

Présentation des projets financés au titre de l'édition 2010
 Programme CD2I

ACRONYME et titre du projet	Page
BIOBLEND – Compatibilisants pour les mélanges de polymères synthétiques et naturels	3
BioCOS – Accès Innovant à des Chito-oligosaccharides Issus de la Biomasse et à leurs dérivés en vue d'Applications Agrochimiques	5
CATASURF – Tensioactifs catalytiques pour la conception de milieux réactionnels oxydants polyphasiques microdispersés. Application aux microréacteurs.....	7
FatCleavAld – Synthèse et fonctionnalisation d'aldéhydes issus de la coupure d'acides ou d'esters gras insaturés	9
FISSCARDEN – Flocculation Interfaciale pour la Séquestration Sélective des Cations de Radionucléides dans le contexte de la Décontamination d'Effluents Nucléaires .	10
GALAC – Synthèse d'acide acrylique à partir du glycérol via l'acide lactique.....	12
Isosorb-CO – Synthèse de plastifiants à base isosorbide par hydro-esterification des oléfines	14
NaturaDyRe – Réactions d'oxydation biocatalysées efficaces pour la synthèse de composés naturels ou énantiopurs.....	16
PANACEE – Maîtrise de la qualité des effluents aqueux d'oncologie : évaluation de la toxicité et Eco - combinaison de procédés de traitement, validation in-situ.	18
POLYTERP – Polyterpènes par conversion enzymatique de l'isoprène	20
POMEWISO – Membranes polymères élaborées sans solvant organique	22

PREDIMOL – PREDIction des propriétés physico-chimiques des produits par modélisation MOLéculaire.....	23
PROCIP – Méthodologie Projet pour le développement de l'intensification des procédés.....	25
SANBACT – Conception de nouvelles surfaces à propriétés anti-bactériennes par une approche multidisciplinaire et multiéchelle	27
SUCROL – Bioraffinerie lignocellulosique pour la production simultanée de cellulose et de pentoses pour la fabrication de tensio-actifs verts	29

Programme CD2I

Edition 2010

Titre du projet	BIOBLEND – Compatibilisants pour les mélanges de polymères synthétiques et naturels
Résumé	<p>L'utilisation de polymères naturels issus de ressources renouvelables comme alternative à la synthèse de polymères à partir de dérivés pétroliers se heurte à un obstacle majeur : l'absence d'outils analytiques performants pour décrire leur structure complexe de façon précise. Ce point limitant gêne énormément le développement et le contrôle de procédés de greffage qui visent à modifier les polymères naturels, comme la cellulose, pour améliorer leurs propriétés macroscopiques. Des problèmes du même ordre sont rencontrés pour compatibiliser des polymères naturels et synthétiques. Par conséquent, les compatibilisants issus du greffage de chaînes polymériques sur la cellulose sont synthétisés de manière semi-empirique. Nous proposons une approche différente qui s'applique à développer à la fois des procédures de greffage et des méthodologies analytiques à partir de polysaccharides moins complexes et de taille plus faible et bien définie, pour produire des compatibilisants destinés à stabiliser des mélanges cellulose/polystyrène. Plus particulièrement, ce projet de recherche a pour objectifs de développer des méthodologies combinant la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse pour caractériser de façon précise la structure des copolymères issus du greffage de segments polystyrène sur des squelettes polysaccharidiques. Un contrôle analytique systématique sera effectué pour déterminer i) la structure et la pureté des polysaccharides de départ, ii) le rendement de greffage des initiateurs, iii) la taille des segments polystyrène greffés et iv) la densité et l'uniformité du greffage. Pour synthétiser les copolymères greffés polystyrène/polysaccharides, nous mettrons en œuvre des stratégies de synthèse innovantes basées sur la polymérisation radicalaire contrôlée assistée par nitroxyde, en utilisant l'agent de contrôle SG1 (phosphorylated N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl)-N-oxyl) pour permettre la croissance du polystyrène à basse température, une condition cruciale au regard de la stabilité</p>

thermique des polymères naturels. La capacité des copolymères ainsi produits à compatibiliser des mélanges cellulose/polystyrène sera déterminée, ce qui permettra aussi bien de guider de façon rationnelle l'optimisation de la synthèse que d'étudier les relations structure/propriétés de ces copolymères. Nos efforts de recherche seront consacrés à la fois à la chimie des polymères et à la spectrométrie structurale pour designer et synthétiser ces macromolécules, dans le but d'introduire des proportions croissantes de cellulose dans des matrices de polystyrène. De fait, cela améliorera la biodégradabilité du matériau final tout en limitant l'utilisation de ressources non renouvelables.

Partenaires LCP UMR 6264
FR1739
MMC UMR 7167

Coordinateur Laurence Charles - LCP UMR 6264
laurence.charles@univ-provence.fr

Aide de l'ANR 610480€

Début et durée 01/12/2010 - 36 mois

Label pôle AXELERA

Référence ANR-10-CDII-009

Titre du projet

BioCOS – Accès Innovant à des Chitooligosaccharides Issus de la Biomasse et à leurs dérivés en vue d'Applications Agrochimiques

Résumé

Dans un monde engagé dans de profondes transformations, l'invention de nouvelles stratégies de développement est devenue essentielle. La croissance prévisible de la population mondiale dans les prochaines décennies, conjuguée à l'augmentation du niveau moyen de développement, conduiront à un accroissement de la demande (nourriture, énergie, matières premières) et donc à une augmentation inévitable de la pression sur l'environnement (pollution par sous-produits, déchets, gaz à effet de serre, engrais, pesticides, ...). La volonté de réduire cet impact, associée au souhait de diminuer notre dépendance vis-à-vis des sources de carbone d'origine fossile, ont orienté les chercheurs vers l'utilisation de la biomasse comme ressource renouvelable. Aussi, la réduction de l'utilisation d'engrais et de pesticides, via leur remplacement par de nouveaux promoteurs bio-inspirés de la croissance des plantes, pourrait s'avérer une solution efficace pour limiter la pollution des sols, des eaux et de l'atmosphère, tout en conservant un niveau de production suffisant pour une économie globale. Notre projet vise l'utilisation de la chitine, l'un des polymères naturels les plus abondants, aussi sous-produit majeur de l'industrie des crustacés, comme produit de départ pour l'élaboration de chitooligosaccharides (COS) bioactifs bien définis et à haute valeur ajoutée, par des procédés éco-respectueux. Ces composés, ainsi que leurs dérivés, possèdent de nombreuses activités biologiques, incluant l'activité fascinante des facteurs de nodulation, lipochito-oligosaccharides (LCO) capables de promouvoir la croissance de différentes cultures, à des concentrations rendant quasi nul leur impact environnemental. L'activité biologique de nos produits, ainsi que leur valorisation potentielle, seront évaluées par le partenaire industriel de ce consortium : Bayer CropScience. Ce projet nécessitera un accès simple et optimisé aux LCO. La disponibilité des LCO et de leurs précurseurs chitooligosaccharidiques reste malheureusement critique à l'échelle mondiale, les approches chimiques et biochimiques n'ayant pour l'instant permis d'accéder qu'à des quantités limitées. Il est également difficile d'obtenir, sous forme pure, ces composés que la Nature elle-même produit en mélange. La

