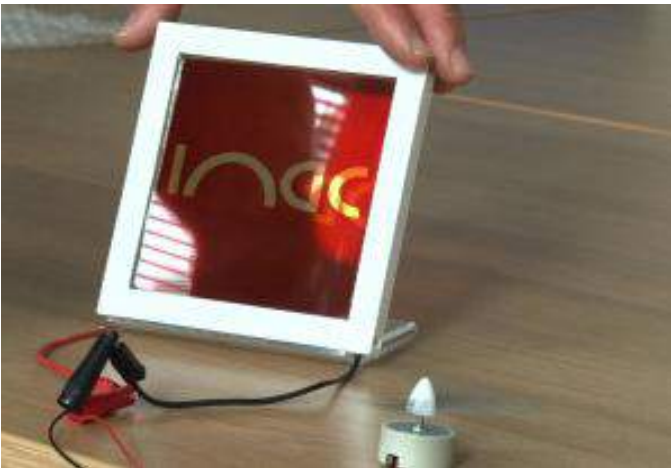
Se passer du ruthénium toxique dans les cellules photovoltaïques transparentes et colorées

Transparentes et colorées, les cellules photovoltaïques de Grätzel peuvent couvrir des façades de bâtiment en formant des motifs à la fois décoratifs et générateurs de courant électrique. En général, les électrodes de ces cellules sont en dioxyde de titane (TiO_2) et les colorants greffés sur leur surface contiennent du ruthénium, un métal toxique et rare.

Une équipe de l'institut nanosciences et cryogénie (CEA Inac) a fabriqué des cellules de Grätzel performantes en éliminant les colorants contenant le ruthénium. Les chimistes ont développé un colorant organique « photo-actif » optimisé pour absorber la lumière solaire et capable de se lier chimiquement à l'oxyde de titane. Les cellules intégrant cette nouvelle molécule atteignent des rendements de conversion de près de 10,2 %, une valeur équivalente à celle obtenue avec le colorant à base de ruthénium utilisé dans les mêmes conditions. Développée à l'échelle industrielle en partenariat avec une PME française et une PME suisse, cette nouvelle génération de cellules photovoltaïques présente une grande stabilité et a été déployée en façade du Palais des congrès de l'EPFL en Suisse.



La façade du Palais des congrès de l'EPFL en Suisse est équipée avec les cellules photovoltaïques semi-transparentes colorées, sur la base d'une technologie du CEA. (© EPFL)



Cellules de Grätzel développées au CEA © DM

Des batteries propres et compétitives

Dès la fin des années 90, pour les batteries électriques en technologie Li-ion, le CEA a développé des électrodes à base de fer ou de manganèse en alternative aux traditionnels oxydes de cobalt et de nickel, dont les composants sont coûteux et potentiellement toxiques et allergisants.

Aujourd'hui, les chimistes du CEA (Liten et Inac) étudient notamment des matériaux organiques pour les électrodes, pour tenter de s'affranchir du cobalt et du nickel voire utiliser des matériaux issus de la biomasse.

Le CEA Liten développe également des procédés de fabrication des électrodes soit en milieu aqueux, soit par voie sèche, permettant d'éviter les solvants organiques toxiques et corrosifs utilisés industriellement (comme le N-méthyl-2-pyrrolidone). Ces solutions produisent de bons résultats pour les électrodes mais les recherches doivent se poursuivre car certains matériaux ne sont pas encore compatibles avec ces procédés.

Ils ont par ailleurs déposé, entre 2007 et 2012, plusieurs brevets sur des électrolytes aqueux plus sûrs et plus performants, en termes de puissance, que l'électrolyte organique inflammable actuellement utilisé. D'autres voies étudiées consistent en l'utilisation d'électrolyte à base de liquides ioniques, ou bien d'électrolyte solide (polymère ou céramique), pour améliorer la sécurité et améliorer certaines performances dont la durée de vie.

Electrodes & électrolyte

Electrode : Pièces conductrices, à base de poudres d'actifs chimiques, fixées aux pôles d'un générateur électrique. Le matériau d'électrode positive est le composant le plus critique pour les performances de la technologie Li-ion. C'est généralement un alliage d'oxydes de cobalt et de nickel, dont les composants sont coûteux et potentiellement toxiques et allergisants.

Electrolyte : Substance ou composé qui permet le passage du courant électrique par déplacement d'ions entre deux électrodes. Dans les batteries Li-ion l'électrolyte, généralement liquide, est basé sur un sel de lithium dissout dans un solvant organique à base de plusieurs carbonates, inflammable.

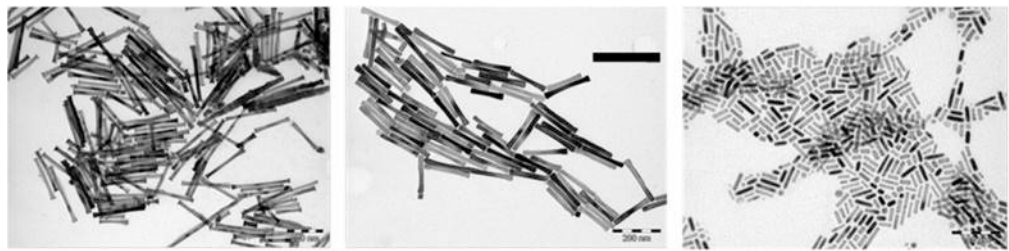


Au CEA Liten : Réacteur de synthèse de matériau organique pour électrodes de batteries qui permettra de produire plusieurs centaines de grammes à chaque lot (contre seulement quelques grammes actuellement). © CEA

Remplacer les terres rares des aimants par des nanofils magnétiques

Les aimants permanents sont présents dans de nombreux dispositifs technologiques. Les aimants à base de terres rares tels que les alliages néodyme-fer-bore (NdFeB) ou samarium-cobalt (SmCo) posent deux problèmes : la difficulté d'approvisionnement et une chimie séparative polluante. Les chercheurs de l'Iramis, de l'Insa de Toulouse et de l'Université Paris-Diderot se sont attachés à obtenir des propriétés magnétiques similaires à celles de ces alliages avec des métaux simples tels que le Co. Une synthèse chimique en phase liquide (procédé 'polyol') permet d'obtenir de grandes quantités (plusieurs grammes) de nanofils de cobalt monocristallins de grande longueur (200 nm) avec des diamètres très faibles (8 nm). Les matériaux fabriqués à partir de ces fils ont des propriétés magnétiques équivalentes à celles des aimants en alliage SmCo.

Ces travaux ont été publiés en janvier 2014 dans le Journal of Nanoparticle Research.



Par synthèse chimique en phase liquide (procédé polyol), il est possible d'obtenir des nanofils de cobalt monocristallins de grande longueur (200 nm) avec des diamètres très faibles (8 nm).

Transformer des déchets en produits utiles



Alors que l'industrie chimique représente 12 % de la valeur ajoutée de l'industrie manufacturière en Europe, ce segment repose encore massivement sur l'utilisation de ressources fossiles et 95 %

des composés organiques qu'il produit dérivent du pétrole et du gaz naturel. Afin d'améliorer la durabilité de cette activité industrielle, il est nécessaire d'amorcer un changement de ressources primaires, pour se tourner vers des matières carbonées renouvelables tels que le CO₂ ou la biomasse non-alimentaire.

Fort de son expertise en chimie moléculaire, catalyse et calculs quantiques, l'Institut rayonnement matière de Saclay (CEA Iramis) développe de nouveaux procédés catalytiques et catalyseurs performants pour la valorisation du CO₂ et de la ligno-cellulose naturelle. Le laboratoire a développé sept nouveaux procédés permettant de convertir le CO₂, dans des conditions douces de température et de pression, en des produits à haute valeur ajoutée. Ces produits présentent un intérêt pour les domaines des engrais, des pesticides, des solvants et des adhésifs, tels que le méthanol, les formamides et les méthylamines.

Sur la base de modélisations théoriques, les chercheurs ont réussi à s'affranchir des catalyseurs métalliques, posant des problèmes de coût, de toxicité et de disponibilité, pour mettre au point de nouveaux catalyseurs sans métal pour la conversion du CO₂. Des voies de synthèse radicalement nouvelles de composés aromatiques, de formamides et de méthanol sont présentées ici.

Captage, stockage et valorisation du CO₂

« Une filière qui en dépit de développements technologiques rencontre des difficultés majeures d'un point de vue économique (coût des projets, coût du carbone), d'acceptabilité sociale des projets et du financement. » (extrait du rapport du Commissariat général au développement durable, mars 2013)

Formamides

molécules organiques utilisées par exemple dans la synthèse de vitamines, de médicaments, de colles, etc.



Vue du laboratoire du CEA Iramis consacré aux recherches sur les nouveaux procédés catalytiques et catalyseurs performants pour la valorisation du CO₂ et de la ligno-cellulose naturelle © CEA



Travail en boîtes à gant au laboratoire du CEA Iramis consacré aux recherches sur les nouveaux procédés catalytiques et catalyseurs performants pour la valorisation du CO₂ et de la ligno-cellulose naturelle © CEA Iramis

Des formamides fabriqués à partir du recyclage de deux déchets



Pour obtenir des formamides (voir définition page précédente), la pétrochimie recourt habituellement à la dégradation de charbon et d'hydrocarbures.

Grâce à une nouvelle génération de catalyseurs qu'elle a développé, une équipe du CEA et du CNRS est parvenue à produire des formamides à partir de CO₂ et du PMHS, un polymère issu de l'industrie des silicones.

Premièrement, les scientifiques ont mis au point un système qui permet d'obtenir des formamides à partir de CO₂, en une seule étape, dans des conditions respectueuses de l'environnement et avec un rendement élevé (une molécule de formamide est produite pour chaque molécule de CO₂ consommée).

Cependant, la réaction requiert l'interaction du CO₂ avec un réactif hydrosilane, coûteux. Grâce à la nouvelle génération de catalyseurs issus de la famille des carbènes, 2000 fois plus réactifs que ceux précédemment employés, les conditions de réalisation de la réaction ont été simplifiées, même à température ambiante et à la pression atmosphérique.

Il a donc été possible de substituer à l'hydrosilane des molécules de PMHS, un sous-produit stable et économique de l'industrie de l'électronique et du photovoltaïque, bien que celles-ci soit beaucoup moins réactives. Le procédé mis au point repose ainsi sur le recyclage de deux déchets industriels en même temps.

Des composés aromatiques tirés de la lignine naturelle

Issue des déchets de bois, la lignine est une source renouvelable de composés aromatiques mais sa structure polymérique très stable et hétérogène limite son utilisation. C'est pourquoi l'industrie chimique privilégie des procédés pétrochimique pour produire des composés aromatiques d'intérêt dans divers domaines. Afin de promouvoir l'utilisation de la lignine, le CEA Iramis a breveté en 2014 le procédé Calred permettant l'obtention de molécules aromatiques de haute pureté (>99 %) avec de hauts rendements, directement à partir de déchets de bois. Cette technologie présente l'avantage d'opérer à la température ambiante, en l'absence de catalyseurs ou réactifs métalliques.

Du méthanol à partir du CO₂ en passant par l'acide formique

Utilisable dans les piles à combustible à convertisseur intégré et dans les moteurs à combustion, le méthanol pourrait fournir la clé d'une production de carburant à haute densité énergétique, à partir de ressources renouvelables. Il peut en effet être obtenu à partir de CO₂. Cependant les catalyseurs existant pour la transformation directe par électrolyse du CO₂ en méthanol ne sont ni efficaces ni sélectifs. Quant à la réaction par hydrogénation, elle requiert encore l'utilisation de hautes pressions.

