

Couleur et habitat « vert »

Daniel Gronier Couleur et habitat « vert »

Daniel Gronier a effectué une longue carrière au sein du groupe suisse Ciba-Geigy dans les spécialités chimiques, plus particulièrement dans le domaine des polymères, des pigments et additifs, pour devenir le président-directeur général de la filiale française en 1996. Il a ensuite pris la direction Europe du groupe japonais Toyo Ink, jusqu'en 2008. Il est aujourd'hui ingénieur conseil en nanotechnologies et chimie du végétal, et gérant de la société DGChem (Digital and Green Chemistry).

Depuis toujours, l'homme a une passion pour décorer son habitat, comme nous pourrions le réaliser au cours d'un voyage au fil des siècles, à travers les couleurs et pigments utilisés par les civilisations qui nous ont précédés¹. Ce voyage nous révélera que la couleur a toujours été indissociable du bâtiment, que ce soit pour les peintures de façade, les revêtements d'étanchéité,

l'isolation, les menuiseries bois ou plastiques, la décoration intérieure ou encore les textiles (voir le **Chapitre de G. Némoz**). C'est un fait : la couleur est partout dans l'habitat (**Figure 1**).

Colorer sur toute sorte de support nécessite une chimie de formulation très performante du fait de la variété des couleurs que l'on souhaite obtenir, de la multitude d'ingrédients entrant dans la composition des peintures, du souci de les faire tenir dans le temps et de la problématique récente de la qualité de l'air intérieur (voir les **Chapitres de**

1. Voir aussi l'ouvrage *La chimie et l'art, le génie au service de l'homme*. Chapitre de B. Valeur. Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier et Paul Rigny, EDP Sciences, 2010.



Figure 1

Des murs aux rideaux, en passant par les meubles et les revêtements de sols..., la couleur est partout dans l'habitat.

M.J. Ledoux et de **V. Pernelet-Joly**). L'émergence des nanotechnologies et de la chimie du végétal ouvrent des perspectives d'innovation, insoupçonnables il y a encore dix ans. Une nouvelle chimie de formulation utilisant des matières premières renouvelables s'active sous nos yeux. Elle s'inscrit « naturellement » dans le développement durable de l'habitat et de la société, comme l'illustreront des exemples pratiques.

Pouvons-nous aujourd'hui réconcilier chimie, nature et habitat, à l'image de nos anciens qui ont par exemple construit Versailles sans connaître un mot de la carbochimie et encore moins de la pétrochimie ?

Qu'est-ce que la couleur ?

Avant d'entreprendre notre voyage à travers couleurs et habitats, expliquons ce phénomène selon lequel nous voyons qu'un rideau est bleu, qu'une moquette est rouge ou qu'un meuble est jaune... La couleur est un effet visuel obtenu par la réémission d'une partie du rayonnement visible de la lumière, tandis que la

fraction complémentaire est absorbée par l'objet que l'on regarde. La couleur qui est alors perçue correspond aux longueurs d'onde de la fraction réémise de la lumière. Ainsi un mur peint en rouge absorbe les rayonnements de longueurs d'onde en dessous de 600 nm, et réémet la fraction de la lumière qui correspond au rouge.

Pourquoi certains objets sont-ils colorés alors que d'autres sont aussi blancs qu'une baignoire, réémettant toutes les couleurs de l'arc-en-ciel ? Il faut examiner leurs molécules constitutives qui ont les propriétés d'absorber ou non la lumière et qui font que ces objets sont colorés ou non. Des structures de molécules capables d'absorber la lumière sont appelées « chromophores »² (du grec *khroma* = couleur ; *phoros* = produit), structures caractéristiques des molécules de pigments. Constituants majeurs des peintures et revêtements, ces pigments doivent être formulés dans des mélanges de manière à faciliter leur application sur le support. Ainsi pour obtenir une certaine liquidité, on utilise des solvants organiques (alcool, éthers, etc.), ou, de plus en plus, de l'eau (**Figure 2**).

2. Voir l'ouvrage *La chimie et l'alimentation, pour le bien-être de l'homme*. Chapitre de S. Guyot. Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier et Paul Rigny, EDP Sciences, 2010.



1 Histoire de la coloration de l'habitat

1.1. La décoration à travers les siècles

Voyageons maintenant dans le temps et redécouvrons comment nos ancêtres décoraient leurs habitats. Dès la préhistoire, ils ont cherché à décorer les murs des grottes, comme en témoignent de magnifiques peintures pariétales telles que celles de Lascaux et de Chauvet (**Figure 3**). On est impressionné de voir que ces œuvres d'art tiennent toujours, témoignant déjà à l'époque d'une remarquable durabilité. Cette habitude de peindre les murs s'est poursuivie avec les célèbres fresques égyptiennes datant de l'Antiquité, témoins

d'une technologie très avancée dans le domaine des colorants (**Figure 4**), et celles des Romains, dont la richesse des couleurs est également remarquable (**Figure 5**). Le Moyen Âge a été une période particulièrement riche en œuvres d'art pour la décoration des bâtiments ; il suffit de citer l'exemple des cathédrales, décorées de toute part avec les couleurs les plus diverses et éclatantes (**Figure 6**). Nous arrivons à la Renaissance, marquée par la construction de châteaux aux intérieurs somptueusement décorés, comme celui de Fontainebleau ou de Versailles, dont on connaît le magnifique plafond de la galerie des glaces ou la charmante chambre de la reine (**Figure 7**).

Figure 2

Comment passe-t-on du blanc à la couleur ? En appliquant un pigment, molécule qui a la propriété d'absorber une certaine fraction de la lumière. À nous de jouer maintenant, dans toutes les pièces de la maison !

Figure 3

Des aurochs (bovidés) représentés dans la grotte de Lascaux en Dordogne (A) et des chevaux sur les murs de la grotte Chauvet dans l'Ardèche (B) font partie des nombreuses peintures pariétales qui prouvent qu'à l'âge de la pierre, l'usage des pigments pour la décoration de l'habitat était déjà répandu et élaboré.





Figure 4

Fresques égyptiennes : A) bas-relief mortuaire représentant le labour des champs, la récolte des cultures et le battage du grain ; B) peinture murale représentant des fêtes et festivals accompagnés de musique de danse. Les Égyptiens possédaient une technologie très avancée dans le domaine des colorants qui recèle encore des secrets pour nous.

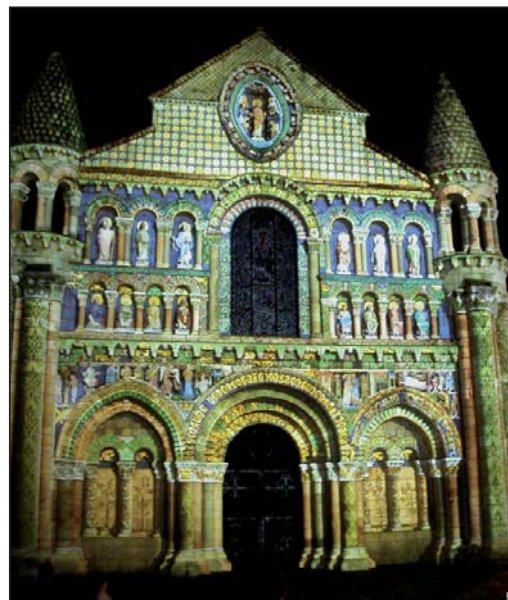


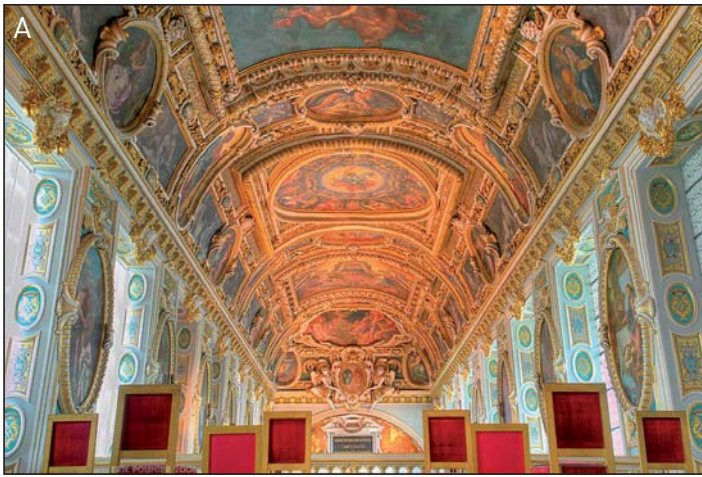
Figure 5

A) Fresque de la villa des Mystères, Pompéi, vers 60 avant J.-C ;
 B) synagogue Dura Europos, David sacré roi par Samuel.
 Les fresques romaines témoignent d'une technique de peinture bien maîtrisée.