transformation de la chitine, ou de son dérivé le chitosane, tirera profit des avancées très récentes de la chimie synthétique et enzymatique. L'accès à des plateformes de taille et substitution contrôlées constitue le noyau de ce projet. Le but principal sera d'étudier et de proposer des voies d'accès à ces composés à l'échelle du gramme, ce qui constituera un résultat significatif en comparaison à l'état de l'art dans le domaine. Ceci permettrait un traitement en champ à l'échelle du million d'hectares. L'objectif est de diminuer l'utilisation des engrais d'au moins 10% tout en maintenant les rendements de culture. Nous évaluerons également l'impact sur la réduction de l'utilisation de produits de protection des plantes, bien que ceci reste difficile à estimer avec les faibles connaissances disponibles. Nous nous concentrerons initialement sur des cultures d'intérêt majeur, telles que le maïs, le blé et le soja, dont les graines pourraient être traitées avec ces composés. Ce projet devrait permettre la découverte d'un accès aisé à des composés capables de stimuler la croissance des plantes. Ces molécules pourraient représenter des « molécules vertes » très utiles en agriculture.

Partenaires ICMMO UMR 8182
IMP UMR 5223
CERMAV UPR 5301
Bayer crocscience SAS

Coordinateur Boris Vauzeilles - ICMMO
boris.vauzeilles@u-psud.fr

Aide de l'ANR 602326€

Début et durée 01/11/2010 - 36 mois

Label pôle AXELERA

Référence ANR-10-CDII-008

Titre du projet

CATASURF – Tensioactifs catalytiques pour la conception de milieux réactionnels oxydants polyphasiques microdispersés. Application aux microréacteurs.

Résumé

La «chimie verte» est aujourd’hui une préoccupation centrale à la fois de l’industrie et du monde académique à l’égard de la synthèse chimique. Les producteurs de produits chimiques doivent faire face à des exigences croissantes à la fois réglementaires et économiques auxquelles il leur faut répondre afin de rester compétitifs. Les chercheurs universitaires doivent prendre en compte cette évolution dans leurs programmes de recherche. Parmi la diversité des transformations chimiques nécessaires à la fabrication de produits de la chimie fine, de la pharmacie, de l’agrochimie, des plastiques ..., l’oxydation tient une place prépondérante en tant que technologie de base pour la production d’intermédiaires oxygénés. Cependant, les méthodes traditionnelles utilisant des métaux ou des oxydants organiques stoechiométriques sont inacceptables en raison de leur coût élevé et de leur toxicité. Par conséquent, il est nécessaire de développer de nouveaux procédés d’oxydation propres et sûrs. Les méthodes d’oxydation catalytique constituent une alternative attractive sur le plan économique et environnemental et aussi d’un point de vue sécurité. Parmi les divers oxydants utilisés dans des réactions d’oxydation catalytique, le peroxyde d’hydrogène apparaît particulièrement pertinent dans un contexte de chimie durable. Ainsi, le projet de recherche fondamentale CATASURF vise à développer de nouveaux procédés « verts » catalytiques pour la fabrication d’intermédiaires chimiques à faible impact environnemental et impliquant H₂O₂ comme oxydant. Le projet comprend principalement deux niveaux d’objectifs, tous deux basés à la fois sur le respect des principes d’économie moléculaire et énergétique et sur le développement d’un procédé écologique et sécuritaire. Ces objectifs sont : 1) Elaboration de milieux réactionnels oxydants microdispersés de type microémulsion ou émulsions triphasiques à base de tensioactifs catalytiques et de solvants respectueux de l’environnement, permettant une récupération aisée à la fois des produits et du catalyseur dans deux phases séparées. 2) Transfert des systèmes précédents à la technologie des microréacteurs. Ce projet nécessite une

approche pluridisciplinaire impliquant des groupes de recherche complémentaires et spécialisés dans les domaines suivants : chimie de synthèse (oxydation), polyoxométallates, tensioactifs, (micro)émulsions, chimie colloïdale et micro-fluidique. Aussi, le projet CATASURF associe quatre partenaires: le Groupe EA "Chimie Moléculaire et formulation" de l'Université de Lille 1, le Groupe Polyoxométallates de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire », le Groupe UMR 5257 de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule "et la société DSM Innovative Synthesis à Geleen aux Pays-Bas. DSM est reconnu comme leader mondial en ce qui concerne l'application de la technologie microréacteur pour la fabrication de produits chimiques. Ses installations de microréacteurs sont utilisées pour la production d'intermédiaires chimiques à l'échelle de plusieurs centaines de tonnes par an, ces intermédiaires étant impossibles à fabriquer par un procédé traditionnel pour des raisons de sécurité. La collaboration industrielle avec un producteur de produits chimiques tel que DSM, qui plus est, leader de la technologie des microréacteurs, sera fortement profitable aux partenaires académiques qui bénéficieront d'une réelle expertise dans le domaine de la microfluidique et qui permettra d'assurer des conditions de process optimales ainsi qu'un transfert des résultats en vue d'une éventuelle application industrielle future. Par ailleurs, l'élaboration de milieux réactionnels micro-structurés à base de tensioactifs catalytiques nécessite une compréhension précise des propriétés physicochimiques (activité de surface, auto-agrégation, caractérisation des microstructures...) à laquelle le Groupe de Marcoule apportera son expertise solide et reconnue.