La réduction du CO₂ vers l'acide formique est, quant à elle, efficace et bien maîtrisée. Une alternative intéressante pour obtenir du méthanol à partir de CO₂ serait donc d'utiliser l'acide formique comme étape intermédiaire, à condition d'être ensuite capable de convertir efficacement ce dernier en méthanol.

En 2013, les premiers catalyseurs permettant la conversion de l'acide formique en méthanol voient le jour, avec les travaux du groupe de K. Goldberg à l'université de Washington. Mais ils requièrent l'utilisation d'un métal particulièrement coûteux (l'iridium) et le rendement ne dépasse pas 2 %.

En développant des catalyseurs à base de ruthénium, une équipe du CEA Iramis a atteint un rendement de 50 %. Le ruthénium est dix fois moins coûteux que l'iridium. Cette réaction permet donc de former du méthanol et deux molécules de CO₂ à partir de trois molécules d'acide formique. Le bilan carbone total est ainsi favorable puisque trois molécules de CO₂ sont nécessaires pour préparer trois molécules d'acide formique. Les chercheurs de l'Iramis s'attachent désormais à coupler les deux réactions (du CO₂ à l'acide formique puis de l'acide formique au méthanol) pour évaluer le rendement énergétique global de cette nouvelle voie de synthèse du méthanol à partir du CO₂.

*Ces résultats ont été publiés en ligne le 2 août 2014 dans la revue *Angewandte Chemie*.*

Des concepts nouveaux pour la synthèse chimique

Pour minimiser l'impact environnemental et le coût de fabrication des produits chimiques, les chercheurs du CEA explorent des principes physiques de rupture et mettent au point des procédés opérationnels. Parmi leurs travaux, deux thématiques de recherche sur des principes de synthèse chimique (chimie sous ultrasons et synthèse solaire) et deux appareils innovants (réacteur/échangeur et électrolyseur) sont présentés ici.

La chimie sous ultrasons

Les chercheurs de l'Institut de chimie séparative de Marcoule (CEA ICSM) mènent des études fondamentales sur les mécanismes des réactions sonochimiques en solutions homogènes et dans des systèmes hétérogènes.

La sonochimie

L'origine des effets chimiques des ultrasons (sonochimie) est la cavitation acoustique : nucléation, croissance et rapide implosion de bulles de gaz dans les liquides soumis à un champ ultrasonore. Le temps d'implosion est de l'ordre de la microseconde et le phénomène résultant induit des conditions locales de température et de pression extrêmes, estimées à plusieurs milliers de degrés et plusieurs centaines d'atmosphères, couplées à des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^{10} K. Cette concentration locale d'énergie constitue l'origine des phénomènes d'émission de lumière par les bulles de cavitation –la sonoluminescence– dans une phase homogène, mais également de l'activité chimique en solution et de l'évolution des systèmes en phase hétérogène (mélanges de phases non miscibles comme par exemple l'huile et l'eau). Chaque bulle de cavitation constitue en quelque sorte un microréacteur à haute température efficace pour réaliser des réactions chimiques sans réactifs additionnels et ne génère pas de déchets, respectant ainsi les principes de la chimie "verte".

Les systèmes étudiés sont en relation avec le nucléaire du futur qui s'inscrit dans une logique de développement durable. L'utilisation des ultrasons permet, dans des conditions précises, de favoriser des réactions chimiques à haut rendement sans apport de chaleur, de réactifs ou de catalyseurs et minimisent la quantité de déchets.

Réactivité sonochimique à l'interface solide-liquide.

Au sein d'un système hétérogène soumis à un champ ultrasonore, la cavitation acoustique présente certaines spécificités non observées en phase liquide homogène. En effet, à proximité d'une surface solide, l'implosion de la bulle de cavitation se fait de façon asymétrique et conduit à la formation de micro-jets de liquide dirigés vers la surface du matériau. L'addition de ces micro-jets aux ondes de chocs générées au moment de l'implosion des bulles engendrent une érosion importante de la surface des matériaux. L'irradiation ultrasonore permet également d'augmenter le transfert de masse grâce aux mouvements rapides du fluide autour des bulles diminuant ainsi les couches de diffusion à la surface des solides. Couplé à la création d'une rugosité de surface plus importante, ce phénomène conduit à une accélération significative des cinétiques réactionnelles en comparaison d'une simple agitation mécanique. Les chercheurs de l'ICSM s'intéressent principalement à la dissolution de solides réfractaires pour les applications liées aux matériaux nucléaires et au recyclage des terres rares et des platinoïdes. Par exemple, la lumière émise par le nuage de bulles de cavitation est capable d'exciter les ions des lanthanides (Tb^{3+}) dans une phase solide de phosphates mixtes $(Ce_{0.9}Tb_{0.1})PO_4$. Par ailleurs, pour la première fois, une équipe de l'ICSM a mis en évidence la dissolution catalytique d'oxydes de cérium en conditions douces.

Synthèse sonochimique de nanoparticules et sonocatalyse

La sonochimie peut être utilisée pour synthétiser des matériaux monodispersés de taille nanométrique. Des matériaux de forme et de nature diverses peuvent être synthétisés grâce aux conditions extrêmes générées pendant l'implosion des bulles de cavitation. Par exemple, il est possible de former des nanoparticules de métaux, de sulfures, de carbures ou bien d'oxydes métalliques.

Les bulles formées en cavitation par sonochimie possèdent deux sites réactionnels : les composés volatils réagissent préférentiellement dans le cœur de la bulle tandis que les composés non-volatils en solution réagissent préférentiellement dans la couche de liquide entourant la bulle, surchauffée au moment de l'implosion. En effet, grâce à ce chauffage local ou à la collision avec des particules "chaudes" autour des bulles de cavitation, il est possible d'initier des réactions chimiques avec des espèces non-volatiles. Une synergie entre ultrasons et catalyseurs hétérogènes a permis de développer une technique innovante pour traiter des effluents concentrés.

Les ultrasons permettent d'activer le catalyseur à la fois par chauffage local des particules de catalyseur et par accélération du transfert de matière. Par exemple, la réduction sonochimique de Pt(IV) en solutions aqueuses permet d'obtenir des nanoparticules de platine monodispersées sans ajout de réactifs réducteurs ou de tensioactifs. Ce processus peut être utilisé pour le dépôt de nanoparticules de platine sur des supports organiques et minéraux.

Fabriquer de l'hydrogène à partir de l'eau

L'hydrogène est utilisé dans de nombreux secteurs industriels (chimie, agroalimentaire, transformation du verre, sidérurgie, microélectronique). Il est également considéré comme un vecteur énergétique clé pour le stockage de l'énergie, en particulier dans la chaîne de conversion et de stockage des énergies renouvelables intermittentes, ainsi que pour les piles à combustible.

Mais les moyens de production actuellement mis en œuvre nécessitent de fortes sources d'énergie et émetteurs de gaz à effet de serre : l'hydrogène est très majoritairement produit par reformage de méthane/gaz naturel et la voie de production par l'électrolyse de l'eau nécessite de grandes quantités d'électricité. Au CEA Iramis et au CEA Liten, différentes équipes cherchent à développer des matériaux et des procédés qui permettront de réaliser l'électrolyse de l'eau avec un rendement qui donnera à l'hydrogène sa place dans le marché de l'énergie à des coûts acceptables.

De la rouille, du soleil et de l'eau pour produire de l'hydrogène

La photo-électrolyse de l'eau est un procédé permettant, à partir d'énergie solaire, de séparer les composés élémentaires de l'eau que sont l'hydrogène et l'oxygène en utilisant un semi-conducteur aux propriétés physiques adaptées.

Depuis quatre ans, des chimistes du CEA Iramis utilisent leur expertise dans la croissance de films minces d'oxydes pour élaborer des matériaux modèles

L'hématite

L'hématite pure est la forme la plus oxydée et la plus stable des oxydes de fer, de formule chimique Fe_2O_3 , qui cristallise dans la structure corindon (polymorphe alpha). C'est un des matériaux les plus prometteurs dans le cadre de la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau.

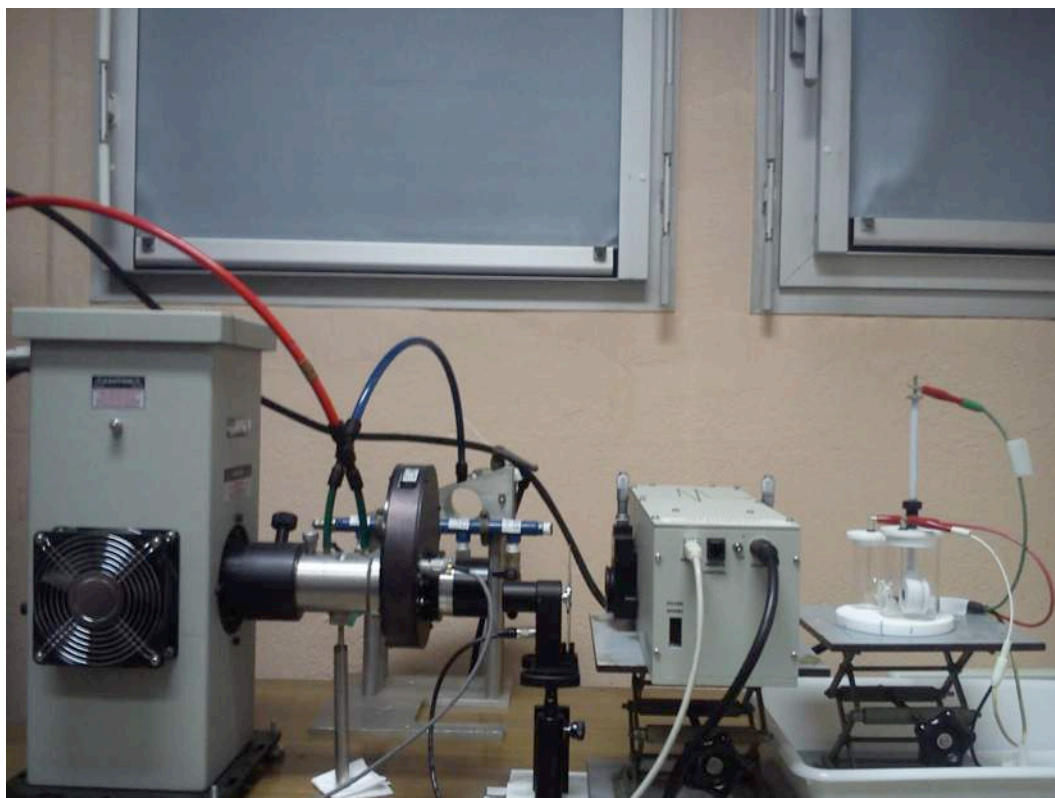
capables de convertir l'énergie solaire en hydrogène. Ils comptent optimiser les propriétés d'un semi-conducteur qui joue le rôle d'anode dans un processus de production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau.

Ils utilisent les techniques de caractérisation les plus avancées, notamment le rayonnement synchrotron, pour étudier des échantillons modèles monocristallins d'hématite. Ce minerai naturel est un des matériaux les plus intéressants en tant que photo-anode pour la photo-électrolyse de l'eau : il est peu coûteux, extrêmement

abondant sur Terre, stable et non polluant.

Les scientifiques ont voulu déterminer les paramètres pertinents pour améliorer la photo-électrolyse de l'eau par une électrode en hématite. Ils ont donc fabriqué et étudié des monocristaux de différentes épaisseurs (au maximum 50 nanomètres) contenant différents dopages en titane (quelques pourcents). Ils en ont mesuré les propriétés photoélectriques et ont obtenu, pour certaines combinaisons, un gain d'un facteur 100 du photo-courant et une augmentation de la longueur de diffusion des porteurs de charges.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le *Journal of Physical Chemistry*, en janvier 2014.