Figure 6

Polychromie de l'église Notre-Dame de la Grande (Poitiers), construite entre le XI^e et le XVI^e siècle.
 Le Moyen Âge a connu un foisonnement d'œuvres de décorations de bâtiments.





1.2. La chimie de nos ancêtres pour décorer leurs habitats : des produits naturels

On ne peut s'empêcher de se poser la question à notre époque : mais comment faisaient-ils ? Ils n'allaient pas acheter leurs pots de peinture ni leurs outils de décoration comme nous le faisons aujourd'hui dans les magasins de bricolage, pourtant ils étaient capables de réaliser d'impressionnantes décorations, et qui durent !

Pour trouver une réponse, plongeons-nous dans l'En-

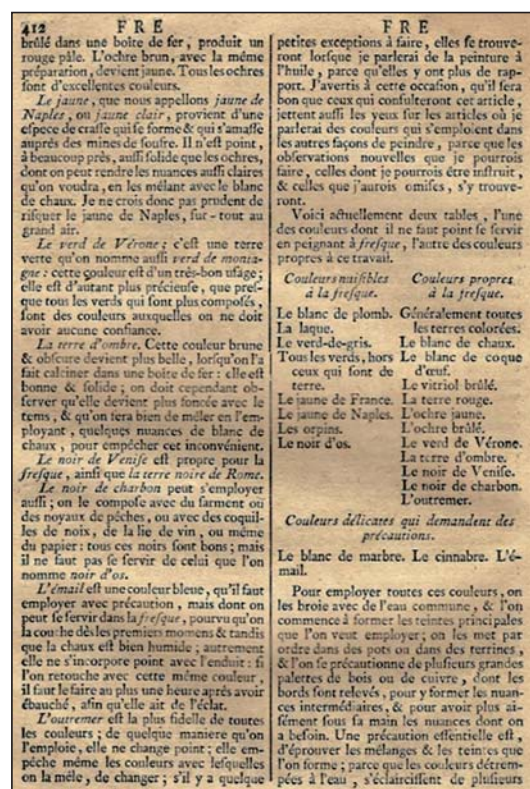
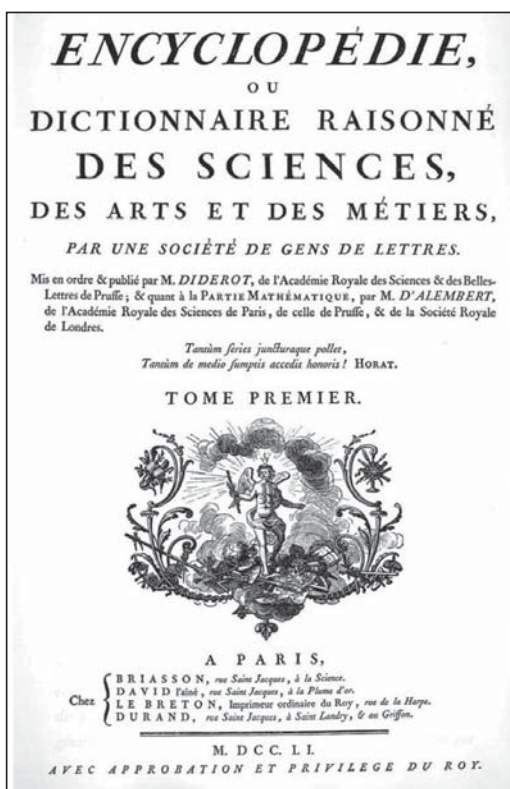
cyclopédie de Diderot et de D'Alembert et tentons de retrouver quels étaient les repères de la société juste avant la révolution industrielle du XIX^e siècle. Les pages sont malheureusement rares sur les notions de peinture et de décoration, hormis un paragraphe très intéressant sur les techniques relatives aux fresques : toutes les méthodes y sont données pour élaborer de belles fresques, et l'on s'aperçoit que les dispersions aqueuses pigmentaires étaient celles qui s'accrochaient le mieux sur les supports (Figure 8).

Figure 7

A) Chateau de Fontainebleau : plafond de la chapelle de la trinité.
B) Chateau de Versailles : galerie des glaces.

Figure 8

L'Encyclopédie de Diderot et de D'Alembert (1751-1772). Un paragraphe entier énumère des dispersions aqueuses pigmentaires pour les fresques. La peinture à l'eau était déjà largement préconisée à l'époque !



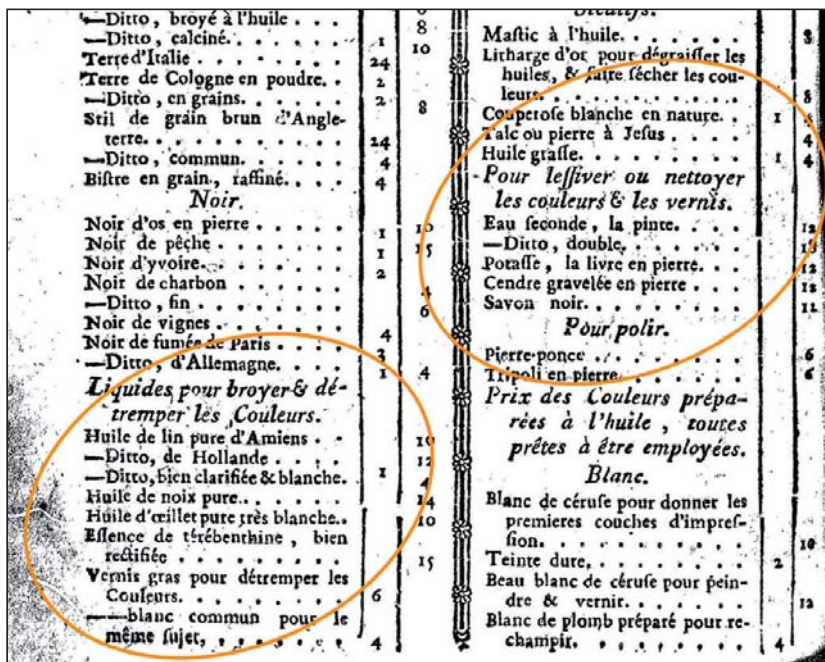
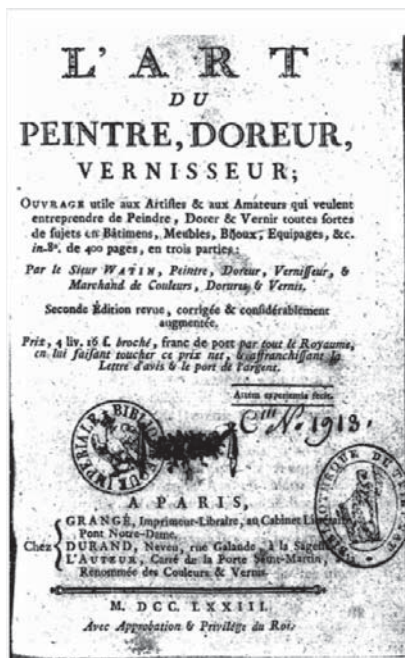


Figure 9

L'art du peintre, doreur, vernisseur et du fabricant de couleurs. Rédigé par Jean Félix Watin, fournisseur majeur de matériaux de décoration au XVIII^e siècle, cet ouvrage mentionne l'utilisation de nombreux ingrédients d'origine naturelle pour les peintures.

Une réponse a finalement été trouvée du côté de l'ouvrage *L'art du peintre, doreur, vernisseur et du fabricant de couleurs*, rédigé sous le règne de Louis XV par Jean Félix Watin, qui tenait une boutique au centre de Paris – équivalent au Lenôtre que nous connaissons pour la décoration intérieure –, qui fournissait des matériaux pour la décoration, et dont l'ouvrage faisait office d'un catalogue qui indique les prix (Figure 9). En parcourant les quatre cents pages de cet ouvrage, on trouve dans les

dernières pages la mention de l'utilisation de « savon noir », savon fabriqué à partir d'huile de lin, et d'« eau seconde », qui n'est autre que de l'acide nitrique dilué (il ne s'agit pas d'eau « féconde », comme il est écrit car la lettre « f » remplaçait la lettre « s » à l'époque). On trouve aussi l'huile de lin, l'huile de noix (voir l'Encart : « Les résines, ingrédients clés des peintures », paragraphe 3.3), l'huile d'œillets³, de l'essence de térébenthine⁴, du « noir de pêche », et de nombreux autres ingrédients qui ont par exemple permis de décorer les pièces du château de Versailles.