Partenaires EA CMF 4478
IPCM UMR 7201
ICSM UMR 5257
DSM Innovative Synthesis BV

Coordinateur VERONIQUE RATAJ - EA CMF 4478
veronique.rataj@univ-lille1.fr

Aide de l'ANR 812006€

Début et durée 10/11/2010 - 48 mois

Référence ANR-10-CDII-001

Titre du projet	FatCleavAld – Synthèse et fonctionnalisation d'aldéhydes issus de la coupure d'acides ou d'esters gras insaturés
Résumé	<p>Cette proposition est un projet de collaboration entre ARKEMA, SCR (Rennes) et LACCO (Poitiers). Il traite de certains aspects fondamentaux de la transformation de molécules insaturées dérivées d'huiles végétales et de graisses avec l'ambition d'une application industrielle par ARKEMA dans un proche avenir. L'objectif du projet est le clivage d'acides gras ou d'esters gras insaturés pour former des aldéhydes - acide / ester. Cette molécule "plate-forme" (MP) sera alors transformée en amino - acide / ester (amination réductrice) ou en alcool - acide / ester (réduction sélective). Après une étape de purification, les produits obtenus seront utilisés comme monomères pour la synthèse de polyamides et de polyesters, (la polymérisation n'est pas le sujet de ce travail). L'objectif global de ce projet est donc la mise au point d'une nouvelle voie durable pour la synthèse de monomères/polymères provenant à 100% des ressources renouvelables. Au cours de la première étape du projet, le clivage des composés gras insaturés sera étudié par métathèse croisée avec l'acroléine ou par clivage oxydant (H_2O_2, O_3 ou N_2O), l'ozonolyse réductrice étant un moyen certain d'obtenir la MP cible. Les aldéhydes formés seront transformés par amination réductrice ou réduction sélective en comparant les catalyses homogène et hétérogène tant sur la viabilité économique que sur la durabilité du procédé. Enfin, une étude sur les procédés de purification des monomères obtenus sera effectuée.</p>
Partenaires	<p>LACCO UMR 6503 SCR UMR 6226 ARKEMA France</p>
Coordinateur	<p>Jean-Marc Clacens - LACCO jmclacens@univ-poitiers.fr</p>
Aide de l'ANR	448 535 €
Début et durée	01/11/2010 - 36 mois
Référence	ANR-10-CDII-003

Titre du projet**FISSCARDEN – Flocculation Interfaciale pour la Séquestration Sélective des Cations de Radionucléides dans le contexte de la Décontamination d'Effluents Nucléaires****Résumé**

La proposition FISSCARDEN est un projet de Recherche-Développement (recherche industrielle), dont l'ambition est de développer un procédé de décontamination innovant et compétitif, afin de fournir une solution réaliste et rentable pour l'extraction sélective de certains radionucléides cationiques issus d'effluents complexes, de faible ou moyenne activité. L'enjeu est de concentrer les radioéléments dans un volume de déchets solides ultimes aussi petit que possible, tout en garantissant un niveau résiduel dans la solution traitée très faible. Parallèlement, le but recherché est de remplir les exigences d'économie d'énergie, en développant des matériaux "éco-conçus" et en incluant dans l'étape d'optimisation des matériaux l'incorporation de composés nécessaires au traitement (céramisation) des déchets, pour un conditionnement respectueux de l'environnement. Les effluents aqueux qui intéressent les partenaires industriels impliqués dans ce projet contiennent trois principaux groupes d'espèce ionique : (i) des radionucléides cationiques mono- et multivalents (Cs, Co, Sr, and Ni) (ii) des alcalins non-radioactifs (Na, K), (iii) et des anions nitrate et borate, l'ensemble pouvant atteindre des concentrations de l'ordre de 150 g/L. Ils sont complexes et exigent de ce fait le développement de supports compatibles avec des conditions de compétition entre cations. De nouveaux matériaux dédiés à la séparation sélective des cations seront conçus, développés. Ils seront issus de la synthèse de polymères spécifiques (copolymère bloc à base de poly-vinyl alcool) suivie de leur fonctionnalisation (groupe carboxylique, phosphonique, EDTA, acide pulvinique) et de leur greffage sur des particules minérales d'oxydes. Des produits industriels optimisés pour cette application seront aussi envisagés. Les propriétés de surface et les capacités de rétention seront déterminées, en prenant en compte les conditions physico-chimiques similaires à celles des effluents réels et les caractéristiques des particules. L'étude des mécanismes d'interactions entre les radionucléides et les matériaux permettra l'optimisation des conditions d'extraction. Pendant le déroulement de ce projet, il sera nécessaire d'optimiser les procédés de séparation à l'échelle du laboratoire et de démontrer sa viabilité par le biais de la

construction d'un pilote de laboratoire afin de reproduire les caractéristiques des systèmes mis en place à l'échelle industrielle. Cette recherche industrielle, élaborée dans le cadre d'un partenariat combinant les expertises académiques d'universitaires et de collaborateurs industriels mettra en œuvre des principes d'éco-conception, tant dans le développement du procédé que dans le développement des matériaux. Le consortium est constitué de trois organismes de recherche (AIME et IAM au sein de l'ICGM, UMR CNRS 5253, et le GPEB UMR CIRAD 016) et deux partenaires industriels. Le projet sera coordonné par Jerzy ZAJAC (ICGM-AIME). Le planning de travail comprend quatre tâches scientifiques et techniques, ainsi qu'une cinquième dédiée au management du projet, à la dissémination des résultats, et à la valorisation des activités. L'objectif à terme est que le consortium puisse exploiter les données et matériaux obtenus dans le cadre du projet en vue d'un transfert de technologie et ainsi proposer d'une part une industrialisation des produits développés et d'autre part une solution innovante, concurrentielle et française, intégrant le traitement des effluents et le devenir des déchets ultimes.