De gauche à droite : source lumineuse (ampoule à Xénon), système de refroidissement, monochromateur utilisé pour les mesures d'efficacité de conversions de l'énergie lumineuse en électricité, la cellule contenant l'échantillon à étudier dans une solution aqueuse où se fait la réaction, (c) M. Rioult/CEA

L'électrolyseur compact est efficace à 90 %

Le CEA Liten a validé en décembre 2014 un système de production d'hydrogène par électrolyse de la vapeur d'eau à haute température qui présente un rendement supérieur à 90%. Il ouvre de nouvelles voies aux marchés de l'hydrogène industriel et de l'hydrogène énergie.

Les différents procédés d'électrolyse de l'eau se distinguent essentiellement par leur température de fonctionnement qui conditionne la quantité d'électricité à apporter pour dissocier la molécule d'eau. Les équipes du Liten ont mis au point un système électrolyseur à 700°C produisant de l'hydrogène à partir de vapeur à 150°C et d'électricité avec une consommation électrique de 3,9 kWh/Nm³ (1) d'hydrogène.

Le système intègre un « stack » (empilement de cellules, cœur de la réaction de production d'hydrogène) performant et optimisé en terme de coût, ainsi que les composants auxiliaires nécessaires à la gestion fluïdique, thermique et électrique du système, de manière à le rendre autonome. Le système complet est compact, approximativement de la taille d'un réfrigérateur. Il permet de produire entre 1 et 2,5 Nm³ d'hydrogène par heure. La chaleur des gaz de sortie est récupérée pour préchauffer les gaz d'entrée grâce à des échangeurs thermiques haute température performants lorsque le système fonctionne en mode légèrement exothermique. Le rendement du système est supérieur à 90 %.

(1) Unité Nm³ : Il s'agit de 'normaux mètres-cube'. Les gaz étant compressibles le volume de matière peut changer en fonction de la température et de la pression. '10 normaux mètres-cube' correspondent à 10 m³ de gaz à 0°C et à une pression de 1 bar (pression atmosphérique).



Mesure d'étalonnage de l'équipement électronique de l'électrolyseur compact développé au CEA © D. Guillaudin/CEA

Les apports des sciences du vivant à la chimie verte

La biologie représente une voie d'apport à la chimie pour concevoir et développer des procédés qui répondent aux critères de la chimie verte. Les chercheurs s'attachent à domestiquer la complexité des synthèses chimiques que réalise naturellement le vivant pour recycler de la matière, réduire l'utilisation de catalyseurs coûteux et polluants, séparer des composants dans des conditions de chimie douce (à température, pression et acidité modérées). On donnera ici des exemples de recherches du CEA dans trois grandes voies d'exploration :

- la réduction des émissions de dioxyde de carbone : conversion du CO₂ en biomasse par des mécanismes bioinspirés ;
- la bioremédiation pour nettoyer un dépôt polluant dans l'environnement ou pour détruire des substances dangereuses (radionucléides, polluants chimiques, métaux lourds) ;
- la production, par la biologie et non par physico-chimie, de molécules organiques d'intérêt ou d'hydrogène.

Réduire les émissions de dioxyde de carbone

De nouveaux « cocktails enzymatiques » pour décomposer la biomasse végétale

L'institut de génomique (CEA IG, au Génomole d'Evry) a réussi à caractériser la grande diversité des activités enzymatiques permettant à une bactérie (*Clostridium phytofermentans*) de transformer par fermentation différents types de biomasse végétale en éthanol et en hydrogène. Ces travaux, ouvrent la voie au développement de cocktails enzymatiques et de microorganismes génétiquement modifiés, en vue de la production industrielle de biocarburants et de bioproduits à partir de la biomasse végétale.



Automate de culture continue pour adapter des microorganismes à des milieux et des conditions de croissance artificiels (biologie de synthèse). © C. Dupont/CEA

Bioremédiation : la biologie pour réhabiliter les sols



Les chercheurs de l'institut de biologie environnementale et biotechnologie (CEA Ibeb, à Marcoule et Cadarache) et de l'institut de recherches en technologies et sciences pour le vivant (CEA IRTSV, à Grenoble) développent des méthodes et des procédés pour réhabiliter, par voie biologique, des sols contaminés par des polluants (métaux ou radionucléides). Leur objectif est de stabiliser les polluants dans les sols (bloquer leur migration) via le système racinaire des plantes et/ou de réduire la teneur des sols en piégeant des polluants dans la biomasse végétale cultivée.

Des plantes pour dépolluer

Leurs recherches portent sur :

- la biodisponibilité des polluants dans la plante, c'est à dire la part de polluant effectivement assimilée par la plante ;
- le prélèvement racinaire (mécanismes moléculaires, compétition entre différents éléments chimiques) ;
- la capacité de la biomasse à accumuler les polluants ;
- les mécanismes de détoxification dans la plante c'est à dire les processus mis en œuvre par une plante pour inactiver les polluants (stockage et accumulation, complexation, forme chimique, ...).

Les chercheurs s'intéressent plus particulièrement aux plantes capables de fixer le césium, principal élément relâché lors des accidents des centrales de Tchernobyl et de Fukushima Daïchi. De très nombreux travaux scientifiques ont été publiés dans les différents pays concernés par les dépôts de radioéléments suite à l'accident de Tchernobyl : ils soulignent tous une forte variabilité dans la capacité à capturer des radioéléments selon les espèces (par exemple capture de grandes quantités de césium chez les lupins, les pois, le sarrasin ou le trèfle, et de faibles quantités chez la pomme de terre ou les légumes racinaires) ainsi que de fortes variations dans la teneur en radioéléments au sein d'une même plante (en fonction des structures aériennes, de l'organe considéré, ...).

La plante adaptée pour chaque situation

Dans une stratégie de réhabilitation d'un sol contaminé, les opérateurs peuvent choisir de cultiver des végétaux qui assimilent un minimum de polluant (par exemple lorsqu'il est nécessaire de consommer les productions sur place), ou au contraire des végétaux qui assimilent une quantité maximale de polluant pour l'éliminer progressivement du sol. Dans ce second cas, il faut ensuite gérer de grandes quantités de biomasse radioactive ou chargée en métaux lourds, qu'il faut pouvoir traiter de manière appropriée à l'échelle industrielle.

Ainsi, près de Tchernobyl, une telle biomasse fut souvent enterrée, permettant à court terme une reprise de l'activité agricole. Pour la région de Fukushima, la transformation de la biomasse contaminée comme source de bioénergie est à l'étude, en la brûlant par exemple dans des centrales à cogénération dotées de systèmes performants de filtration des fumées.

Les plantes, une alternative à un traitement physico-chimique

Il existe deux approches principales pour éliminer ou neutraliser partiellement un élément présent dans le sol à une concentration jugée toxique :

- des traitements physico-chimiques *in situ* ou après excavation (lixiviation, mise en andains —monticules de terre entreposée sous contrôle— ou labourage profond, lixiviation, incinération,...).
- des traitements *in situ* avec des végétaux.

La première approche est souvent efficace mais l'impact sur le terrain peut se révéler destructeur de la structure des sols et de la microflore associée. Elle est donc restreinte aux pollutions locales, de forte concentration, et ne peut pas convenir à la majorité des terres. Les deux approches ne sont pas concurrentes mais bien complémentaires, comme le montre le tableau ci-après.

Comparaison de deux approches principales pour la réhabilitation de sols contaminés par des métaux ou des radionucléides ; chaque approche présente des points forts ou faibles, selon les critères envisagés.

Traitements	Physico-chimiques	Biologiques
Surfaces concernées	petites	grandes
Type de milieu	très contaminés	modérément contaminés
Durée	semaines, mois	années
Coût	élevé	faible, surtout si les récoltes peuvent avoir une valeur économique
Impact sur les sols et les paysages	local mais fort (destructif)	nul à négligeable
Acceptabilité sociétale	si pas d'autre solution	technologie verte

Le programme Demeterres

La gestion des conséquences de l'accident nucléaire de Fukushima a révélé que les méthodes actuelles de réhabilitation des sols et effluents contaminés ne permettraient pas de restaurer durablement l'usage des sols, notamment pour l'agriculture. De plus, les volumes de déchets secondaires engorgent les filières de traitement.

Partenaires de Demeterres

- CEA Ibeb, à Cadarache
 - CEA Den, à Marcoule et à Saclay
 - IRSN à Cadarache
 - Inra & Cirad à Montpellier.
 Les contributions d'Areva et de Veolia visent la mise au point de technologies industrialisables d'ici cinq ans.

Le programme Demeterres, piloté par la Direction des sciences du vivant du CEA, a pour but de développer des technologies de bioremédiation sélective concernant les radionucléides (principalement le césium 137 et le strontium 90). Ces technologies devront être non intrusives et optimisées en matière de déchets secondaires et pouvoir être mises en œuvre à une échelle industrielle. Elles font appel aux biotechnologies (bio-remédiation et phyto-extraction) ainsi qu'à des méthodes

physico-chimiques dites éco-compatibles, pouvant impliquer notamment des molécules extractives d'origine biologique. Les technologies développées pourront éventuellement être transposées pour la réhabilitation des sites en cas de pollution chimique, même sans rapport avec la radioactivité. Le programme prévoit aussi un guide d'aide à la décision en situation post-accidentelle et une plateforme d'expertise mobilisable par les pouvoirs publics en cas d'accident.



Bioremédiation : cultures d'Arabidopsis Thaliana en conditions contrôlées pour l'étude de l'absorption des métaux lourds par les plantes. © P. Dumas/CEA



Des microbes qui détruisent le pesticide

Une équipe de l'Institut de génomique (CEA IG, Génopole Evry) s'est intéressée à la chlordécone, un pesticide organochloré aujourd'hui interdit dans le Monde (convention internationale de Stockholm sur les polluants organiques persistants, mai 2001). Massivement utilisé contre le charançon du bananier aux Antilles, ce pesticide est très toxique et persistant dans les sols et les eaux. Des échantillons de sol prélevés aux Antilles ont été mis en culture plusieurs années en présence de ce produit. Leur analyse chimique a révélé que certaines communautés microbiennes peuvent dégrader notablement la chlordécone. Le métagénome de ces communautés a alors été séquencé dans le but d'élucider les mécanismes de biodégradation de ce pesticide.

Les microalgues produisent des molécules d'intérêt

Les chercheurs de l'Institut de biologie environnementale et biotechnologie (CEA Ibeb, à Cadarache) et de l'Institut de recherches en technologies et sciences pour le vivant (CEA IRTSV, à Grenoble) explorent les secrets de la biologie des

microalgues en vue de leur domestication pour la production de diverses molécules d'intérêt : biocarburant (hydrogène, biodiesel...) ou molécules à haute valeur ajoutée telles que les oméga 3 ou les caroténoïdes utilisés en compléments alimentaires pour la santé humaine. Les chercheurs de l'Institut de biologie et de technologies de Saclay (CEA Ibtects) s'intéressent à la cyanobactérie *Spirulina* (la spiruline), bien connue en parapharmacie qui permet de prévenir les carences en vitamines (et la cécité) depuis plus de 1000 ans en Afrique et en Amérique du sud.