3. L'huile d'œillets est extraite des graines du pavot à œillets. Essentiellement composée d'acide linoléique, elle est utilisée pour le broyage des pigments et comme liant des peintures à l'huile.

4. L'essence de térébenthine est un mélange comprenant en particulier des terpéniques (classe d'hydrocarbures produits par les conifères), des acides et des alcools. Liquide incolore à odeur caractéristique de pin et très bon solvant des graisses, l'essence de térébenthine est utilisée comme solvant dans des peintures et vernis.



Figure 10

A) Hundertwasserhaus, immeuble viennois construit entre 1983 et 1986 par l'artiste-peintre et architecte Friedensreich Hundertwasser ; B) immeubles colorés ; C) intérieurs décorés.

Que ce soit pour la peinture d'extérieur ou d'intérieur, nous profitons tous aujourd'hui des progrès de la pétrochimie et de la synthèse chimique.



Ainsi il apparaît que toutes ces formidables œuvres d'époque ont été réalisées à partir de produits d'origine naturelle. Par exemple les pigments rouges pouvaient être à base d'oxydes de fer (l'hématite Fe_2O_3) ; les Romains utilisaient plutôt du cinabre (sulfure de mercure HgS). Pour le bleu, les Égyptiens utilisaient un silicate de calcium cuivre ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) appelé bleu égyptien. Pour les charges, généralement

destinées à épaissir les peintures, on trouve du talc (silicate de magnésium hydroxylé $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ou du feldspath, minéral à base de silicate d'aluminium, de potassium, de sodium ou de calcium. Les liants étaient principalement à base de cire d'abeille, d'huile de lin ou de noix et les solvants étaient essentiellement de l'eau ou de l'essence de térébenthine. La conclusion qu'on peut en tirer est que Versailles a été

décoré sans recours au pétrole, comme cela a été le cas pour toutes ces œuvres réalisées au cours des millénaires qui nous ont précédés. Cela peut paraître étonnant à notre époque où nous dépendons tant du pétrole ! Seulement autrefois, la décoration était entre les mains d'alchimistes, jaloux de leurs formules, qui vendaient très cher leurs produits. Seuls les riches et les puissants pouvaient se permettre des décorations aussi riches que celles que nous avons parcourues (voir les *Figures 4 à 7*), et il est évident que la petite chaumière de campagne n'était pas décorée de la même façon...

Mais arrive la révolution industrielle...

2 La décoration à l'ère de la révolution industrielle

2.1. Une démocratisation de la décoration

La révolution industrielle a profondément marqué les XIX^e et XX^e siècles, avec le développement de la carbochimie⁵, puis de la pétrochimie, laquelle nous a donné l'accès à des molécules nouvelles grâce à la synthèse chimique. Ces progrès fabuleux nous ont permis une banalisation des procédés, une grande simplification des techniques d'ap-

5. La carbochimie est une branche de l'industrie chimique qui utilise comme matière première principale les sous-produits de la cokéfaction de la houille (charbon naturel fossilisé, extrait du sol) à haute température (1 200 °C) : coke, goudrons, benzols, ammoniac et gaz riches en hydrogène.

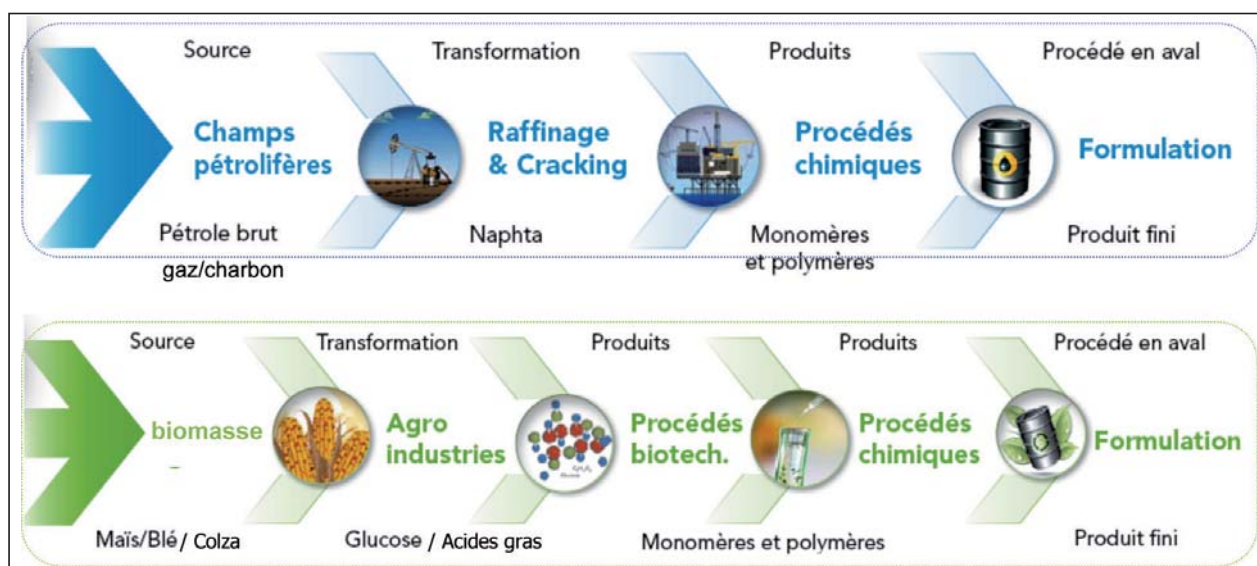
plication, un fort abaissement des coûts et donc une démocratisation à grande échelle des procédés de décoration. Nous en profitons tous aujourd'hui à travers la peinture extérieure de nos maisons et immeubles, et à travers les décorations intérieures (*Figure 10*).

2.2. Un prix lourd à payer

Néanmoins, le prix à payer est fort pour ce bond en avant qui a permis une banalisation des produits. Pour commencer, nous avons pillé depuis deux cents ans les réserves de carbone fossile qui étaient d'un accès facile et peu chères, à savoir le charbon et le pétrole. Nous réalisons aujourd'hui que ce pillage a une limite physique : les réserves de pétrole se tarissent et les gaz à effet de serre augmentent avec des conséquences planétaires dont on prend de plus en plus conscience (voir le *Chapitre d'A. Ehrlacher*). On relève aussi de nombreux effets toxicologiques liés à l'utilisation massive de dérivés à base de métaux lourds, de composés organiques volatils (voir les *Chapitres de M.J. Ledoux* et de *V. Pernelet-Joly*), avec des émissions diverses et variées.

2.3. Des mesures insuffisantes

Prenant peu à peu conscience de ces problèmes, des efforts ont été réalisés surtout depuis une trentaine d'années. C'est ainsi que l'on a assisté au bannissement des pigments à base de plomb, de cadmium et de nickel. Progressivement, des solvants



volatils ont été retirés des formulations, laissant place à l'arrivée massive des peintures aqueuses, avec toute la chimie des acryliques⁶ qui se cache derrière.

Il n'en reste pas moins qu'aujourd'hui, nous sommes dans une dépendance totale au carbone fossile et l'humanité se trouve dans une impasse environnementale sérieuse. Comment en sortir ?

3 La chimie du XXI^e siècle : un retour aux sources ?

3.1. Les bio-raffineries, pour exploiter une ressource renouvelable : la biomasse

Arrive la chimie du végétal. Depuis une dizaine d'années, il se développe de par le monde des bio-raffineries qui, à l'image des raffineries de pétrole qui procèdent au

6. Les peintures acryliques sont formulées avec de l'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$), liquide incolore et peu odorant qui permet une dilution dans l'eau, une facilité de préparation et d'application sur divers types de supports, et un séchage rapide.

craquage des hydrocarbures, transforment des végétaux à l'aide notamment de procédés de biotechnologie, pour obtenir des intermédiaires chimiques comme des monomères ou même des polymères. Dans les deux cas, ces intermédiaires sont utilisés pour synthétiser des produits grâce à des procédés chimiques, produits qui vont être formulés par exemple en peintures ou revêtements, ou tout autre produit d'usage courant. La différence est qu'au lieu d'aller chercher dans le sol la ressource fossile qu'est le pétrole, on va chercher une ressource renouvelable : la biomasse (*Figure 11* et *Encart : « La biomasse, ressource renouvelable de demain ? »*).