Partenaires ICGM-AIME UMR 5253
ICGM-IAM UMR 5253
IEM-GPM UMR 16
Onet Technologies R&D
Coatex

Coordinateur Jerzy Zajac - ICGM-AIME
jerzy.zajac@univ-montp2.fr

Aide de l'ANR 668 691€

Début et durée 01/01/2011 - 36 mois

Label pôle TRIMATEC

Référence ANR-10-CDII-015

Titre du projet**GALAC – Synthèse d'acide acrylique à partir du glycérol via l'acide lactique****Résumé**

Face à la raréfaction prévisible des ressources pétrolières, il est indispensable de développer de nouvelles voies d'accès pour la synthèse d'intermédiaires tels que l'acide acrylique. Cette molécule plateforme en C3 est produite actuellement à hauteur de 4Mt/an uniquement à partir du propène. Une synthèse alternative de l'acide acrylique découle de la déshydratation du glycérol en acroléine suivie d'une oxydation ménagée. Mais cette stratégie emploie soit des conditions acides et supercritiques coûteuses, soit les catalyseurs employés sont rapidement désactivés. Aucun transfert industriel ne peut donc être envisagé pour l'instant via cette voie. Dans ce projet, nous proposons une autre voie de synthèse de l'acide acrylique à partir du glycérol via l'intermédiaire acide lactique, en adéquation avec l'axe 1 de l'appel à projet. A notre connaissance, cette voie n'est pas développée. Elle met en œuvre deux étapes successives importantes: la première conduit à la formation d'acide lactique qui est aussi une importante molécule plateforme (précurseur de l'acide polylactique ou de l'acide pyruvique) et pour laquelle très peu de travaux ont été menés. La seconde étape, la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique, est très sensible en raison de la très forte réactivité du produit et des problèmes de désactivation des catalyseurs. Alors que la réaction de déshydratation sur catalyseur acide solide est connue, très peu de travaux traitent de son application à l'acide lactique. Nous souhaitons étudier avec attention cette réaction en 2 étapes en considérant la valeur ajoutée de chacun des produits (acide lactique et acide acrylique) à l'aide de systèmes catalytiques hétérogènes. L'acide lactique produit au cours de la première étape sera engagée sans purification laborieuse dans la seconde après optimisation des conditions réactionnelles. Nous développerons la synthèse et la caractérisation de catalyseurs spécifiques pour chacune des 2 étapes (catalyseur métallique supporté pour la première et catalyseur acide solide pour la seconde). L'ensemble de cette étude sera menée en étroite collaboration avec des équipes de chimie théorique afin d'établir la réactivité du glycérol et de l'acide lactique sur différents catalyseurs modèles (surface métallique modèle pour la première, oxydes simples et mixtes pour la seconde). Un constant échange entre les expérimentateurs et les théoriciens permettra d'optimiser la formulation

catalytique pour chaque étape et ainsi d'établir la viabilité du système. De plus, un échange constant avec le partenaire industriel impliqué dans ce projet permettra de guider le choix des conditions expérimentales par la perspective d'un transfert industriel dans un futur le plus proche possible. Ce projet rassemble ainsi les forces de 5 équipes réparties dans 3 laboratoires académiques afin de bénéficier des compétences spécifiques de chacune d'entre elles (théorie sur métaux ou sur oxyde, expérimental sur métaux supportés ou catalyseurs acides solides). A ces partenaires publics s'ajoute un partenaire industriel dont les compétences assurent le succès de ce projet.

Partenaires IRCELYON UMR 5256
UCCS UMR 8181
LC- ENS UMR 5182
NOVANCE

Coordinateur Catherine PINEL - IRCELYON
catherine.pinel@ircelyon.univ-lyon1.fr

Aide de l'ANR 912 300€

Début et durée - 42 mois

Label pôle AXELERA

Référence ANR-10-CDII-011

Titre du projet**Isosorb-CO – Synthèse de plastifiants à base isosorbide par hydroesterification des oléfines****Résumé**

La mise au point et la synthèse de nouveaux produits innovants est vitale afin d'assurer de futurs développements industriels. L'introduction de concepts liés au développement durable dans la plupart des activités économiques a permis l'ouverture de nouveaux marchés. Au niveau de la chimie, cela s'est concrétisé par une nécessité de remplacer des produits couramment utilisés mais parfois décriés pour leur toxicité. L'introduction de produits agro-sourcés est particulièrement attractive car elle permet d'inclure une part de matière renouvelable au produit fini ainsi que de lui conférer une toxicité qui peut s'avérer être réduite. Dans ce contexte de recherche de solutions alternatives innovantes, le monde des plastifiants a concentré une attention particulière. Les esters de phthalates sont de loin les plastifiants les plus utilisés dans les formulations polymères et ont été souvent l'objet d'attaques concernant leur toxicité pour l'homme et l'environnement. Ce contexte a stimulé le développement industriel d'alternatives moins toxiques en substitution des phthalates. L'introduction de produits agro-sourcés dans la confection de plastifiants représente une approche qui peut être à même d'apporter une solution durable à cette problématique. Deux laboratoires de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181) localisés à Lille et Lens ce sont donc associés à la société Roquettes Frères pour présenter une voie de synthèse de plastifiants agro-sourcés en s'appuyant sur une réaction catalytique compatible avec des productions à fort tonnage. En accord avec les principes de chimie verte, il s'agit d'un processus à très haute économie d'atome conduisant à la préparation de produits étudiés comme nouveaux plastifiants du PVC. De plus, afin de proposer une voie de synthèse économiquement viable, une étude concernant l'hétérogénéisation du catalyseur sera également entreprise en s'appuyant sur l'utilisation de conditions biphasiques liquide/liquide et liquide/solide.