Microalgues et cyanobactéries

Organismes photosynthétiques unicellulaires vivant dans tous types d'environnement (océans, rivières, lacs, sol, désert, névés...), les cyanobactéries, anciennement appelées algues bleues, sont les organismes photosynthétiques les plus abondants de la planète. Par exemple, la Mer rouge doit sa couleur à la prolifération saisonnière de la cyanobactérie rouge *Trichodesmium erythraeum*.

Dans la nature, par leur activité photosynthétique, ces organismes utilisent l'énergie solaire pour produire une grande partie de la biomasse (le phytoplancton, premier maillon de la chaîne alimentaire), ainsi que de l'oxygène pour l'atmosphère. Ils jouent un rôle important dans le cycle du carbone et les cycles biogéochimiques des lacs et des océans. Les cyanobactéries fixent chaque année 25 gigatonnes de CO₂ dans leur biomasse.

Microalgues et cyanobactéries peuvent être cultivées dans des photobioréacteurs : le milieu de culture, liquide aqueux, est confiné dans un récipient aux parois transparentes, éclairé par de la lumière nécessaire à la croissance et à la multiplication des algues.

Deux fois plus de lipides à partir d'une microalgue

Des équipes du CEA, à Grenoble, sont associées à celles de la société Fermentalg, et s'intéressent à la production de micro-algues capable de produire beaucoup de lipides tout en consommant, au cours de leur croissance, des substrats carbonés d'origines diverses comme des sous produits de l'agriculture et de l'industrie agroalimentaire. Les recherches menées au CEA, dans ce domaine, portent principalement sur l'étude de micro-algues et de certains protistes. Les chercheurs s'attachent à l'analyse du métabolisme et du génome de ces micro-organismes.

En 2014, les équipes de Fermentalg et du CEA sont parvenues à modifier le métabolisme d'une microalgue marine afin d'augmenter l'accumulation de lipides en son sein. Cette microalgue est désormais capable de produire significativement plus d'huile que la souche originale, ce qui

laisse entrevoir des applications en bioénergies. Ce résultat a conduit au dépôt d'un brevet spécifique.

Fermentalg est précurseur en France de la bio-production de molécules chimiques à partir de micro-algues. La société dispose d'une large avance technologique sur le plan européen. Les développements en cours et les résultats obtenus à ce jour lui permettent de viser une exploitation industrielle dans un horizon proche dans des domaines aussi variés que l'alimentation humaine et la nutrition animale, les cosmétiques, la pharmacie, la chimie de spécialité ou de commodité, et les bioénergies. En collaborant avec le CEA, Fermentalg entend accélérer encore son développement pour devenir le leader européen du secteur.

Protistes

Organismes autres que les animaux, les champignons ou les plantes, dont l'organisation cellulaire est dite simple. Ils sont unicellulaires le plus souvent, ou multicellulaires mais sans tissus spécialisés. Ils constituent une part importante de la biodiversité : on estime qu'il en existe près de 300 000 espèces, essentiellement dans les océans.

Domestiquer les microalgues

La plate-forme biotechnologique Heliobiotec, à Cadarache (CEA Ibeb), explore les potentialités des microalgues pour la production d'énergie. Ces micro-organismes transforment, grâce à la photosynthèse, l'énergie solaire en énergie chimique avec une grande efficacité. Certains d'entre eux sont capables de produire de l'hydrogène ou d'accumuler des réserves lipidiques (jusqu'à 60% du contenu cellulaire) en utilisant l'eau, le CO₂ et l'énergie solaire comme ressources principales. Le potentiel de ces micro-organismes, si on les cultive à grande échelle, permet d'envisager la mise au point de procédés propres et durables de production de biocarburants. Plus d'une trentaine de chercheurs, ingénieurs, techniciens, post-doctorants et thésards travaillent dans cet objectif à Héliobiotec. Ils mettent en œuvre des équipements scientifiques de haut niveau, dont :

- des techniques pour le criblage à haut-débit de souches d'intérêt,
- un parc de photo-bioréacteurs instrumentés,
- des chambres climatiques en conditions contrôlées,
- des techniques d'analyse quantitative de l'expression de gènes,
- un ensemble de techniques séparatives (chromatographie gazeuse ou liquide à haute performance couplées à la spectrométrie de masse) pour l'analyse des lipides,
- un plateau technique de spectrométrie de masse pour l'analyse des gaz...
- ainsi qu'une cryobanque de microalgues et de cyanobactéries.

Les algues se cultivent au Soleil

Sur Heliobiotec, les chercheurs s'intéressent aux mécanismes biologiques de conversion et de stockage de l'énergie lumineuse par les microalgues. Ils s'attachent à sélectionner des souches de microalgues et à en optimiser les conditions de croissance. Des approches de génétique sont développées pour identifier les gènes clef permettant d'orienter le métabolisme cellulaire vers la production de molécules à forte teneur énergétique (hydrogène, lipides). Le but est d'établir des conditions optimales pour développer, à terme, une production industrielle utilisant la lumière du Soleil.

Au laboratoire, l'éclairage du photoréacteur est artificiel, pour contrôler toutes les conditions de l'expérimentation. A terme, le but est de pouvoir utiliser le rayonnement solaire pour faire croître la biomasse dans le milieu de culture.

Dans des conditions données, la production de lipides et la reproduction/croissance des microalgues sont en équilibre : si on change les conditions pour augmenter la production de lipides, la croissance peut diminuer. Par ailleurs, une croissance excessive rend le milieu nutritionnel plus opaque aux rayons lumineux, entraînant un ralentissement de croissance.

Les chercheurs travaillent donc à densité de biomasse constante, par l'ajout de milieu liquide de manière à obtenir un débordement qui permet d'éliminer une partie de la biomasse ; les lipides peuvent s'accumuler à l'intérieur des cellules. Ils sont dans ce cas récupérés par destruction des microalgues ; Le relarguage des lipides à l'extérieur des cellules est également à l'étude; il permettrait de conserver les cellules pour une production continue.



Bioréacteur éclairé avec son dispositif de pilotage sur l'un des plateaux techniques de la plateforme Héliobiotech (Cadarache) © CEA



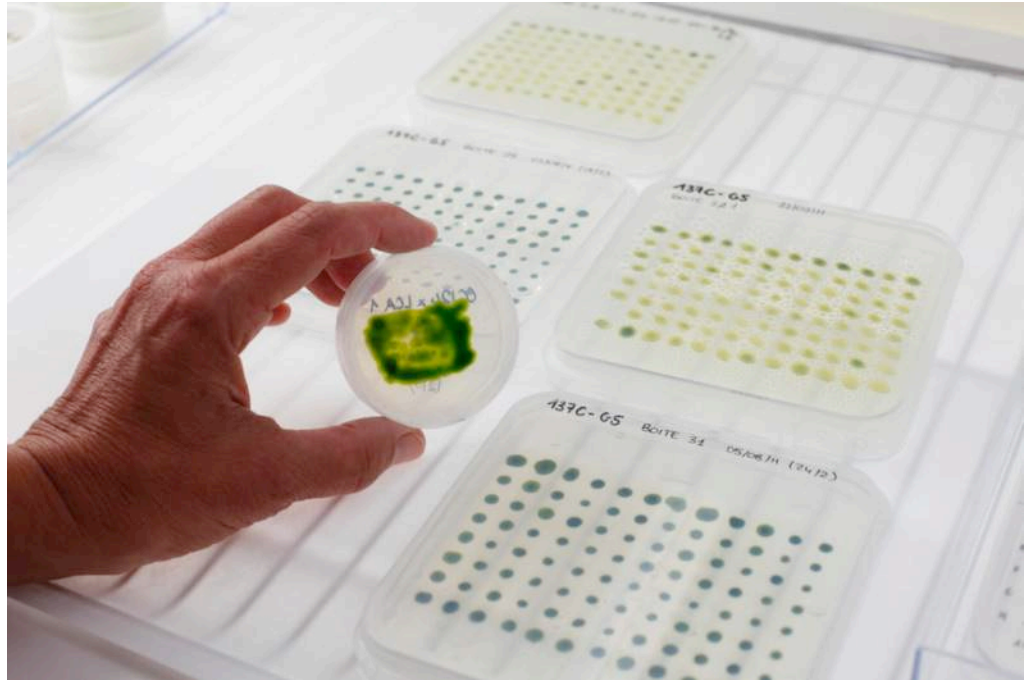
Sur la plateforme HélioBiotec © G.Lesénéchal/CEA

La microalgue produit de l'hydrogène

Des chercheurs du CEA ont isolé un mutant de l'algue microscopique *Chlamydomonas reinhardtii* qui présente une forte capacité de production d'hydrogène. Ils ont démontré que la production d'hydrogène est fortement limitée, chez la souche de référence non mutée, par un frein exercé sur le transfert des électrons vers l'enzyme hydrogénase, responsable de la production d'hydrogène. Or ce frein est levé chez l'individu muté, qui voit sa production d'hydrogène augmenter.



Cultures d'algues en erlenmeyer © G.Lesénéchal/CEA



Culture sur gélose © C. Lesénéchal/CEA



Casting de microalgues mutantes

Les chercheurs du CEA ont réalisé le premier guide de criblage à haut débit de mutants d'une microalgue verte modèle sur la base de leur teneur en huile.

La stratégie utilisée ? Isoler des microalgues mutantes dont les voies de synthèse ou d'utilisation des réserves d'huile sont altérées. Une banque de mutants de *C. reinhardtii* a donc été réalisée par insertions aléatoires dans le génome.

Le guide des chercheurs propose trois étapes pour cribler les souches obtenues selon leur teneur en huile. La première consiste à les cultiver en microplaque de 96 puits, puis, après avoir marqué les huiles avec un colorant fluorescent, à les cribler par cytométrie en flux. Cette étape est réalisée sur des cellules qui ont été cultivées en conditions soit de faible accumulation d'huile (culture normale en présence d'azote), soit d'accumulation maximum (carence nutritive en azote), soit de mobilisation des réserves (obscurité après une carence en azote). La deuxième étape consiste à répéter ce premier test en triréplicat sur les premiers mutants sélectionnés. Dans une troisième et dernière étape, les mutants confirmés sont cultivés à plus grande échelle et leur teneur en huile est quantifiée par chromatographie en couche mince. Sur les 1800 souches mutantes criblées, 31 ont été isolées pour leur teneur en huile plus élevée (ou plus faible) qu'une souche de type sauvage.

La méthode de criblage permet de sélectionner et d'isoler différents types de mutants. Elle donne la possibilité d'étudier la régulation des différentes voies de synthèse et mobilisation des huiles. Notamment, parmi les mutants sélectionnés, 5 sont capables de produire davantage d'huile en présence d'azote, c'est-à-dire en condition de croissance optimale de la biomasse. Ces mutants devraient aider à lever l'un des principaux verrous technologiques pour la production de biocarburants à partir de microalgues.