3.2. La chimie du végétal ou l'art d'accéder à une infinité de produits à partir de la biomasse

À quelles molécules nous donne accès la biomasse ? La *Figure 13* est quelque peu compliquée mais très parlante : elle montre qu'à partir de sources comme l'amidon,

Figure 11

Parallèle entre le raffinage des ressources fossiles (pétrole, charbon ou gaz naturel) et le raffinage de la biomasse (bois, maïs, colza, blé, betteraves, etc.) : la différence se trouve à la source !

LA BIOMASSE, RESSOURCE RENOUVELABLE DE DEMAIN ?

La biomasse désigne l'ensemble des matières premières organiques d'origine végétale, animale ou fongique pouvant devenir sources d'énergie – par combustion (bois), par méthanisation (biogaz : voir le *Chapitre de C. Leroux*) ou après transformations chimiques (biocarburant) – ou sources d'intermédiaires chimiques après transformations dans des usines de bio-raffinage (transformations chimiques ou biotechnologiques par des enzymes ou micro-organismes).

Les matières premières sont très diverses, tant les sources sont nombreuses : amidon (maïs et pomme de terre), sucre (cannes à sucre, betteraves sucrières, céréales), huiles (oléagineux : arachide, soja, palmier à huile, colza), algues, lignine/cellulose/hémicellulose (bois, paille, bagasse de canne à sucre, fourrage) (*Figure 12*). Cellulose et lignine représentent près de 70 % de la biomasse totale, ce qui laisse prévoir pour les arbres à croissance rapide une utilité notable pour l'avenir, d'autant qu'ils n'entrent pas en compétition avec le secteur agroalimentaire.

Considérée comme une ressource renouvelable tant qu'il n'y a pas de surexploitation, la biomasse est de plus en plus convoitée par de nombreux pays (Europe, États-Unis, Brésil, Chine...) qui y trouvent une solution à la pénurie de pétrole, ressource fossile qui n'en a pas pour plus d'un demi-siècle de disponibilité pour l'homme.

Une solution aux problèmes environnementaux... à condition de rester vigilant

La filière de la biomasse est en développement rapide depuis une dizaine d'années et constitue déjà une réalité industrielle (*Figure 12*). De nombreux produits bio-sourcés s'affirment sur le marché mondial comme les plastiques produits à partir d'acide polylactique, obtenu par fermentation d'amidon, à près de cent mille tonnes par an pour faire des emballages biodégradables. Ils représentent déjà près de 1 % du tonnage des emballages plastiques mis sur le marché européen.

La biomasse peut aussi apporter des solutions face au problème des gaz à effet de serre (abordé dans le *Chapitre d'A. Ehrlacher*). Par exemple une usine de bio-raffinage peut utiliser la biomasse même comme source d'énergie pour en extraire la matière première, en veillant à ne pas libérer d'autres gaz à effet de serre. Il faut aussi veiller à limiter la production de CO₂ du fait du transport des ressources, de même éviter les déforestations massives.

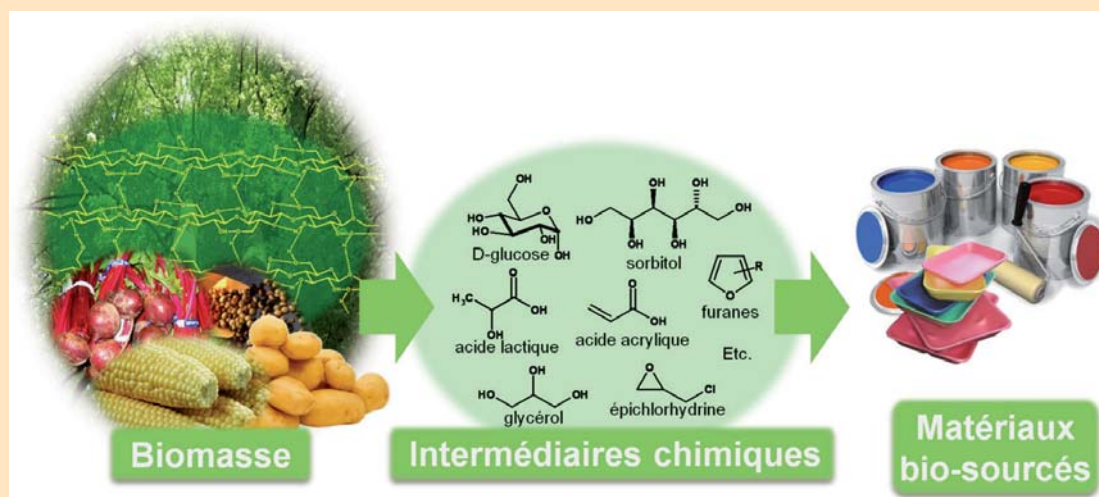
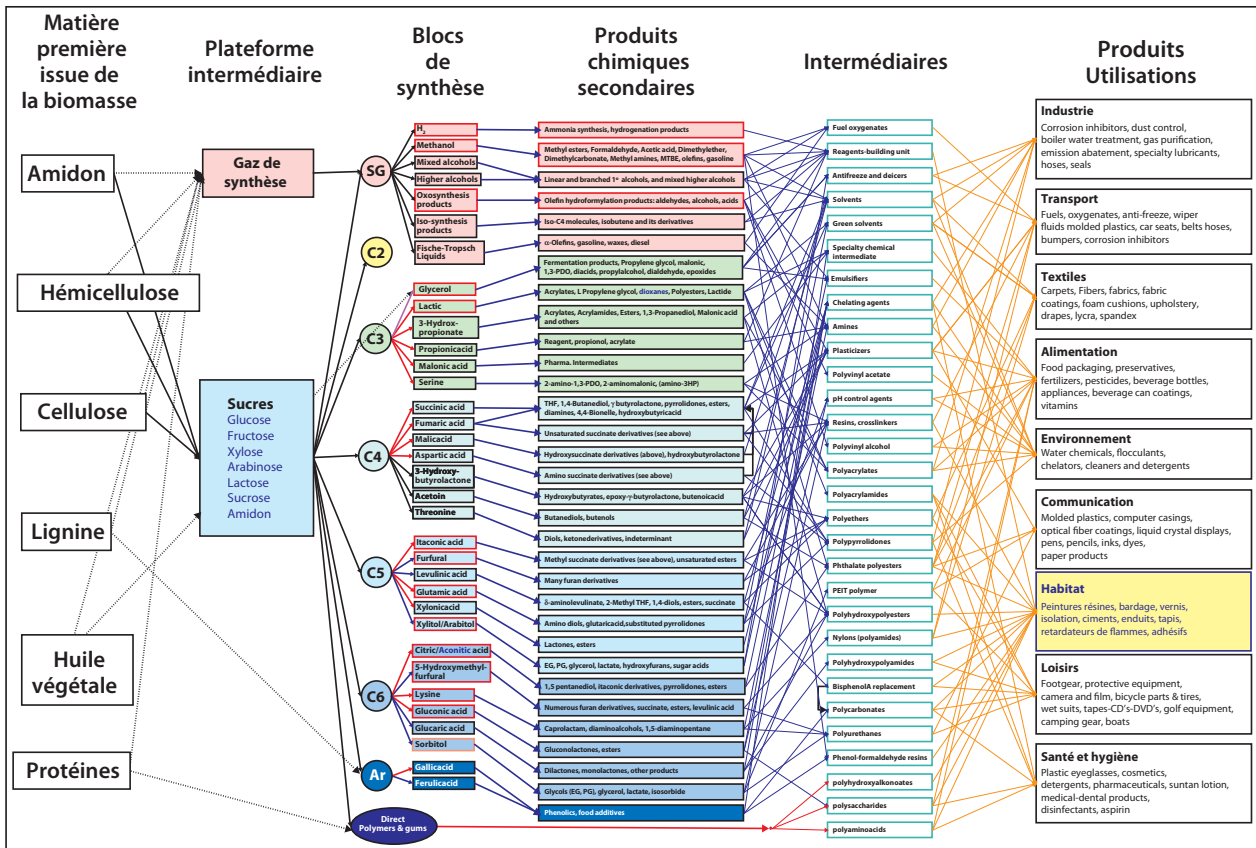


Figure 9

Amidon de maïs et de pomme de terre, sucre de canne, huiles d'oléagineux, lignocellulose de bois (la structure de la cellulose est représentée : il s'agit d'un polymère du glucose)... la biomasse est une source précieuse de matière organique pour la fabrication de produits très divers (plastiques, peintures, adhésifs, détergents, cosmétiques...) à partir d'intermédiaires chimiques comme le glucose, le sorbitol, l'épichlorhydrine, le glycérol, etc.