Partenaires	UCCS-Lille UMR 8181 UCCS-Artois UMR 8181 ROQUETTE FRERES
Coordinateur	Mathieu Sauthier - UCCS-Lille UMR 8181 mathieu.sauthier@univ-lille1.fr
Aide de l'ANR	482 723 €
Début et durée	02/11/2010 - 36 mois
Label pôle	MAUD (Matériaux à Usage Domestique)
Référence	ANR-10-CDII-006

Titre du projet**NaturaDyRe – Réactions d'oxydation biocatalysées efficaces pour la synthèse de composés naturels ou énantiopurs****Résumé**

L'objectif de ce projet est de mettre à disposition des chimistes (de laboratoire ou en production industrielle) un nouvel outil : une réaction de Baeyer-Villiger biocatalysée régio- et/ou énantiosélective, de haut rendement, et applicable à haute concentration. Afin de remédier à la faiblesse de l'offre actuelle en Baeyer-Villigérasés (une douzaine d'enzymes disponibles en laboratoire, une seule commercialisée) qui restreint le recours à ces biotransformations, nous souhaitons proposer un panel conséquent de nouvelles enzymes affichant des activités complémentaires. Pour cela, un grand nombre de gènes de BVases putatives seront recherchés dans des banques de données génomiques par comparaison de séquences puis introduits dans des microorganismes-hôtes via un clonage à haut débit. Des tests de criblage de haut et moyen débit destinés à établir les profils d'activité et d'énantiosélectivité de ces enzymes seront mis au point et réalisés. Des corrélations entre les séquences, les modèles structuraux des enzymes et leurs propriétés biocatalytiques seront recherchées afin de mettre au point un outil d'aide à la décision du choix du catalyseur. Par ailleurs, la productivité des réactions de Baeyer-Villiger biocatalysées étant limitée du fait de phénomènes de toxicité ou d'inhibition, il s'agira de développer un procédé à base de résines adsorbantes qui autorisera une augmentation des concentrations de travail afin de les rapprocher des standards industriels. Outre leur aspect « vert » et durable, les réactions de Baeyer-Villiger biocatalysées présentent l'avantage d'offrir une version enzymatique bien plus performante en terme d'énantiosélectivité que la version chimique. Afin d'exploiter au mieux ces caractéristiques, des procédés de Dédoublément Cinétique Dynamique qui permettent de dépasser les 50% de rendement maximal inhérents aux dédoubléments classiques en associant simultanément racémisation in situ du substrat et réaction de Baeyer-Villiger microbiologique seront mis en œuvre. A cette fin, diverses conditions de racémisation, chimiques et enzymatiques, seront explorées. Les deux procédés seront finalement réunis dans un Dédoublément Dynamique à Haute Concentration qui devrait conduire à une augmentation conséquente de la productivité. Une place particulière sera accordée tout au long de ce travail aux

méthodologies de recherche expérimentale (plans d'expériences pour réduire le nombre d'expériences, modèle QSAR pour mieux cibler les gènes d'intérêt). La démarche proposée dans ce projet sera validé par la fabrication à l'échelle industrielle de molécules présentant un intérêt dans le domaine des arômes ou des intermédiaires de synthèse.

Partenaires iSm2 UMR 6263
CEA GEN
DSIMB UMR 665
Naturamole

Coordinateur Véronique ALPHAND - UMR 6263
v.alphand@univ-cezanne.fr

Aide de l'ANR 891 202 €

Début et durée 15/12/2010 - 48 mois

Label pôle PASS (Parfums, arômes, senteurs, saveurs) AXELERA

Référence ANR-10-CDII-014

Titre du projet

PANACEE – Maîtrise de la qualité des effluents aqueux d'oncologie : évaluation de la toxicité et Eco - combinaison de procédés de traitement, validation in-situ.

Résumé

Dans les effluents hospitaliers et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que dans les stations d'épuration et plus généralement dans les eaux, divers polluants ont pu être identifiés, génotoxiques (hydrocarbures), perturbateurs endocriniens (produits cosmétiques) ou plastiques (Bisphénol A) Les molécules anticancéreuses, bien qu'en moindre quantité, représentent un danger croissant. Les substances anticancéreuses administrées aux malades en grande quantité sont rejetées dans les urines, et ne sont que partiellement dégradées et éliminées par les stations d'épuration. Des teneurs considérables de ces métabolites peuvent se retrouver dans les rivières et éventuellement dans l'eau d'irrigation, voire l'eau potable. Les conséquences connues de leur présence dans l'environnement vont de l'allergie au cancer en passant par des pertes de fertilité voire des effets tératogènes chez l'homme. Dans le cadre d'un projet ANR 'TOXEAUBAM' (2005, Blanc) nous avons démontré les capacités épuratrices d'un bioréacteur à membrane, pilote de laboratoire, en adaptant des tests d'écotoxicité sur une molécule modèle (le cyclophosphamide) et ses métabolites, surajoutés dans une eau usée domestique. L'effet de ces molécules sur la biodégradation et la filtrabilité des boues est aussi mesuré, induisant des propositions de conditions opératoires. Les objectifs du projet, PANACEE, apportent une ouverture au projet précédent. Ils sont scindés en 3 objectifs interdépendants : 1) l'évaluation de la présence de molécules, utilisées dans les traitements des cancers, dans les effluents des services correspondant (et molécules associées aux thérapies, typiquement désinfectants); 2) la mesure des effets toxiques, (géno/cytotoxiques et perturbateurs endocriniens) des ces effluents et la part des médicaments et leurs métabolites, ainsi que des produits de désinfection dans ces effets ; 3) le développement d'un procédé de traitement constitué d'une combinaison de traitements biologiques et physicochimiques (couplage d'un bioréacteur à membranes et de procédés adsorption/oxydation ou nanofiltration à choisir). L'efficacité du traitement sera quantifiée dans le cadre d'un bilan technico-économique par l'analyse de la disparition des effets toxiques globaux (mis au point en 2)), l'analyse du cycle de

vie des molécules et les performances énergétiques du procédé. Ce projet est à vocation de recherche industrielle, et d'anticipation sur les besoins de décontamination écoresponsables liés aux législations sur les rejets en cours d'élaboration.