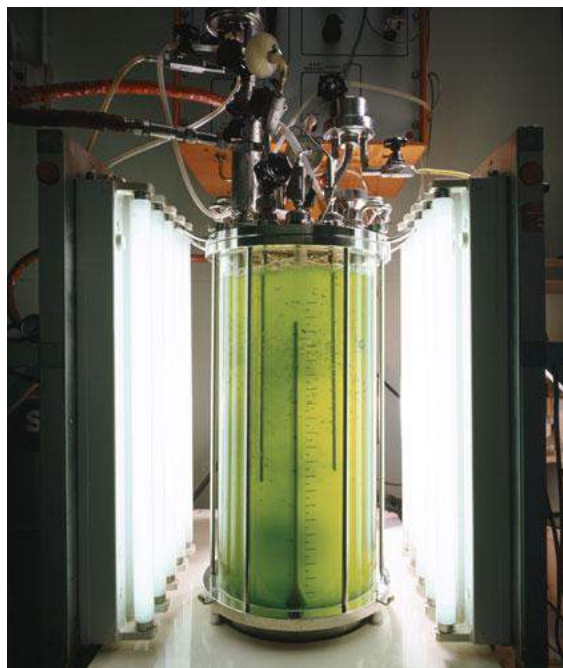
Des cyanobactéries reprogrammées pour faire de l'hydrogène

Par des approches de type « génie génétique », les chercheurs du CEA reprogramme le métabolisme de cyanobactéries, microorganismes connus pour leur production d'oxygène, afin de leur faire produire des biocarburants (éthanol, éthylène et hydrogène) à partir de ressources abondantes et peu coûteuses : énergie solaire, eau, sels minéraux et gaz carbonique. Une de ses équipes s'intéresse aux hydrogénases, des enzymes qui catalysent la production d'hydrogène. Cette synthèse s'opèrerait en cas de photosynthèse hyperactive, comme lors d'une brusque augmentation de l'éclairement, qui se traduit par un excès d'électrons. Ces derniers peuvent engendrer les fameux « radicaux libres », des dérivés réactifs de l'oxygène, responsables du stress oxydatif. La synthèse transitoire d'hydrogène serait alors pour ces microorganismes une manière de se protéger en évacuant le surplus d'électrons. Aussi minime soit-elle, cette production éveille l'intérêt des chercheurs en quête d'une méthode de production durable de l'hydrogène.

Hydrogénases
Enzymes qui catalysent de façon réversible la conversion des ions H⁺ (« protons ») présents dans l'eau en dihydrogène H₂

Ainsi, les chercheurs ont construit des mutants de la cyanobactérie modèle *Synechocystis* exprimant vingt fois plus d'hydrogénase que leurs homologues naturels. La synthèse de cette enzyme complexe nécessite onze protéines, cinq qui constituent l'hydrogénase proprement dite et six chargées de son assemblage. Les chercheurs ont inséré un promoteur très actif en amont des onze gènes codant pour les onze protéines impliquées dans la synthèse de

l'hydrogenase. Résultat: ces mutants produisent vingt fois plus d'hydrogénase. C'est la première fois qu'autant de protéines sont surproduites simultanément chez une cyanobactérie. Cependant, la production biotechnologique d'hydrogène est encore loin. Les prochaines étapes consisteront, d'une part, à comprendre pourquoi la surexpression massive des gènes ne se traduit « que » par une multiplication par vingt de la quantité d'enzymes, et d'autre part, à déterminer la structure tridimensionnelle de l'hydrogénase, grâce à la cristallographie par diffraction X.



Photoréacteur pour la croissance des algues © Antoine Gonin/CEA

Les enzymes et les bactéries fabriquent des molécules d'intérêt

Une bibliothèque de 5000 enzymes pour la chimie verte

Les chercheurs de l'Institut de génomique (CEA IG, Génopole, Evry) étudient la diversité des réactions chimiques catalysées par le vivant. Ils s'intéressent en particulier aux enzymes du métabolisme des bactéries. Ils ont ainsi constitué une bibliothèque de plusieurs milliers d'enzymes. Elles peuvent être sélectionnées pour intégrer une ou plusieurs étapes biocatalytiques dans une voie de synthèse chimique. Parmi ces nouveaux catalyseurs biologiques, la collection de nitrilases suscite l'intérêt aussi bien dans le monde académique qu'industriel. Faire travailler des enzymes *in vitro* n'est pas toujours aisé, en particulier lorsqu'il s'agit de catalyser des réactions en cascade. Dans ce cas, on peut modifier le génome de microorganismes en y introduisant les gènes correspondants à ces enzymes, le microorganisme ainsi modifié réalisera alors la voie de synthèse recherchée. C'est le but de l'ingénierie métabolique et de la biologie de synthèse.

La bactérie fabrique de l'isobutène pour le caoutchouc

La société Global Bioénergies cherchait à produire, à partir de biomasse, de l'isobutène, un précurseur du caoutchouc synthétique, de carburants et de divers matériaux. Mais ses ingénieurs ne disposaient d'aucune bactérie possédant toutes les enzymes nécessaires. Dans sa bibliothèque d'enzymes d'intérêt pour la biocatalyse, le CEA IG a sélectionné deux collections d'enzymes qui ont permis d'identifier les deux enzymes manquantes. Les ingénieurs de Global Bioénergies ont ensuite fait évoluer ces enzymes pour améliorer leurs performances et les ont introduites dans *E. coli*, une bactérie très utilisée comme organisme modèle dans les laboratoires.

De nouvelles enzymes pour la synthèse de molécules d'intérêt industriel

Les réactions d'oxydation sont des réactions particulièrement intéressantes en chimie, les enzymes sont des catalyseurs éco-compatibles et présentent une alternative aux catalyseurs usuels. Dans ce cadre, un projet collaboratif a été financé par l'ANR, avec un laboratoire académique marseillais et une société de biotechnologies. Le CEA IG a découvert de nouvelles enzymes d'oxydation permettant l'accès à des arômes difficilement synthétisables par la chimie conventionnelle. De plus, les chercheurs se sont intéressés à une réaction impossible à réaliser par des méthodes de chimie conventionnelle, l'introduction d'une fonction alcool sur une molécule. Ils ont ainsi trouvé des enzymes réalisant des réactions d'oxydation permettant la synthèse d'acides aminés non naturels précurseurs de produits à haute valeur ajoutée. Un brevet a été déposé.

La chimie, au cœur des enjeux d'un nucléaire durable

Une vision globale des matières

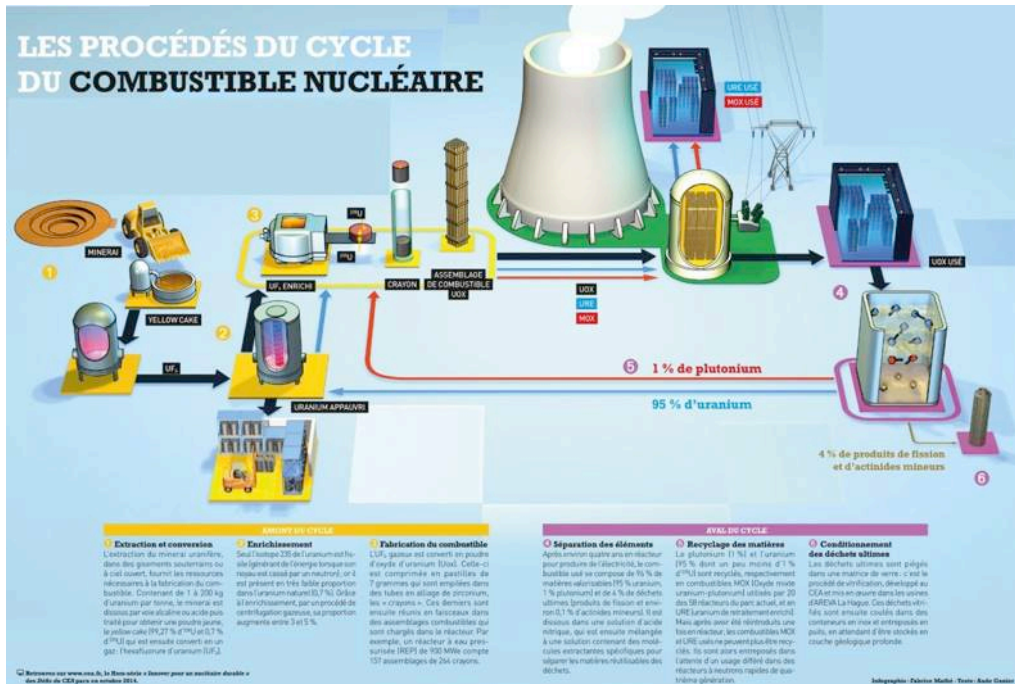


Pour économiser les ressources naturelles et compte-tenu des contraintes spécifiques liées aux matières radioactives et aux rayonnements ionisants, l'industrie électro-nucléaire a intégré depuis ses origines de grands principes qui correspondent à ceux qui seront structurés 50 ans plus tard sous le nom de chimie verte. Elle a en particulier privilégié l'économie de matière première, le recyclage et la minimisation des déchets ultimes, la réduction de l'empreinte environnementale et la maîtrise des risques d'exposition pour les travailleurs. Cette vision globale, de la matière première aux déchets, est au cœur même des préoccupations du nucléaire durable.

C'est ce qui a notamment amené à la mise en place de la stratégie de traitement et de recyclage des combustibles usés, qui permet de récupérer 96 % des matières et de confiner de façon sûre une quantité minimale de déchets radioactifs ultimes. Derrière cette stratégie globale, c'est tout un ensemble de procédés chimiques, qui intègrent eux aussi, chacun à leur échelle, ces grands principes de la chimie verte, avec par exemple un recyclage *in situ* des réactifs chimiques mis en jeu et une minimisation de la production de déchets secondaires. L'amélioration continue de ces procédés, non seulement en termes de rendement ou d'économie, mais aussi vis-à-vis des critères environnementaux constituent des enjeux de R&D qui structurent durablement l'innovation. C'est une des missions de la Direction de l'énergie nucléaire du CEA (CEA DEN) dont les recherches sont à l'origine de quasiment tous les procédés actuellement mis en œuvre industriellement par Areva dans son usine de La Hague et prépare aujourd'hui les procédés de demain. Ces compétences et cette expertise en chimie nucléaire trouvent aussi des applications dans d'autres domaines que celui du cycle du combustible, par exemple pour l'assainissement/démantèlement des installations nucléaires, avec la mise en œuvre de procédés de décontamination innovants, mais aussi au-delà de l'industrie nucléaire, en particulier pour l'extraction et le recyclage d'autres matières rares, comme les métaux critiques.

Le cycle du combustible fermé

Il y a plus de trente ans, la France a fait le choix pour son industrie électronucléaire d'un cycle dit « fermé ». Il consiste à traiter les combustibles usés, pour récupérer ses matières valorisables (uranium et plutonium), tandis que ses autres composés (produits de fission et actinides mineurs) constituent les déchets ultimes.



En effet, après son utilisation en réacteur, le combustible utilisé se compose de 96 % de matières valorisables (95 % uranium, 1 % plutonium) et de 4 % de déchets ultimes (principalement des produits de fission et environ 0,1 % d'actinides mineurs). Avec la stratégie de traitement-recyclage telle qu'elle est mise en œuvre industriellement en France :

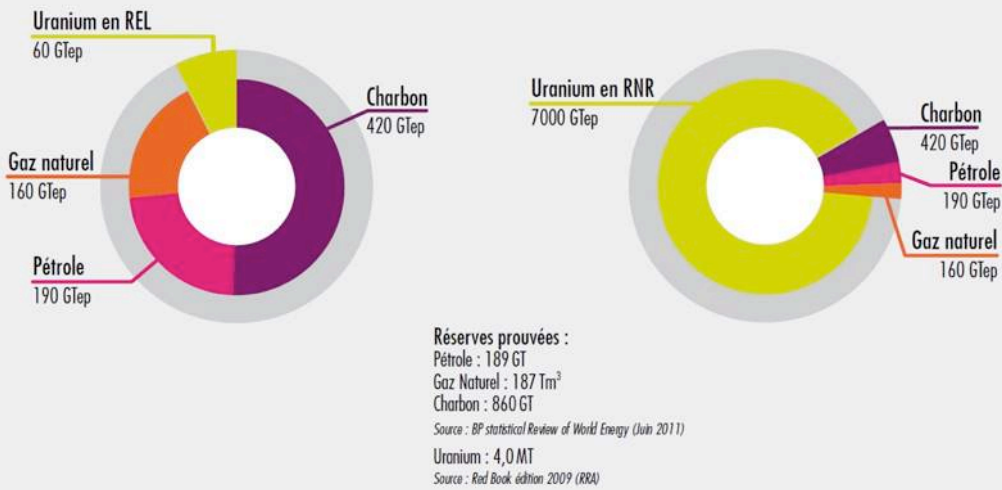
- Le plutonium et l'uranium sont recyclés, respectivement en combustibles MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium) utilisés dans 22 des 58 réacteurs du parc actuel, et en URE (uranium de retraitement enrichi) utilisé dans 4 réacteurs.
- Les déchets ultimes sont confinés dans une matrice de verre. Ces déchets vitrifiés sont ensuite coulés dans des conteneurs en inox et entreposés en puits, en attendant d'être stockés en couche géologique profonde.