Pour aller plus loin :

- Site de l'Association chimie du végétal : www.chimieduvegetal.com.
- Messal R. (2002). Produits renouvelables, vers un nouvel âge d'or du végétal ? *L'Act. Chim.*, **255** : 41.
- Dinh-Audouin M.-T. (2011). Le végétal, un relais pour le pétrole ? *L'Act. Chim.*, **351** : 24.



la cellulose, la lignine, des huiles végétales et des protéines, on reconstitue pratiquement toute la chimie !

Ce schéma nous rappelle que le chimiste est un architecte des molécules : il lui suffit de disposer de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre pour pouvoir reconstruire pratiquement tous les éléments naturels en assemblant judicieusement des briques (« blocs de synthèse ») les unes avec les autres. Il s'agit de l'art de la synthèse organique, qui a connu un essor important au XIX^e siècle et qui a permis l'accès aux nombreux produits de notre quotidien à partir du pétrole (voir le paragraphe 2.1). Avec le végétal comme source de matière première, les voies de synthèse et les procédés d'industrialisation changent, et les chimistes ont devant eux un nouveau domaine de recherche à explorer. Ils avaient jusqu'à présent développé une chimie permettant de synthétiser des molécules élaborées à partir d'hydrocar-

bures issus du pétrole ; ils sont maintenant face à un tout autre type de matière première : des biomolécules aux structures complexes telles que polysaccharides (structure représentée sur la **Figure 12**)..., protéines ou acides gras).

3.3. Les débouchés industriels de la chimie du végétal

3.3.1. De nombreuses filières autour du végétal

Le nouveau domaine de recherche est vaste et les perspectives sont grandes pour la chimie du végétal : l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) a réalisé un travail remarquable d'identification des opportunités dans différentes filières. Citons parmi elles la filière de la betterave : après passage à travers les bio-raffineries, la betterave débouche sur une multitude de produits énumérés dans la **Figure 14**. La filière

Figure 13

Voies d'accès à divers produits de consommation à partir de la biomasse. Ce schéma, bien qu'illisible, montre que les possibilités sont quasi-infinies !

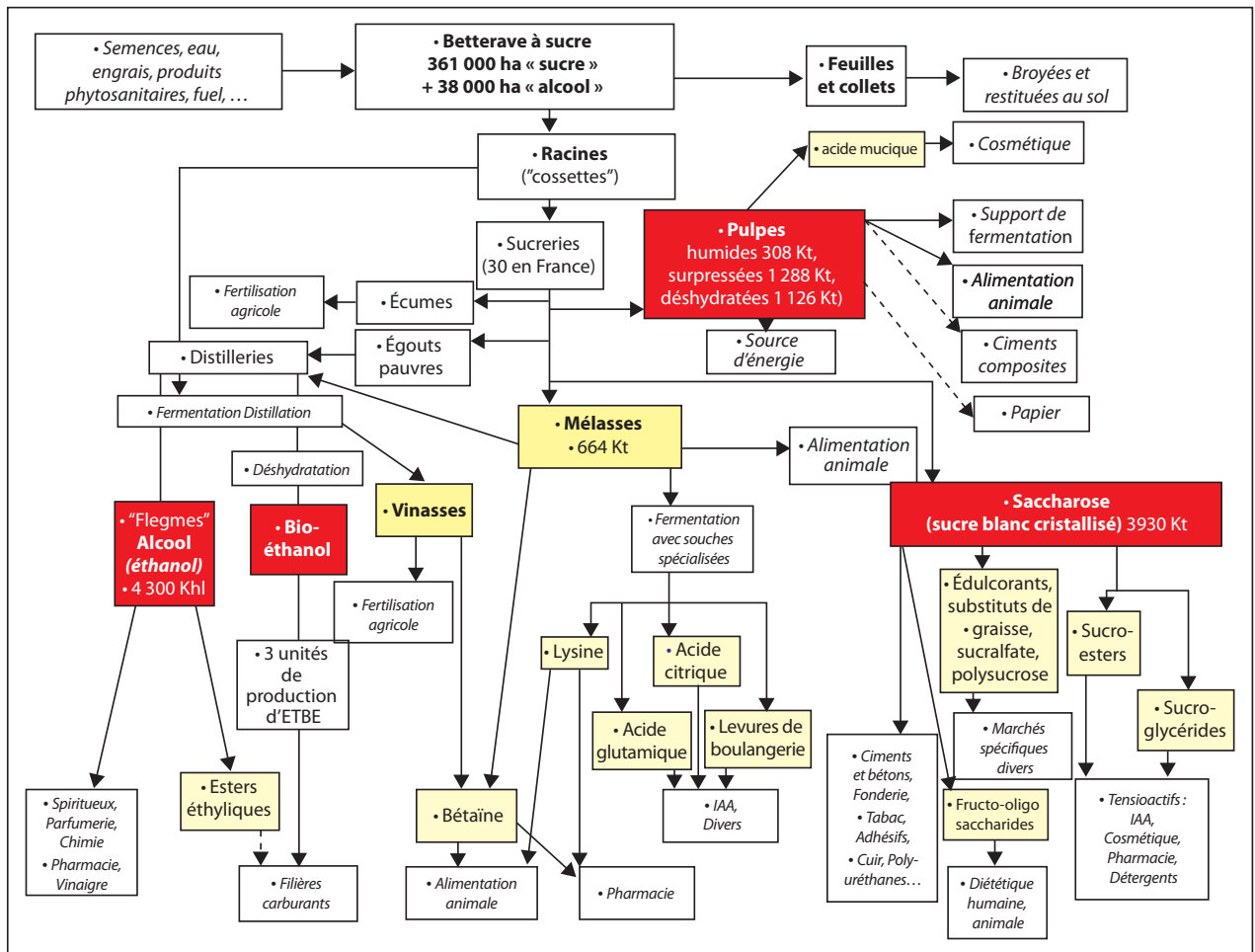


Figure 14
La filière de la betterave débouche sur une multitude de produits de consommation usuelle.

des oléagineux comme le colza est également intéressante : elle nous fournit par exemple des résines alkydes non siccatives à partir des huiles raffinées, pour déboucher naturellement sur les peintures (voir l'**Encart : « Les résines, ingrédients clés des peintures »**). Or, rappelons que la fabrication de cent tonnes de biocarburant à partir de colza génère dix tonnes de glycérine (voir la **Figure 12**) : il est désormais envisageable de la valoriser en la transformant en résines alkydes et en polyuréthanes, composants essentiels des peintures.

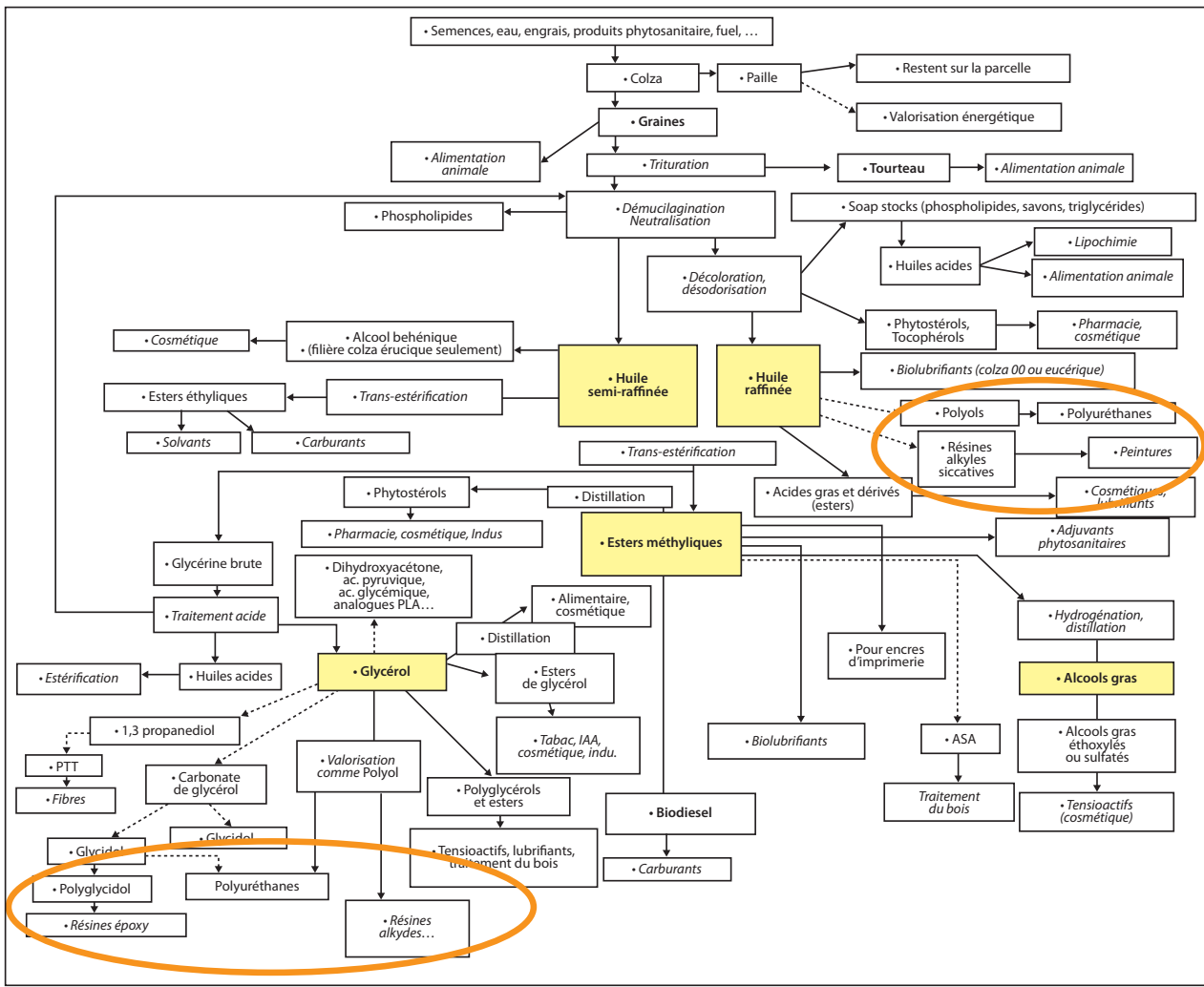
3.3.2. La synthèse de résines bio-sourcées