Partenaires LGC UMR 5503
LPTC UMR 5255
POLYMEM SA
Institut Claudius Regaud
CHU - Purpan

Coordinateur Claire ALBASI – LGC UMR 5503
claire.albasi@ensiacet.fr

Aide de l'ANR 928 439 €

Début et durée 01/01/2011 - 48 mois

Label pôle Cancer-Bio-Santé Risques (ex Gestion des risques et vulnérabilité des territoires) EAU

Référence ANR-10-CDII-004

Résumé

Parmi les quatre familles principales de composés naturels produits par les plantes et les animaux, les terpènes constituent la famille la plus grande et la plus diverse de composés hydrocarbonés fonctionnels allant de molécules en C₅, tel que les hémiterpènes, aux polyisoprènes de très fortes masses molaires, comme le caoutchouc naturel. Ils sont obtenus *in vivo* en présence d'enzymes spécifiques à partir d'un précurseur commun C₅, l'isopentenyl pyrophosphate (IPP). Bien que la biosynthèse *in vitro* de nombreux terpènes ait été décrite, cette stratégie reste limitée à des études de laboratoire en raison de la très faible disponibilité et stabilité de l'IPP. Nous avons découvert récemment que l'isoprène pouvait être reconnu par des enzymes et utilisé comme substrat initial à la place de l'IPP pour produire des isoprénoïdes. En particulier, il a été montré que l'addition d'isoprène à une fraction de latex frais d'*Hevea brasiliensis* contenant de la cis-prenyltransferase active conduit à une production complémentaire de polyisoprène 1,4-cis avec une structure proche de celle du caoutchouc naturel. Dans ce projet nous souhaitons poursuivre dans cette voie pour produire différents terpènes. Les mécanismes élémentaires conduisant à la formation de caoutchouc naturel à partir d'isoprène seront tout d'abord étudiés. A côté de la possibilité d'améliorer significativement la biosynthèse du caoutchouc naturel, cette stratégie sera appliquée à la préparation d'autres terpénoïdes d'intérêt économique. Dans cet objectif des expériences complémentaires seront réalisées en utilisant de l'isoprène marqué, en présence de particules de caoutchouc frais (actif) ainsi que d'enzymes spécifiques de la biosynthèse de terpènes (isopentényl pyrophosphate/diméthylallyl pyrophosphate isomerase, prenyl transferase,...). Les systèmes enzymatiques seront obtenus d'une part à partir d'extraits végétaux et d'autre part par clonage. Nous considérons que l'utilisation d'isoprène, un composé très disponible à partir des hydrocarbures et de la biomasse, de surcroît facile à manipuler, à la place de l'IPP ouvrira des perspectives extrêmement intéressantes pour la production et la valorisation de terpénoïdes et de produits dérivés. Cette nouvelle voie de synthèse devrait permettre d'accroître la productivité des plantes produisant du caoutchouc naturel ainsi que le développement industriel de la production de

terpénoïdes d'intérêt à partir de plates-formes microbiennes.

Partenaires

LCPO UMR 5629
US2B UMR 5103
Biologie du Fruit UMR 619
Dérivés Résiniques et Terpéniques
MICHELIN

Coordinateur

Frédéric PERUCH – LCPO UMR 5629
peruch@enscbp.fr

Aide de l'ANR

645 547 €

Début et durée

01/01/2011 - 36 mois

Label pôle

Xylofutur (ex Industries et Pin maritime du Futur)

Référence

ANR-10-CDII-010

Titre du projet	POMEWISO – Membranes polymères élaborées sans solvant organique
Résumé	<p>Nous proposons de mettre au point de nouveaux procédés de fabrication de membranes polymères en tirant parti de la séparation de phases de polymères hydrosolubles présentant une température critique de démixtion inférieure. Trois classes de polymères, les acides polyamiques, les éthers de cellulose et les chitosanes modifiées seront étudiées. Après avoir déterminé leurs diagrammes de phase, les mécanismes de séparation de phases seront caractérisés et nous établirons les lois de croissance associées. Ceci fournira des directions précises pour la fabrication des membranes. Un ensemble de paramètres (température, flux d'air, humidité) seront optimisés pour obtenir des structures poreuses. Les relations entre ces paramètres et la morphologie des membranes sera établie grâce à une quantification des transferts de masse et de chaleur et par des simulations numériques. La consolidation de la structure du film sera effectuée soit thermiquement soit par irradiation en générant des liaisons entre chaînes. Enfin les propriétés fonctionnelles des membranes, incluant des mesures de perméabilité et de rejet de soluté seront déterminées pour la perméation de liquides.</p>
Partenaires	<p>IEM GPM UMR 5635 IEM IMB UMR 5635 CEA DSM SISMM CEMAGREF ITAP</p>
Coordinateur	<p>Denis Bouyer – IEM GPM Denis.bouyer@univ-montp2.fr</p>
Aide de l'ANR	647 550 €
Début et durée	Mars 2011 - 36 mois
Reference	ANR-10-CDII-012

Titre du projet**PREDIMOL – PREDIction des propriétés physico-chimiques des produits par modélisation MOLéculaire****Résumé**

La nouvelle réglementation européenne REACH (pour « Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals ») est entrée dans la phase pratique d'enregistrement en décembre 2008. Elle nécessite l'évaluation, d'ici à 2018 (en fonction des quantités), des propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques de plus de 143 000 substances d'ores et déjà pré-enregistrées par 65 000 compagnies afin de permettre leur utilisation. Plus précisément, la sécurité, l'utilisation plus économique et la réduction de l'impact environnemental des produits chimiques sont basées sur une connaissance systématique et fiable de leurs propriétés éco (toxicologiques) mais aussi physico-chimiques. Vu le vaste nombre de produits chimiques utilisés aujourd'hui dans toutes les activités industrielles, leurs modifications et l'introduction de nouveaux produits d'une part et le nombre réduit des laboratoires proprement équipés et expérimentés pour la détermination des propriétés physico-chimiques d'autre part, un manque de connaissance de ces propriétés est prévisible. L'effort de recherche publique et privée doit donc travailler sur des méthodes rapides et fiables de « criblage », qui tireraient profit des transferts de méthodes du secteur privé (automatisation et production de gros volumes de données). En outre, toute nouvelle substance nécessitera un examen précoce pour identifier les risques potentiels. Il est nécessaire d'anticiper les risques et de reconnaître les substances susceptibles de créer un danger le plus tôt possible dans leur développement. Dans ce contexte économique, social et réglementaire, il faut impérativement trouver des solutions efficaces. Compte-tenu du nombre de propriétés et du nombre de substances, il n'est pas réaliste d'envisager de mesurer l'ensemble des propriétés expérimentalement pour des raisons de temps, de coûts, de faisabilité au niveau R&D, d'éthique (essais sur animaux) voire de risques pour le manipulateur, en particulier pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques dangereuses (explosibilité, inflammabilité). Ainsi, le développement de méthodes prédictives alternatives pour l'évaluation des propriétés des substances chimiques est recommandé dans le cadre de REACH et le système de classification associé, le CLP (pour « Classification, Labelling and Packaging of chemical substances and mixtures »). La