Les opérations de traitement et de recyclage des combustibles usés ont aujourd'hui atteint une pleine maturité industrielle, résultat de décennies de R&D. Elles permettent d'atteindre des taux de recyclage très élevés (supérieurs à 99 %) tout en ne générant que très peu de déchets secondaires. Environ 30 000 tonnes de combustibles usés ont ainsi été traitées et près de 2 000 tonnes de MOX ont été fabriquées. Cette stratégie présente de grands atouts en termes de gestion durable des matières, avec notamment une économie des ressources en uranium naturel, pouvant avoisiner les 25 % si la totalité de l'uranium et du

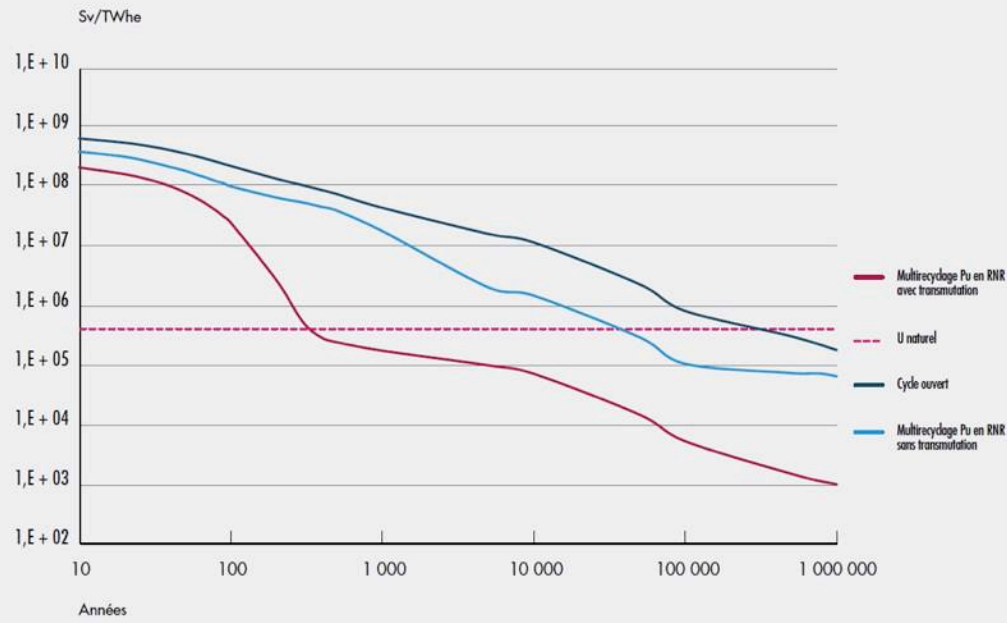
plutonium est recyclée, et un conditionnement sûr de déchets ultimes ne contenant pas de plutonium.

Toutefois, cette stratégie de traitement recyclage trouve ses limites dans le parc de réacteur à eau pressurisée actuel. En effet, pour des raisons de physique, les combustibles MOX et URE usés ne peuvent pas être recyclés dans ce type de réacteurs. C'est avec les réacteurs à neutrons rapides de quatrième génération, qu'elle pourrait trouver sa pleine mesure. Ceux-ci sont en effet capables de multirecycliser (recycler sans limitation) le plutonium et de valoriser toute la ressource en uranium (y compris l'uranium appauvri et de retraitement). Sur le plus long terme, ils permettent aussi d'envisager le recyclage de certains actinides mineurs, ce qui réduirait ainsi la radiotoxicité à long terme des déchets et l'emprise de leur stockage.

VALORISATION DE L'URANIUM EN RÉACTEUR À EAU (À GAUCHE) ET EN RNR (À DROITE)



RADIOTOXICITÉ DES DÉCHETS ULTIMES SANS OU AVEC TRANSMUTATION DES ACTINIDES MINEURS



Les procédés du cycle du combustible

La stratégie française de gestion des matières se traduit par la mise en œuvre industrielle d'un grand nombre de procédés. En amont, de la mine au réacteur, il s'agit, au travers de très nombreuses transformations successives, d'extraire, de purifier et d'enrichir l'uranium, puis d'élaborer les assemblages combustibles. En aval, il s'agit de séparer les matières valorisables des déchets ultimes, par des procédés chimiques fondés sur la dissolution des combustibles usés, l'extraction des matières valorisables par des molécules spécifiques et leur purification, et enfin de confiner les déchets ultimes.

Dans ce cadre, l'industrie électronucléaire a été amenée à rechercher des procédés toujours plus performants, mais aussi toujours plus « propres ». En effet, si le rendement est évidemment un des critères qui a présidé aux choix technologiques caractérisant ces procédés, d'autres critères ont depuis toujours été pris en considération, en particulier pour tenir compte des contraintes spécifiques liées aux matières radioactives, avec des enjeux en termes d'économie des solvants utilisés; de minimisation des déchets secondaires produits; et surtout de minimisation drastique de l'impact radiologique sur les travailleurs et l'environnement.

De nombreuses innovations technologiques ont permis de répondre à ces enjeux :

- développement de procédés les plus compacts possibles (ce qui minimise le volume utile et donc les matières utilisées) ;
- développement de procédés recyclant *in situ* leurs solvants ainsi que les sous-produits issus des réactions chimiques ;
- développement de procédés de grande durée de vie (tous les procédés mis en œuvre à La Hague, sont conçus pour durer sur toute la durée de fonctionnement de l'usine, soit plus de 40 ans), ce qui minimise les déchets technologiques ;
- développement de procédés utilisant le moins d'énergie possible (basse pression, basse température).

PUREX : séparer l'uranium et le plutonium

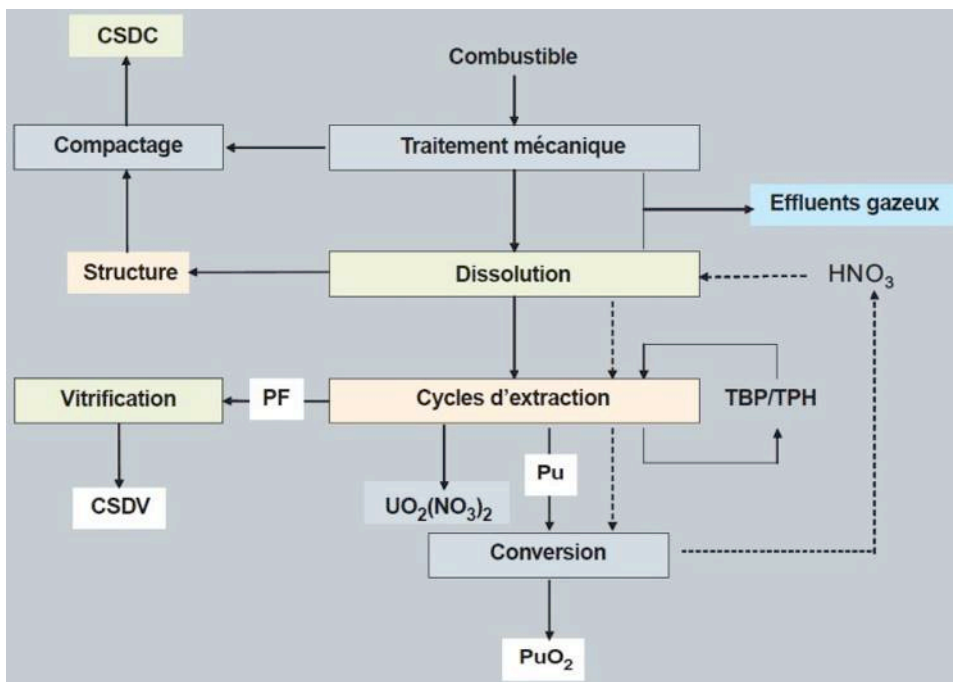
Le procédé PUREX consiste d'abord en une étape de mise en solution du combustible dans une solution d'acide nitrique, suivie d'une étape de séparation/purification de l'uranium et du plutonium par des techniques de séparation par solvant. À ces opérations principales sont associées des opérations permettant de recycler l'acide nitrique et les solvants d'extraction, de traiter les effluents liquides, gazeux et les déchets solides. Ainsi, les principales étapes du procédé comprennent :

- les opérations de tête de procédé qui permettent de découper et dissoudre l'assemblage combustible usé pour aboutir à une solution

nitrique contenant l'uranium, le plutonium, les produits de fission et les actinides mineurs ;

- les opérations de cœur de procédé qui, à l'aide de cycles d'extraction-dés extraction, permettent d'isoler l'uranium et le plutonium à recycler et d'aboutir à du nitrate d'uranyle et du nitrate de plutonium purifié (dans cette partie sont généralement incluses les opérations de recyclage de l'acide nitrique et du solvant) ;
- les opérations de conversion des matières purifiées en oxyde ;
- les opérations annexes de traitements des différents effluents liquides, gazeux ou des déchets solides produits au cours des opérations principales. Parmi elles, la vitrification des produits de fission et le compactage des déchets de structure.

Ce procédé, très performant, permet de récupérer plus de 99,8 % de l'uranium et du plutonium initial avec un degré de pureté très élevé (facteur de décontamination de l'ordre de 10 000 000 à 100 000 000) tout en produisant de très faible volume de déchets. Il présente une très faible empreinte environnementale et permet d'améliorer notablement l'empreinte globale du nucléaire, par exemple en termes d'émissions de CO₂, de rejets chimiques ou atmosphériques ou d'utilisation des terres agricoles.



Principales étapes du procédé PUREX

Intensification des procédés, un enjeu de R&D

Les performances des technologies déployées aujourd'hui pour la fabrication ou le traitement des combustibles sont tout à fait suffisantes, et ne constituent pas en ce sens un verrou technologique majeur. Ainsi, la R&D vise plutôt aujourd'hui à améliorer l'efficacité des procédés pour diminuer encore le coût, les quantités de déchets ou les rejets associés, et améliorer la sûreté. Cela doit ainsi permettre d'aller encore plus loin dans la compacité et la robustesse des installations notamment via le déploiement d'outils de contrôle et de pilotage encore plus performants. Il s'agit aussi d'explorer de nouveaux concepts technologiques, en ruptures avec les technologies actuelles. Sont décrits ci-après quatre exemples de recherches et d'innovations menées par le CEA.

De nouveaux extractants pour diminuer encore l'impact environnemental de l'extraction minière



Les procédés classiques de l'industrie minière utilisent des quantités massives d'acide afin de solubiliser de grande quantité de roches pour en extraire le minerai d'uranium présent en faible concentration. Cela conduit à produire en général de grandes quantités de stériles miniers dont il faut ensuite assurer la gestion sur le long-terme. L'extraction et la purification de l'uranium sont par ailleurs responsables de la majeure partie de l'empreinte environnementale globale de l'électronucléaire. Améliorer les procédés mis en œuvre à ces étapes permettra donc de réduire très significativement cette empreinte.