Les résines constituent un ingrédient important des peintures. À partir d'acides gras et du glycérol extraits des plantes oléagineuses, on peut obtenir des résines synthétiques (**Encart : « Les résines, ingréd**

ients clés des peintures »). Un des leaders mondiaux sur ce marché, la société française Sofiprotéol⁷ a développé une filière permettant de produire ce type de résines à partir de la biomasse. En mettant en réaction ces acides gras naturels avec des diamines, des diols ou des isocyanates, au cours de réactions de polycondensation⁸, on peut aboutir à la formation de polymères de type polyamides, polyesters et polyuréthanes (**Figure 16**). Au sujet des polyuréthanes, des études universitaires sont

7. www.sofiproteol.com

8. La polycondensation est un mécanisme de polymérisation qui procède par étapes indépendantes : les monomères, avec deux ou plusieurs groupements fonctionnels (groupement carboxyle, groupement amino, etc.), réagissent pour former des dimères, puis des trimères, pour aboutir à des chaînes de plus en plus longues de polymères.



actuellement réalisées pour accéder à ces polymères sans partir d'isocyanates, molécules problématiques du fait de leur toxicité (voir aussi le **Chapitre de J. Souvestre, Encart : « Des polymères synthétiques pour notre quotidien. Exemples du polystyrène et du polyuréthane »**).

De son côté, le glycérol permet l'accès à de nombreux produits comme des résines acryliques ou des résines époxy⁹, ou encore des ré-

9. Époxy est une contraction d'époxyde. Les résines époxy, résultant de la polymérisation d'un époxyde, sont couramment utilisées comme peintures ou colles. Elles durcissent irréversiblement sous l'effet de la chaleur ou par adjonction d'un catalyseur (voir aussi l'ouvrage *La chimie et le sport*. Chapitre de N. Puget. Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier et Paul Rigny, EDP Sciences, 2011).

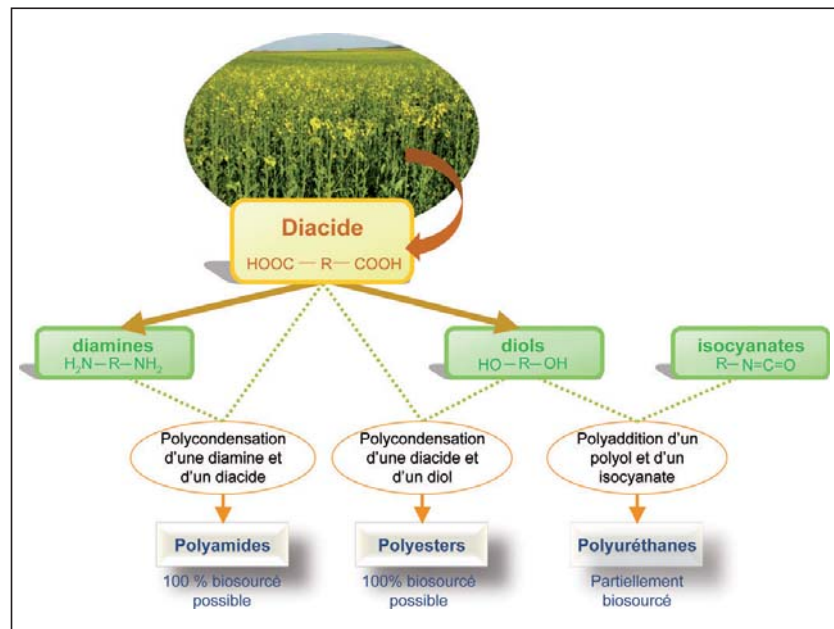
sines thermoplastiques à partir du propanediol, etc. (**Figure 17**).

3.3.3. La synthèse de pigments bio-sourcés

Enfin, une filière de l'amidon est développée, notamment par la société française

Figure 15
La filière du colza est très riche et permet notamment l'accès à des ingrédients de peintures.

Figure 16
Utilisation de diacides issus d'oléagineux pour la synthèse de résines.



LES RÉSINES, INGRÉDIENTS CLÉS DES PEINTURES

Les peintures, une question de formulation

Les peintures sont des préparations composées de plusieurs types d'ingrédients : les pigments pour la couleur, le solvant pour la fluidification et l'application, des liants faits à partir de résines pour maintenir les pigments à l'état dispersé, des charges pour épaissir et des adjuvants pour optimiser la peinture dans le temps. Qu'est-ce qu'une résine ?

Les résines, un rôle clé pour une peinture

Les résines sont des polymères, naturels ou artificiels, qui vont modifier la consistance voire l'aspect d'une peinture ou d'un vernis grâce à des propriétés physiques qui peuvent être thermoplastiques ou thermodurcissables.

Parmi les résines naturelles, on peut citer le mastic, le dammar, l'ambre ou encore la gomme laque. Les résines synthétiques sont généralement dérivées d'hydrocarbures. Parmi elles, on peut citer les résines acryliques, les résines cétoniques et les résines alkydes.

Les résines alkydes (vient de « alcool » et « acide ») sont des polyesters synthétiques modifiés avec des acides gras – naturels (huile de lin...) ou synthétiques – qui donnent une souplesse à la préparation. Elles sont dérivées de polyols tels que le glycérol (voir la formule sur la **Figure 12**), et d'un acide dicarboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. Certaines résines alkydes ont des propriétés siccatives, c'est-à-dire qu'elles sèchent rapidement à l'air, conduisant à la formation d'un film. Quelles huiles confèrent aux résines des propriétés siccatives ?

Des huiles pour le séchage

Ce sont les huiles insaturées, c'est-à-dire celles qui comportent une ou plusieurs doubles liaisons, qui ont la propriété de réagir avec l'oxygène de l'air. Un enchaînement de réactions radicalaires complexes se produit alors pour aboutir à la formation d'un réseau tridimensionnel par réticulation des chaînes d'acides gras, l'ensemble formant alors un film souple et résistant. C'est ainsi que se déroule le processus de séchage de la peinture.

Une huile de choix pour le séchage est l'huile de lin. Elle est constituée d'un mélange de triglycérides, à savoir de triesters du glycérol et d'acides gras insaturés, principalement l'acide linoléique (« oméga-6 »), l'acide linoléique (« oméga-3 ») et l'acide oléique, d'où son nom « lin ». L'huile de lin polymérise spontanément à l'air, ce qui permet de l'utiliser comme siccatif efficace (par exemple dans des vernis de finition), comme liant de broyage pour la peinture à l'huile ou comme agent plastifiant du mastic vitrier. L'huile de noix est également utilisée pour le séchage car elle est essentiellement composée d'acide linoléique et d'acide oléique.

Pour aller plus loin :

La chimie et l'art, le génie au service de l'homme. Chapitre de B. Valeur. Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier et Paul Rigny, EDP Sciences, 2010.