modélisation moléculaire peut jouer un rôle important dans ce contexte. En effet, depuis plusieurs décennies, la modélisation et la simulation moléculaire dans toutes ses formes (notamment chimie quantique, méthodes de dynamique moléculaire et de Monte Carlo avec champs de force, et corrélations empiriques) ont progressé énormément. En fait, ce développement est alimenté par la révolution dans la puissance et la disponibilité des ordinateurs. Dans une période de 25 ans, chaque dimension des ordinateurs a augmenté par plusieurs ordres de grandeurs : la rapidité des opérations, la mémoire vive, le stockage sur disques, la connectivité et le parallélisme. Parallèlement, le prix pour la même fonctionnalité a diminué de plusieurs millions d'Euro à quelques centaines d'Euro, donc par un facteur de 10 000 ! Il est impératif de saisir cette opportunité unique dans le contexte des prédictions systématiques, efficaces, et fiables des propriétés physico-chimiques des produits chimiques. Tel est le contexte et l'enjeu du projet PREDIMOL où la modélisation moléculaire représente une voie de développement tout indiquée, non concurrente mais complémentaire à la caractérisation expérimentale, pour prédire de manière fiable et rapide, l'ensemble des propriétés physico-chimiques des substances requises par REACH (annexes VII et IX). Le projet PREDIMOL est donc un projet de recherche industrielle qui se propose de répondre à l'effort de recherche et d'innovation lié à la mise en œuvre du règlement REACH.

Partenaires	INERIS, IFP, ENSCP UMR 7575, LCP UMR 8000, Materials Design, Arkema
Coordinateur	Patricia ROTUREAU - INERIS patricia.rotureau@ineris.fr
Aide de l'ANR	952 386 €
Début et durée	15/11/2010 - 36 mois
Label pôle	AXELERA
Référence	ANR-10-CDII-007

Titre du projet

PROCIP – Méthodologie Projet pour le développement de l'intensification des procédés

Résumé

La portée du projet de collaboration est de développer une méthodologie de management de projet technique pour être en mesure d'aider à la décision dans le cadre de l'intensification des procédés. Pour les industriels, l'intensification des procédés doit permettre de diminuer les délais de mise sur le marché pour un produit en concevant le processus le plus optimal en terme de consommation d'énergie, la sécurité, considérations environnementales, le coût d'investissement ... L'objectif principal du projet "PROCIP" est donc le développement d'une méthodologie générale d'intensification des procédés qui comprend la mise en œuvre d'un logiciel ainsi que la validation et le support via des techniques efficaces expérimentales. Pour atteindre les objectifs fixés par ce projet, des compétences pluridisciplinaires sont nécessaires (compétences procédé, en modélisation, dans les technologies intensifiées, dans le développement de projets, des investissements industriels). Donc, nous avons réuni ces compétences à travers le consortium: - Des industriels: Bluestar Silicones France (BSF) et Rhodia; - Des PME: Processium, - Et des laboratoires complémentaires en génie chimique: Nancy-LRGP, Toulouse-LGC, Lyon-LGPC. L'association des compétences de ces participants est apparue comme naturelle par leurs domaines de recherche concernant l'intensification des procédés et leurs objectifs de développer des démonstrations industrielles. Le projet est organisé en 3 parties principales techniques: - Outils et méthodologies pour mesurer les données de base de la chimie ou de procédé en cause, - Caractérisation des équipements, dans le domaine de l'intensification des procédés: élaborer des méthodes normalisées pour comparer les performances des équipements telles que la capacité d'échange thermique, l'efficacité de mélange, coefficient de transfert de masse ... - Logiciel pour orientation Best Available Technology. L'objectif concorde avec les recommandations de l'appel, car il apportera une méthodologie pour aider l'ingénieur procédé à penser différemment l'innovation de procédé et partager les meilleures techniques disponibles plus tôt dans la phase de développement de projet avec les chimistes. Sur un plan industriel, ce travail permettra d'améliorer grandement la conception de nouveaux procédés grâce à un outil logiciel puissant pour chercher la possibilité de mettre en œuvre les

technologies intensifiées. La revue des cas industriels sera faite durant le projet afin d'améliorer la pertinence des résultats. L'applicabilité industrielle sera donc très rapide. Le large panel de technologies étudiées facilitera le transfert sur un grand domaine des industries chimiques et pharmaceutiques à partir du réseau des partenaires et à la suite des réunions avec le comité de pilotage Axelera sur la «Factory of the Future», industriels et autres s'intéresseront à tester le logiciel développé dans le projet Procip. Il s'agit d'une partie de la diffusion, mais les évaluations seront utilisées pour améliorer et résoudre les pièges et les faiblesses du logiciel. Sur un plan commercial, après la fin du projet, Processium va poursuivre l'amélioration de l'outil afin d'apporter une outil d'aide à la décision utilisable pour des développements de nouveau processus réactifs et éventuellement d'étendre ses champs d'application tout en intégrant une vision procédé systémique (séparation, environnement, chimie, ...). Cet outil permettra d'accompagner les efforts déjà engagés par Processium dans la synthèse des procédés de séparation.

Partenaires

BLUESTAR Silicones France
RHODIA OPERATIONS
LGPC UMR 2214
LGC UMR 5503
PROCESSIUM
LRGP UPR 3349

Coordinateur

Richard VIVIER - BLUESTAR Silicones France
richard.vivier@bluestarsilicones.com

Aide de l'ANR

1 123 234 €

Début et durée

01/02/2011 - 48 mois

Label pôle

AXELERA

Référence

ANR-10-CDII-013

Titre du projet**SANBACT – Conception de nouvelles surfaces à propriétés anti-bactériennes par une approche multidisciplinaire et multiéchelle****Résumé**