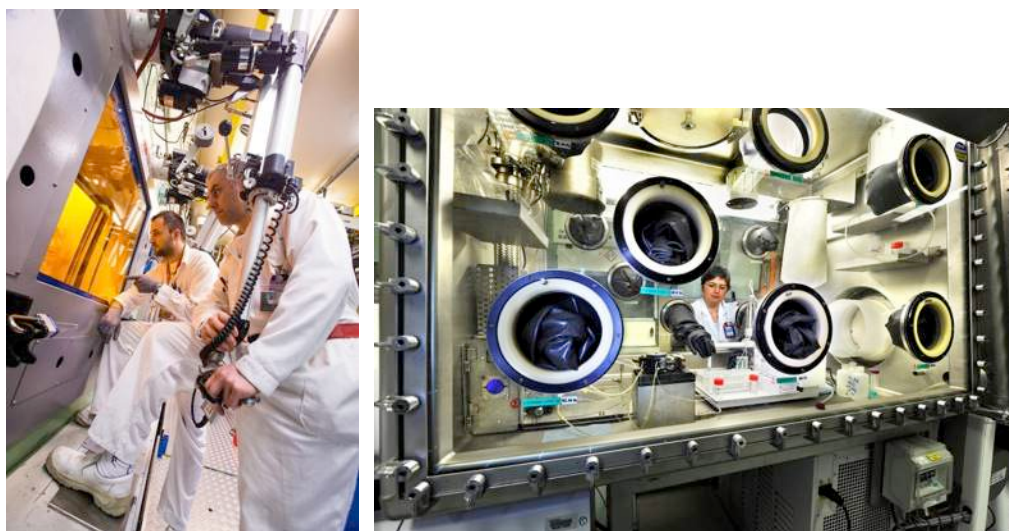
C'est pourquoi les chercheurs du CEA développent des procédés innovants pour extraire sélectivement l'uranium des minerais à basse teneur, et ce à moindre coût et impact environnemental. Ils mettent au point de molécules extractantes extrêmement sélectives chimiquement vis-à-vis de l'uranium, notamment vis-à-vis de certaines impuretés comme le fer. Sollicité par Areva en 2009, le CEA a sélectionné de nouvelles molécules bifonctionnelles pour améliorer le procédé de séparation par solvant mis en œuvre industriellement. Testé à l'échelle du laboratoire, ce procédé a permis de récupérer plus de 95 % de l'uranium du minerai dans des solutions d'uranium plus concentrées qu'actuellement (gain d'un facteur 3) avec des teneurs en impureté largement inférieures aux normes actuelles (qui sont de 0,15 %). Ces résultats vont permettre d'améliorer notablement les procédés industriels de récupération de l'uranium des minerais tant d'un point de vue du coût que de l'empreinte environnementale.



A gauche : Synthèse de molécules organiques pour l'extraction sélective du minerai d'uranium ©P. Stroppa/CEA – CEA. A droite, Expérience d'extraction sélective de l'uranium en colonne pulsée de laboratoire ©S. Le Couster/CEA

Nouveaux solvants

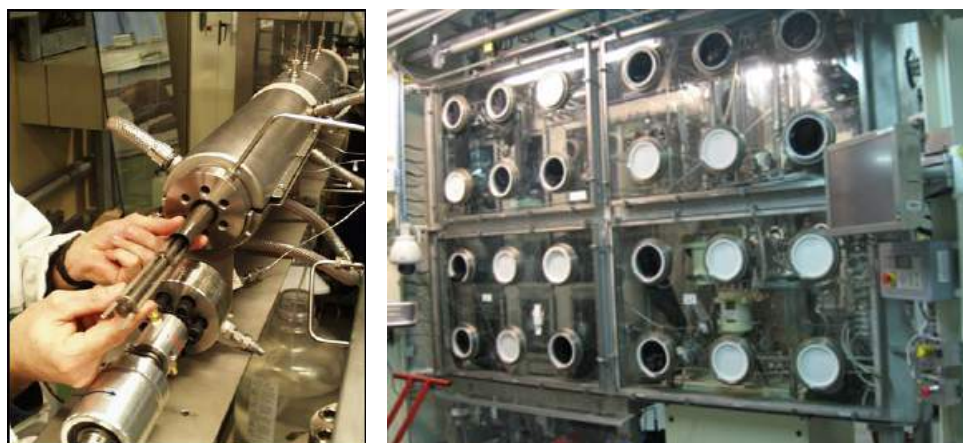
A sa sortie de réacteurs, le combustible nucléaire usé contient encore 96 % d'uranium et de plutonium qui peuvent être utilisés pour produire de l'énergie dans les réacteurs nucléaires actuels ou futurs. La préservation et l'économie des ressources naturelles militent donc pour un recyclage de ces matières. C'est le choix qu'a fait la France en développant puis mettant en œuvre à l'échelle industrielle le recyclage des combustibles nucléaires usés dans les usines Areva de La Hague et Melox. Les procédés de séparation qui sont aujourd'hui utilisés permettent de récupérer plus de 99,9 % de ces matières avec une concentration finale en radioéléments diminuée de plus de 10 millions par rapport à celle initiale, et ce, pour un coût inférieur à 3 % du KWh et en toute sûreté comme le démontre le fonctionnement de ces usines depuis 30 ans. Afin d'améliorer encore ce recyclage, le CEA développe de nouveaux procédés de séparation plus efficaces et plus compacts basés sur des nouvelles familles de molécules. L'enjeu est de réussir à faire aussi bien que le procédé actuel mais de manière plus simple et plus robuste, ce qui permettra de gagner en coût, en taille des usines, en volume de réactifs chimiques et en volume de déchets produits. C'est ainsi que le CEA a pu démontrer en décembre 2014 dans l'installation Atalante la capacité d'un procédé basé sur ces nouvelles molécules à récupérer sélectivement l'uranium et le plutonium à partir de quelques kilogrammes de combustibles nucléaires usés. Les développements restent à poursuivre avant de pouvoir envisager l'industrialisation mais cela ouvre la voie à des procédés de recyclage des combustibles nucléaires encore plus respectueux de l'environnement, plus sûrs et plus économes.



Chaîne blindée (à gauche) et boîte à gants (à droite) de l'installation Atalante à Marcoule, où sont menées les études sur le traitement des combustibles usés © S. Le Couster-L. Godart /CEA

Un procédé innovant utilisant l'eau supercritique

Le CEA a mis en œuvre un procédé en rupture destiné à détruire les solvants organiques contaminés, c'est-à-dire des liquides contenant à la fois des espèces organiques et en faible quantité des radioéléments. Ce procédé repose sur l'oxydation hydrothermale de ces composés dans de l'eau supercritique. L'avantage de ce procédé est qu'il n'utilise aucun autre réactif chimique que de l'eau, et repose uniquement sur la forte solubilité et réactivité des composés organiques dans l'eau dans des conditions de température et de pression supérieures à 374 °C et 221 bars. Dans ces conditions et en présence d'air, les composés organiques sont détruits par oxydation totale en moins d'une minute et se transforment en une phase gazeuse (CO₂) non contaminée et une phase liquide, essentiellement H₂O qui concentre également l'ensemble des radioéléments initialement présents. Cette dernière phase aqueuse peut-être ensuite facilement traitée par les procédés actuels alors que la phase organique ne l'était pas. Ce procédé a ainsi permis pour la première fois de détruire en décembre 2014 des solvants organiques contaminés. La mise en œuvre de ce procédé dans l'installation Atalante (Marcoule) est le fruit de plus de 20 ans de recherche et de développement technologique.



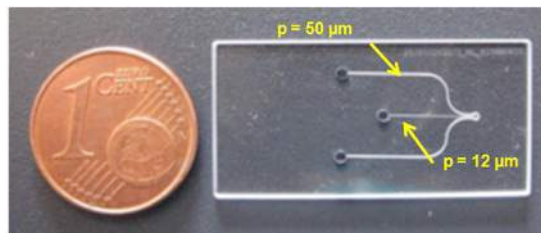
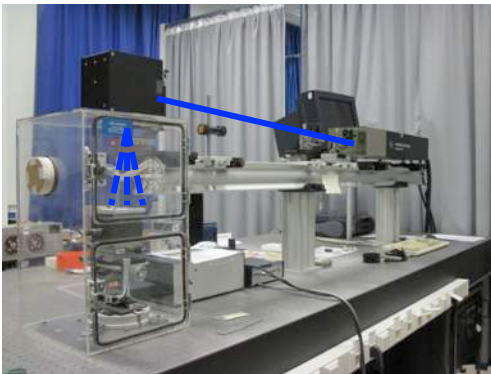
A gauche : prototype de traitement d'effluents, vue des internes du réacteur. A droite : pilote inactif de l'installation Delos de traitement des effluents organiques de haute activité, démarrée sur l'installation Atalante au CEA Marcoule fin 2014.

Les laboratoires sur puce et la miniaturisation des systèmes

La microfluidique se révèle aujourd'hui comme un des domaines émergents les plus dynamiques pour de nombreuses applications liées aux sciences chimiques, biologiques et analytiques. A l'interface de l'ingénierie et de la chimie, il vise à développer des systèmes de laboratoire sur puce, offrant la possibilité de réaliser des réactions chimiques complexes au sein de micro-dispositifs. Dans une optique d'intensification des procédés, le CEA s'investit dans ces microsystèmes depuis plusieurs années car ils présentent un intérêt fort pour l'industrie électronucléaire. En effet ils exacerbent les concepts d'économie d'atome et de matières premières, de minimisation de déchets et donc d'impact environnemental, ou encore du débit de dose reçu par les opérateurs du nucléaire.

Deux grands types d'applications peuvent être envisagés :

- des applications au service de la R&D. Ces microsystèmes ouvrent en effet des perspectives intéressantes pour tester de nouveaux procédés, ou le criblage de nouvelles molécules, comme par exemple les molécules extractantes ;
- des applications industrielles, dans le domaine de l'analyse et du contrôle des matières radioactives. Dans les microsystèmes, les volumes d'échantillons analysés sont passés en 5 ans de 1 ml à 1 μ l, en gardant les mêmes performances analytiques. Cette diminution d'un facteur 1000 des volumes d'échantillons permet de diminuer en retour l'irradiation reçue par les techniciens de laboratoire et le volume des déchets secondaires produits. Le concept de *chimie analytique verte* est développé au CEA en imaginant associer le recyclage des solvants d'analyse et la diminution de l'eau consommée aux microsystèmes. Enfin, le CEA travaille sur la possibilité de positionner des systèmes analytiques miniaturisés au plus près des procédés pour améliorer la capacité à détecter en temps réel tout écart de fonctionnement. Cela permettra un pilotage encore plus sûr et plus robuste des procédés, et donc une amélioration de la sûreté des systèmes.



De gauche à droite : Banc de gravure laser pour fabrication de micro-systèmes © Droits réservés - Microsystème en verre fabriqué par gravure laser pour des études d'extraction liquide-liquide © Droits réservés

Valorisation à l'ensemble de la filière nucléaire : la chimie au cœur de l'assainissement et du démantèlement des installations

Les contraintes et les concepts décrits dans les paragraphes précédents à travers l'exemple du cycle du combustible se retrouvent à toutes les étapes du cycle de vie des installations nucléaires. En particulier, l'assainissement-démantèlement représente un enjeu industriel fort, avec un marché de plus en plus important.