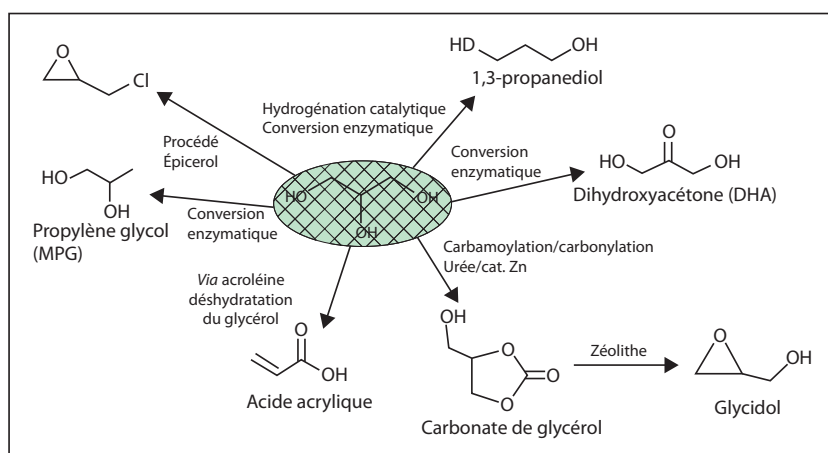


Figure 17

Les intermédiaires dérivés du glycérol.

Roquette¹⁰, qui utilise le glucose (monomère constitutif de l'amidon) pour accéder à une multitude de composés dont l'acide succinique (Figure 18). Cette molécule est un précurseur du diméthylsuccinosuccinate (DMSS), qui donne l'accès à de nombreux pigments organiques de la famille des quinacridones et de celle des dikéto-pyrrolopyrroles, pigments organiques de haute performance qui permettent de réaliser une ribambelle de jaunes, d'oranges, de rouges et de violets.

3.4. Chimie du végétal : où en sommes-nous dans l'industrie ?

3.4.1. Une dynamique prometteuse

On assiste aujourd'hui à un début de maturité dans le domaine des polymères thermoplastiques et thermodurcissables. La société Roquette, par exemple, connaît un franc succès avec ses résines Gaïalen®, qui sont des chaînes modifiées à partir d'amidon et qui ressemblent beaucoup au polyéthylène. Citons également

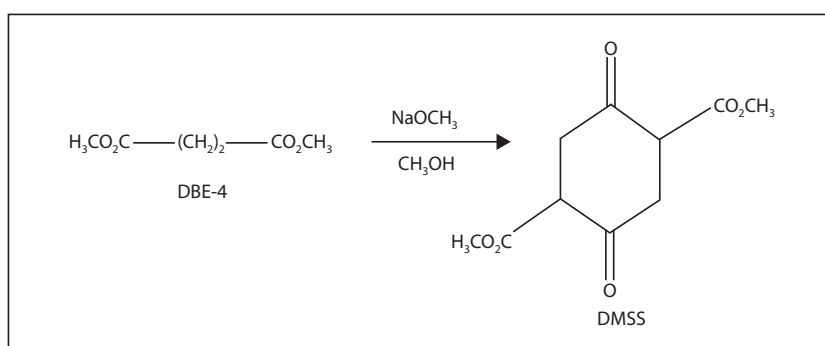


Figure 18

L'acide succinique bio-sourcé et son dérivé DBE-4 (« dibasic ester » ou succinate de diméthyle) sont précurseurs du diméthylsuccinosuccinate (DMSS), lequel donne accès à une large gamme de pigments de la famille des quinacridones et de celle des dikéto-pyrrolopyrroles.

la société brésilienne Braskem dont la notoriété n'est plus à faire dans le domaine de la fabrication de polyéthylène à partir de la canne à sucre. Des innovations très intéressantes sont attendues du côté des résines liquides pour encres, peintures, adhésifs, colorants et additifs. On a désormais accès à la chimie des époxydes à partir du glycérol ; Solvay synthétise l'épichlorhydrine, que l'on peut faire réagir avec du bisphénol pour former des résines époxydes¹¹. Des recherches sont en cours pour trouver un substitut au bisphénol qui pose des problèmes de toxicologie.

11. Voir l'ouvrage *La chimie et le sport*. Chapitre de N. Puget. Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier et Paul Rigny, EDP Sciences, 2011.

10. www.roquette.fr

Ainsi une dynamique très intéressante est en marche. Elle va dans le sens du souci croissant de « développement et de croissance durables » qui fait que l'on se pose aujourd'hui des questions comme : « *Comment puis-je dans ma voiture ou dans mon packaging introduire un maximum d'ingrédients qui me libèrent du boulet des ressources fossiles ?* » On pressent bien qu'à terme, il va falloir trouver des alternatives. Des progrès en développement automobile et en packaging sont actuellement en train d'ouvrir de grandes portes à tous ces agro-industriels qui étaient des chimistes en devenir et qui le deviennent de plus en plus. Les enjeux sont importants car un nouveau marché s'ouvre et va permettre d'abaisser considérablement les coûts en produisant de gros volumes. L'acide succinique issu de la betterave ou de l'amidon connaît déjà des applications industrielles car il est compétitif par rapport au produit traditionnel issu du pétrole.

3.4.2. Une réalité industrielle dans le domaine de la décoration

Quelles résines bio-sourcées avons-nous aujourd'hui à disposition pour les peintures et vernis ? Des résines acryliques et des résines alkydes diluables dans l'eau sont disponibles et permettent de retrouver ces belles laques que l'on avait dans le passé et que l'on ne pouvait plus utiliser du fait d'une trop grande quantité de solvant. Il est désormais possible de les fabriquer à l'eau et de re-

trouver la même beauté. Tout un travail est à réaliser sur les solvants bio-sourcés. Ils sont cependant encore lourds et gras (peu volatils), ce qui empêche une évaporation efficace et leurs applications sont encore limitées (2 à 3 % du marché national des solvants). Des progrès sont donc attendus dans ce domaine.

Aujourd'hui, les sociétés de peinture ont généralement dans leurs laboratoires des programmes de recherche et développement sur des gammes de bio-peintures. Citons parmi elles la société Derivery qui a reçu le prix Pierre Potier en 2008 pour ses premières formules de bio-peinture et la société PPG qui vient de relancer sa marque historique Ripolin sur ce segment.

Dans le domaine des solvants, un travail remarquable a été fait par le pôle de compétitivité Industries et agro-ressources (IAR)¹² pour identifier tous les solvants extraits de végétaux commercialisables (**Figure 19**).

Un autre travail intéressant réalisé par IAR a consisté à comparer les ingrédients synthétiques aux ingrédients « naturels » des peintures (**Tableau 1**). Une opposition est souvent faite entre la présumée toxicité des peintures synthétiques et la bonne situation des peintures d'origine naturelle. Or, il faut mentionner que de nombreux pigments traditionnels étaient toxiques. D'autre part, l'inconvénient des pigments minéraux ou d'origine végétale

réside dans le faible choix de coloris offert. De force colorante faible, ils permettent de faire seulement des teintes pastel ; quant aux colorants naturels, ils résistent mal aux ultraviolets, ce qui pose un problème de dégradation de la couleur. Les pigments et colorants naturels ne sont donc pas la réponse aux divers besoins.

Néanmoins, la chimie du végétal nous permet de retrouver un schéma de développement qui soit durable, tout en restant performant. Elle permet donc de faire une bonne synthèse de ces deux approches qui semblaient divergentes.