Le programme proposé s'inscrit dans le domaine de la sécurité sanitaire et de l'hygiène des matériaux. Il est centré sur la prévention et la lutte contre l'adhésion de bactéries pathogènes et la formation de biofilms à risques par des moyens permettant une éco-préservation de notre environnement. Il vise en particulier à modifier la surface de matériaux industriels (plastiques, métalliques) utilisés dans des secteurs très diversifiés (médical, pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) pour leur apporter une ou des fonctionnalités antibactériennes : effet anti-bioadhésif (basé sur un effet physique et physico-chimique) combiné, ou non, à des propriétés bactéricides, bactériostatiques ou encore à un effet « slow down growth », ensemble de propriétés pouvant être résumé comme effet antibiofilm (effet biologique). Ces nouvelles surfaces devraient ainsi permettre de réduire la consommation en biocides et en eau aujourd'hui nécessaires pour assurer un statut hygiénique aux matériaux contaminés, au travers de procédures de nettoyage/désinfection génératrices d'une quantité importante d'effluents. Ce projet présente donc un intérêt triple: économique, écologique et de santé publique. Les nouvelles surfaces seront conçues via une approche intégrative et multi-échelles des phénomènes bioadhésifs. Dans cette nouvelle approche, la taille, la morphologie, la présence ou non de structures exocellulaires ainsi que les caractéristiques physico-chimiques et physiologiques des bactéries ciblées seront nécessairement prises en compte. Ces surfaces seront obtenues, soit par greffage, soit par dépôt de substances bioactives (i.e. substances « naturelles » agissant sur le « cycle de développement » des bactéries) ou de molécules à spécificités définies (hydrophobes à hydrophiles) et ce, pour pouvoir répondre à une grande diversité de situations applicatives. Dans tous les cas ne seront mis en œuvre que des composants répondant aux législations environnementales (REACH, Biocides). Leur réalisation conduira à des structurations originales ainsi qu'à des propriétés physico-chimiques spécifiques et parfaitement contrôlées via des analyses multi-échelles (nanométrique à macroscopique). Ces nouvelles surfaces anti-bactériennes devront être validées pour des matériaux conventionnels, à visées technologiques et applicatives.

Compte tenu de leurs spécificités, des méthodologies de prélèvements et d'analyses adaptées à l'évaluation de faibles taux de biocontamination devront nécessairement être développées. C'est pourquoi, parallèlement au volet « d'ingénierie surfacique » du projet, seront élaborées et/ou optimisées des méthodologies d'échantillonnage et de récupération de la flore contaminante ainsi que des techniques d'évaluation de la biocontamination avec des seuils de détection inférieurs à 10 cellules/mm². Au plan scientifique le projet conduira, via une approche multidisciplinaire et multi-échelles, à des avancées significatives dans la compréhension : - des interactions bactéries-nouvelles surfaces et permettra notamment d'évaluer le rôle des constituants de l'enveloppe cellulaire dans ces interactions (pili, flagelles, capsules...), - de la réactivité des cellules bactériennes suite à un contact avec ces surfaces abiotiques natives ou modifiées (changements physiologiques pouvant se traduire par des modifications morphologiques, de croissance, des variations dans leur expression génétique ou encore dans l'expression de leur virulence...). Cet ensemble de connaissances est aujourd'hui essentiel dans un processus de maîtrise efficace et raisonné de la biocontamination surfacique. Résultat d'une démarche fédérative multidisciplinaire articulant des compétences complémentaires, ce projet associe des acteurs de laboratoires de recherche institutionnels (INRA, AgroParisTech, CNRS, Universités), de centres techniques (CTTM et ISHA) et d'un industriel (Eudica) ayant déjà collaboré.

Partenaires INRA-AgroParisTech, PCI-CNRS UMR 6120, CMOM EA 3155
Centre de Transfert de Technologie du Mans,
LCOM/G2M/ICMMO UMR 8182, ISHA-Anadiag, EUDICA

Coordinateur Marie-Noëlle BELLON-FONTAINE - INRA-AgroParisTech
marie-noelle.bellon-fontaine@jouy.inra.fr

Aide de l'ANR 950 353 €

Début et durée 15/11/2010 - 48 mois

Référence ANR-10CDII-002

Titre du projet**SUCROL – Bioraffinerie lignocellulosique pour la production simultanée de cellulose et de pentoses pour la fabrication de tensio-actifs verts****Résumé**

L'industrie française de la pâte à papier est fortement concurrencée par les unités de production d'Amérique du Sud (Brésil) et d'Asie (Indonésie) qui bénéficient d'un prix de revient extrêmement favorable, principalement en raison du différentiel existant dans le coût de la matière première. Seul un nouveau modèle économique est en mesure d'assurer la pérennité des usines françaises. Ce modèle est celui de la bioraffinerie papetière dans lequel une valorisation optimale est recherchée pour chacun des constituants du bois. Ce projet visera à mettre au point un procédé d'extraction des hémicelluloses des bois feuillus en amont du procédé de cuisson kraft, sous la forme d'un flux de pentoses valorisables chimiquement, sans compromettre la qualité de la cellulose produite. La valorisation des pentoses a été beaucoup moins étudiée que celle des hexoses principalement parce que les pentoses sont très minoritaires dans les matières premières agricoles sources de sucres. Il en est autrement dans de nombreuses matières premières lignocellulosiques (bois feuillus, pailles...) dans lesquelles ils peuvent représenter plus de 30% de la masse. Par ailleurs, l'industrie des tensio-actifs a développé ces dernières années de nouvelles familles de tensioactifs bio-sourcés (comme les alkylpolyglycosides - APG). Le potentiel de ces tensioactifs verts est grand mais leur développement est ralenti par un prix de revient élevé. La mise à disposition de xylose à faible prix constituera une étape importante pour le développement des applications des APG, dont la synthèse à base de xylose et les propriétés seront étudiées. Les partenaires de ce projet sont le papetier TEMBEC-St Gaudens, fabricant de la pâte kraft de bois feuillus, SEPPIC, l'un des principaux acteurs dans le développement des APG, et Grenoble INP Pagora (Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers, UMR 5518), fortement engagé dans le domaine de la bioraffinerie papetière et l'un des spécialistes de la chimie des constituants du bois.

Partenaires	GRENOBLE INP UMR 5518 FIBRE EXCELLENCE R&D KRAFT SEPPIC
Coordinateur	Christine CHIRAT - GRENOBLE INP Christine.Chirat@pagora.grenoble-inp.fr
Aide de l'ANR	268 922 €
Début et durée	01/12/2010 - 36 mois
Label pôle	AXELERA
Référence	ANR-10-CDII-005