En tant qu'exploitant nucléaire, le CEA est responsable du démantèlement de ses installations et de la gestion des déchets qui en sont issus. À travers les grands chantiers qu'il conduit, les équipes du CEA ont acquis une expérience importante, aussi bien dans la maîtrise d'ouvrage des opérations, que des méthodologies et des savoir-faire nécessaires à leur réalisation. Par ailleurs, dans le cadre de leurs missions de R&D, ils développent pour les besoins propres du CEA et au profit des industriels, des techniques et des outils permettant de mener à bien ces travaux de manière optimale, notamment en améliorant la sûreté et en réduisant les délais, les coûts et les volumes de déchets. Les innovations portent sur l'évaluation en temps réel de l'état radiologique, la réalisation d'opérations en milieu hostile, la décontamination des structures et des sols, le traitement et le conditionnement des déchets et des effluents, etc... Ces derniers domaines constituent des enjeux en termes de chimie nucléaire, sous-tendus là encore par les grands principes de la chimie verte.



De gauche à droite : Mousse de décontamination de terres contaminées © S. Le Couster/CEA - Confection de gels de décontamination pour des usages nucléaires et non nucléaires © S. Le Couster/CEA - L'AspiLaser, développé au CEA, pour le décapage par laser des surfaces contaminées ©CEA



Parmi les résultats récents obtenus par le CEA, on peut citer le développement de procédés utilisant des gels ou des mousses ou des fluides supercritiques pour la décontamination. L'objectif est ici de décontaminer des surfaces très importantes (bâtiments et structures, cuves, ...) en minimisant les volumes d'eau à utiliser. Cela limite les effluents secondaires à conditionner tout en concentrant la contamination résiduelle pour mieux la traiter. Les gels aspirables participent efficacement à ces opérations de décontamination : projetés sur les murs contaminés, après séchage ils sont simplement aspirés et entraînent avec eux la contamination de surface. Pour une contamination plus profonde, le système *aspilaser* permet de faire une ablation contrôlée de la surface à l'aide d'un laser et d'aspirer la contamination mise en suspension. Pour la décontamination des cuves de produits de fission ou bien des réseaux de transports pneumatiques, les mousses de décontamination permettent de diviser d'un facteur 10 l'eau utilisée classiquement.

Le pôle de valorisation des sites industriels (PVSI)

Pour valoriser l'expérience acquise en France en matière d'assainissement-démantèlement, le CEA et six partenaires de la Région Languedoc-Roussillon ont créé autour du centre de Marcoule, le Pôle de valorisation des sites industriels (PVSI). PVSI devra notamment permettre le développement de technologies innovantes, leur standardisation et leur industrialisation.

Valorisation au-delà de la filière nucléaire

Afin d'être à même de séparer et recycler l'uranium et le plutonium, l'industrie nucléaire a développé un savoir-faire scientifique et technologique unique sur les procédés de séparation et de recyclage. Or, développer le recyclage des matières rares ou à forte valeur ajoutée est aujourd'hui devenu un enjeu industriel, économique et sociétal majeur pour nos sociétés européennes. Dans la droite ligne de sa mission historique de transfert de la recherche à l'industrie, le CEA DEN a donc entrepris de mettre son savoir-faire et ses compétences au service de l'industrie française pour aider à l'émergence de procédés et de filières industrielles de recyclage des métaux stratégiques.

Téléphones portables, ordinateurs, écrans plats, éoliennes, panneaux solaires, véhicules électriques ... les métaux stratégiques comme le niobium, le platine, les terres rares ou le tantale sont aujourd'hui devenus des constituants indispensables des objets de haute technologie, en particulier dans l'électronique ou les énergies renouvelables. Le développement économique des industries européennes nécessitent donc de maîtriser l'accès à ces ressources qui proviennent aujourd'hui pour l'essentiel de l'étranger, notamment de Chine. Il y a donc un enjeu technologique majeur non seulement à être capable de recycler ces matières des produits en fin de vie ou des rebuts de production, mais également à être capable de les récupérer dans des minerais à basse teneur ou de composition complexe. Dans les deux cas, cela requiert des procédés de séparation innovants, performants et durables. En particulier, les procédés hydrométallurgiques présentent un potentiel important du fait de leur grande sélectivité et leur faible production de déchets. Or, il n'existe pas aujourd'hui en Europe de structure mutualisée au service des industriels capable de développer et qualifier des procédés hydrométallurgiques de séparation, contraignant les industriels à qualifier leurs procédés sur des plateformes hors d'Europe.

C'est dans ce contexte que le CEA a initié le projet d'Institut Européen d'hydrométallurgie (IEH). Porté par le CEA avec douze partenaires académiques et industriels européens (au premier rang desquels les français Veolia et Eramet), l'IEH a été inauguré en juillet 2014. Ses objectifs sont :

- accélérer l'innovation en métallurgie extractive en créant un outil apte à faciliter le passage de technologies nouvelles à des niveaux de maturité technologique plus élevés ;
- contribuer à la création d'emplois en Europe, en France et en Région Languedoc-Roussillon en favorisant la ré-industrialisation ;
- faciliter la croissance et assurer le succès des entreprises en contribuant à la formation de futurs métallurgistes de haut-niveau et de techniciens compétents.

L'institut comprend la mise en service, à partir de 2016, de plateformes pilotes de qualification de procédés dont les bâtiments seront construits à côté du centre CEA de Marcoule dans le Parc régional d'activité économique Marcel Boiteux. Le soutien de la région Languedoc-Roussillon à l'Institut européen d'hydrométallurgie va notamment permettre de contribuer au financement de la première plateforme dite « bas débit » (8,5 millions d'euros) ainsi que les études de la deuxième dite « haut débit ».

En parallèle, le CEA contribue à la structuration de la recherche européenne dans ce domaine. C'est ainsi qu'a été créée en décembre 2014 sous la forme d'une association, un réseau européen sur la minéralurgie et la métallurgie

extractive des ressources minérales, appelé Prometia. Ce réseau a vocation à rassembler les principales équipes de recherche européennes dans ces domaines, les plateformes technologiques de démonstration et les industriels concernés. Il rassemble d'ores et déjà 18 partenaires et devrait rapidement s'élargir. Il permettra de favoriser la mise en réseau des équipes européennes de recherche pour répondre aux besoins des industriels tout en s'appuyant sur les réseaux de plateformes technologiques de démonstration, dont l'IEH.

Ces projets s'inscrivent dans la droite ligne du plan « recyclage et matériaux verts », l'un des 34 plans de réindustrialisation de la France initiés par le Gouvernement. Par ailleurs, une large part de son volume de R&D sera consacrée à la dépollution des effluents de procédés afin de promouvoir l'éco-conception des procédés. En ce sens, l'IEH est aussi lié au plan « Qualité de l'eau et gestion de la rareté ».



De gauche à droite : Vue aérienne du Parc régional d'activités économiques Marcel Boiteux © S. Le Couster/CEA - Expérience d'extraction de l'uranium en colonne pulsée de laboratoire. Préparation des échantillons avant analyse, par centrifugation (milieu). Emulsion dans le fût de la colonne pulsée (droite) © S. Le Couster/CEA

Annexe 1 : 5 défis de société pour la chimie verte



Manger :
produire de la nourriture
(agriculture, élevage, ...)



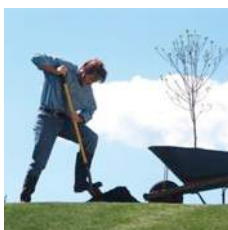
Se soigner :
produire des médicaments



Se chauffer :
Produire de l'énergie



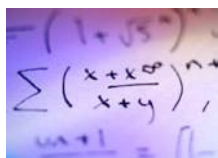
Boire :
Produire de l'eau potable



Protéger l'environnement

Annexe 2 :

les douze principes fondateurs de la chimie verte



Le concept de chimie verte est apparu au Etats-Unis dans les années 90. A l'époque, le but recherché était de concevoir des produits et procédés chimiques permettant de réduire, voire d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Mais c'est en 1998 que Paul Anastas et John Warner, chercheurs à l'Agence américaine pour l'environnement (EPA), ont jeté les bases théoriques de cette nouvelle discipline en publiant un ouvrage³ énonçant 12 principes fondateurs⁴:

« 1. *Prévenir la pollution à la source* : c'est imaginer un procédé chimique qui évite la production de futurs résidus qui deviendront des déchets

2. *Economiser la matière première* : l'économie d'atomes, c'est être capable, au sein d'une même matière première, de récupérer toutes les molécules utilisables pour diverses applications dans l'énergie, la cosmétique, l'agro-alimentaire. Il faut pour cela des outils de séparation très puissants.

3. *Travailler dans des conditions plus sûres* : c'est envisageable grâce à l'utilisation de conditions opératoires douces (températures ambiante, faible pression...) et l'utilisation préférentielle de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

4. *Concevoir des produits chimiques moins toxiques* : il faut mettre au point de nouvelles molécules à la fois plus efficaces et non toxiques. L'innocuité est évaluée par des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.

5. *Utiliser des solvants non toxiques* : c'est rechercher des alternatives aux solvants organiques toxiques et polluants, tels que le benzène, le chloroforme, le trichloréthylène, produits chimiques de sinistre réputation.

6. *Economiser de l'énergie* : c'est limiter les dépenses énergétiques et mettre au point de nouveaux matériaux efficaces pour le stockage de l'énergie. C'est aussi

³ (Green Chemistry : Theory and Practice - Anastas, P. T.; Warner, J. C., Oxford University Press: New York, 1998).

⁴ Repris par S. Sarrade dans 'La chimie d'une planète durable' (Editions du pommier, 2011)

rechercher de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone pour générer de faibles émissions de gaz à effet de serre.

7. *Utiliser des ressources renouvelables* : c'est préférable à l'utilisation de ressources fossiles ; La biomasse, qui représente l'ensemble de la matière organique qui compose les plantes, les arbres, les déchets animaux, agricoles ou urbains, peut judicieusement servir de matière première renouvelable. Dans le même esprit, ce concept peut être étendu à l'utilisation d'énergies renouvelables.

8. *Réduire l'utilisation de molécules intermédiaires* : c'est préférer (lorsque c'est possible) mettre en œuvre des réactions directes. En effet, les étapes intermédiaires consomment des produits chimiques qui vont, fatalement devenir des déchets.

9. *Préférer les procédés catalytiques aux procédés classiques* : un catalyseur est une substance rajoutée à une solution chimique et qui rend possible une réaction chimique. Il accélère la vitesse de réaction en abaissant l'énergie nécessaire à apporter pour que deux molécules réagissent entre elles. Le catalyseur sort inchangé du processus chimique, il est donc recyclable.

10. *Concevoir un produit chimique en vue de sa dégradation finale* : un produit chimique finira irrémédiablement par devenir un déchet. Lorsque cela est possible, il vaut mieux le concevoir avec l'idée que tout ou partie du déchet qu'il va devenir peut être recyclé. Il doit de plus être conçu de manière à ce que sa dégradation future, naturelle ou accélérée, ne conduise pas à la création de sous-produits dangereux.

11. *Analyser en temps réel les produits chimiques et leur empreinte dans l'environnement* : c'est prévenir la pollution, en contrôlant le suivi direct des réactions chimiques. Il faut être capable de détecter et de quantifier la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques, même à l'état de traces.

12. *Développer une chimie fondamentalement plus sûre* : c'est choisir judicieusement les matières premières chimiques pour prévenir les accidents, explosions, incendies et les émissions de composés dangereux. La forme du produit chimique est en outre importante : une molécule gazeuse diffuse plus dans l'environnement que la même molécule sous forme solide... »