3.4.3. Une forte mobilisation des acteurs clés

Derrière cette chimie du végétal se cache une forte mobilisation d'acteurs. Une première mondiale a été la création en 2008 de l'Association chimie du végétal (ACDV), par une initiative de l'Union des industries chimiques (UIC), l'Union des syndicats des industries des produits amylacés et de leurs dérivés (USIPA), l'IAR et les entreprises Rhodia et Roquette, ses membres fondateurs. Cette association a pour rôle de conduire une réflexion stratégique pour dynamiser ce secteur d'innovation, d'être une force de représentation et d'influence en France, en Europe et dans le monde, et d'être une maison de concertation pour les acteurs en question. Parmi ses membres, on trouve les grands groupes chimiques de France tels que Rhodia, BASF, Cognis, Arkema, Solvay, etc., les grands agro-industriels

SOLVANTS VERTS DISPONIBLES					
Nom	Formule	T. éb (°C/mmHg)	Point éclair (°C)	Étiquetage	
Laurate de méthyle		262/760	> 110		-
Myristate d'éthyle		180/12	> 110		-
Oléate d'éthyle		218/20	> 110		-
Linoléate d'éthyle		224/17	> 110	-	-
Linoléate d'éthyle		167/1	> 110	-	-
Triacétate de glycérol		259/760	138	-	-
Lactate d'éthyle		154/760	48		R10, 37, 41
Esters					
Adipate de diméthyle (DMA)		225/760	107	-	-
Glutarate de diméthyle (DMG)		214/760	107	-	-
Succinate de diéthyle (DMS)		217/760	90	-	-
Acétate de méthyle		57/760	- 16		R11, 36, 66
Acétate d'éthyle		77/760	- 3		R11, 36, 66, 67
Acétate de n-propyle		101/760	13		R11, 36, 66, 67
Acétate d'isopropyle		88/760	7		R11, 36, 66, 67
Acétate de n-butyle		126/760	28	R10, 66, 67	
Acétate d'isobutyle		117/760	21		R11, 66
Alcools					
Éthanol		78/760	12		R11
Butanol		118/760	35		R10, 22, 37, 38, 41, 67
Alcool isoamylique		137/760	48		R10, 20
Éthylène glycol		197/760	> 110		R22
Propylène glycol ou propanediol-1,2		187/760	107	-	-
Propanediol-1,3		214/760	129	-	-
Alcool furfurylique		170/760	75		R20/21/22
Carbonate de glycérol		351/760	> 200	-	-
Terpènes					
α-Pinène		156/760	32	R10, 20, 21, 22, 36, 37, 38	
β-Pinène		167/760	32	R10, 20, 21, 22, 36, 37, 38	
δ-Limonène		175/760	48		R10, 38, 43, 50/53

français comme Sofiprotéol, Roquette, Unigrains, ainsi que de nombreuses PME voire de start-up spécialisées dans la synthèse enzymatique ou dans les technologies blanches. Nombre d'entre eux font partie de pôles de compétitivité comme Axelera¹³, IAR et

Figure 19

Les bio-solvants : déjà une belle palette !

13. www.axelera.org

Tableau 1

Composition des peintures : risques/opportunités.

Source : IAR.

	Peintures synthétiques		Peintures « naturelles »	
	Composants	Avantages/ inconvénients	Composants	Avantages/ inconvénients
Liant	Polymères synthétiques (résines acryliques, vinyliques ou époxydes, polyuréthanes, polyester, caoutchouc chloré)	Facilité d'emploi Séchage rapide Certains sont cancérigènes ou irritants Imperméables à la vapeur d'eau	Huiles de lin, de ricin ou de romarin Cire d'abeille Caséines	Pénétration du support (durent plus longtemps) Perméabilité à la vapeur d'eau (sauf laques à huiles) Séchage lent
Solvant	Hydrocarbures (white-spirit, toluène, xylène) Alcools Cétones (acétone) Eau	Intoxications (troubles neurologiques, digestifs et respiratoires) parfois très sévères Dermatoses et allergies Émission de composés organiques volatils (COV) Peu dégradables	Eau Essence de térébenthine (pin) Terpènes d'agrumes (citron, orange...)	À forte concentration, irritant pour la peau et les muqueuses, mais sans effet à long terme (essences d'agrumes moins irritantes que celles de térébenthine)
Pigment	Métaux lourds (plomb, chrome, zinc, cadmium...)	Risque d'intoxication	Pigments minéraux (ocre, terre de sienne, oxyde de fer...) Teintures végétales (thé, indigo, brou de noix...)	Moins de couleurs possibles
Charge	Métaux naturels ayant subi des traitements chimiques		Matériaux naturels sans traitement chimique (chaux, talc, kaolin)	
Additif	Plomb, cobalt	PCP (pentachlorol-phénol) et lindane (organochloré) cancérigènes, tératogènes et toxiques puissants du système nerveux Grande rémanence		

le pôle Maud¹⁴ et leur coopération permet de dynamiser fortement le secteur de la chimie du végétal.

Le pôle IAR a récemment lancé une base de données intéressante mettant à disposition du public un annuaire sur les agro-matériaux et biomolécules¹⁵. On peut y trouver le solvant, la résine et tous les matériaux dont on a besoin, ainsi que des propositions de produits commercialisés aujourd'hui par les professionnels. Ce site est appelé à se développer fortement.

3.5. Chimie du végétal et chimie de formulation

Depuis une quinzaine d'années, l'innovation dans la chimie s'essouffait quelque peu. Avec la chimie du végétal, on retrouve une offre de spécialités chimiques nouvelles, ainsi que de nouveaux gisements d'innovation pour les cosmétiques, les

encres, les joints, les adhésifs, les peintures, ou encore les plastiques. Deux opportunités stratégiques s'offrent ainsi pour l'industrie chimique française :

- la chimie du végétal va inviter les partenaires des filières complètes (emballages, automobile, bâtiment) à se mettre autour d'une table pour essayer de rentrer dans l'éco-conception des produits, depuis le produit fini jusqu'à l'amont, la matière première. Il est maintenant possible de travailler à livre ouvert sur la créativité dans ce domaine, ce qui mènera à de nouvelles sources d'innovation technologiques et artistiques ;

- ce nouveau secteur ouvre la possibilité de reconstruire des barrières d'entrées technologiques face à la concurrence internationale et donc mène à une relocalisation compétitive, ce qui est un facteur clé de succès pour nos économies occidentales notamment.

14. Site du pôle MAUD (Matériaux et applications pour une utilisation durable) : www.polemaud.com

15. www.agrobiobase.com

La chimie du végétal, un retour vers le futur !

L'empreinte de notre ancêtre dans la grotte Chauvet montre que l'homme est un animal très particulier, le seul qui a la possibilité de pouvoir mettre la main sur l'univers qui l'entoure (**Figure 20**). C'est ce que montrent aussi les deux cents ans qui se sont écoulés derrière nous, période au cours de laquelle on a trouvé une magnifique opportunité d'avoir du carbone fossile peu cher et facile à exploiter. Après s'être jetés sur cette ressource, on réalise que l'on se trouve aujourd'hui dans une impasse. Réalisons que deux cents ans par rapport à l'histoire de l'humanité, c'est vraiment infime. Il va falloir trouver une alternative au pétrole, qui devient une denrée rare à utiliser de plus en plus avec parcimonie, en même temps que des efforts seront à fournir pour recycler au maximum. Néanmoins, au vu de la croissance de la population terrestre, qui aura vraisemblablement toujours envie de décorer son habitat, des solutions alternatives durables devront prendre le pas pour permettre de satisfaire en technologie et en quantité les besoins à venir.

Figure 20

Comme depuis toujours, la chimie de demain contribuera fortement au confort et à la beauté de notre habitat.

Empreinte de main d'un Aurignacien (Paléolithique supérieur) sur les parois de la grotte Chauvet : il y a environ 30 000 ans, ces hommes ont été les premiers sapiens sapiens à fabriquer des images.



Il est hors de doute que la chimie de demain, comme elle l'a toujours fait, contribuera largement au confort et à la beauté de notre habitat. À la seule différence que la chimie du végétal ouvre une perspective intéressante qui nous donnera l'accès à un confort et une beauté qui seront durables, car basés sur le « génie » chimique des matières premières renouvelables. Le terme « génie » se rapporte non seulement au génie chimique, celui qui met en œuvre des procédés industriels en usine (celui qui manie des vannes, des tuyaux et des boulons), et dont on a besoin pour toute synthèse à grand échelle, mais désigne également le génie au sens strict du terme, c'est-à-dire l'intelligence. Et c'est sans doute ce qui est en train de se passer actuellement : un certain retour vers le futur, un retour qui apparaît plein de raison, d'intelligence et surtout plein d'espoir, ce qui, dans le contexte économique actuel et géopolitique, arrive à point nommé (**Figure 21**).



Figure 21

Un confort et une beauté durables car fondés sur le « génie » chimique en matières premières renouvelables.

Crédits photographiques

Fig. 6 : Licence CC-BY-SA-3.0, Enzo627.

Fig. 7A : Licence CC-BY-SA-3.0, Le Brun, Charles (1619-1670) – décorateur ; Hardouin-Mansart, Jules (1646-1708) – architecte.

Fig. 7B : Licence CC-BY-SA-2.5, Eric Pouchier.

Fig. 9 : montage M.-T. Dinh-Audouin.

Fig. 11 : source : Roquette.

Fig. 13 : source : Department of Energy (DOE).

Fig. 14 et 15 : source : ADEME.

Fig. 20 : cliché ministère de la Culture et de la Communication, Direction régionale des affaires culturelles de Rhône-Alpes, Service régional de l'archéologie.