

CHIMIE VERTE

**Ce cours destiné aux étudiants de Master I Chimie
Pharmaceutique**

Plan du cours

Généralités

I-Définition

II-Les douze principes de la chimie verte

III- Description des paramètres

IV-Traitement des déchets et valorisation de la matière
renouvelable

Annexe:Exercices

Généralités

Chimie verte Promoteurs/officialisation

Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998** APPRUS



1991



Paul T. Anastas Center for Green Chemistry and Green Engineering Theresa and H. John Heinz chair in Chemistry for the Environment Yale University.

John C. Warner Warner Babcock Institute for Green Chemistry, Wilmington, MA

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

Chimie verte: REPENSER LA CHIMIE POUR LE MONDE DE DEMAIN

La chimie verte est un Ensemble des principes et de techniques visant à réduire ou éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et/ou toxiques dans la conception, la production et l'utilisation des produits chimiques.

Développement durable:

Un développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs.

Selon la revue scientifique '*Green Chemistry*', près de 1200 publications sont apparues entre [2002-2012] (Figure 1). et plus de 1000 articles [2012-2019].

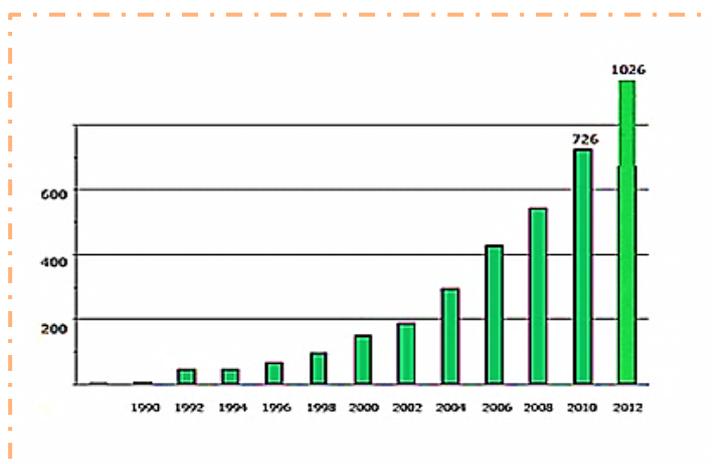


Figure 1. Nombre de publications dans la revue '*Green Chemistry*'

La chimie est omniprésente dans notre quotidien. Le dentifrice, les savons ou les crèmes solaires sont autant de produits élaborés grâce à des procédés chimiques. La chimie verte est inspirée du concept de développement durable.

La chimie moderne repose sur un paradoxe : la nécessité de produire en quantité de plus en plus importante (du fait d'une démographie croissante, pour notre développement ou notre confort) tout en réduisant ses impacts sur notre environnement et notre santé, et en garantissant la sécurité sanitaire.

La chimie verte marque un changement d'attitude radical : plutôt que de traiter les déchets produits, il s'agit d'opérer une réduction à la source pour prévenir la pollution.

Le concept de « chimie verte » a été développé aux États-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques.

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante :

La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

Dans cette définition, le terme « dangereuses » est pris au sens le plus large : le danger peut être physique (substance inflammable, explosive...), toxicologique (cancérogène, mutagène...) ou global (destruction de la couche d'ozone, changement climatique...).

En 1998, Cette définition a été développée en douze principes par les chimistes américains Anastas et Warner, qui ont contribué à faire naître et à populariser ce concept :

I-Définition

La chimie verte est Ensemble des principes et de techniques visant à réduire ou éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses et/ou toxiques dans la conception, la production et l'utilisation des produits chimiques

Le concept est né à la fin des années 90 aux Etats-Unis, et repose sur quatre grandes idées.

La première, fondamentale, est d'utiliser au maximum la matière première pour l'économiser et générer le moins possible de sous-produits, ces derniers devant être recyclables. Il faut privilégier les matières premières renouvelables aux matières premières fossiles. La deuxième est d'utiliser des solvants propres, non toxiques et compatibles avec l'environnement. Par exemple, abandonner, certains solvants organiques tel que le benzène au profit d'utilisation de solvants verts et de fluides supercritiques. La troisième concerne l'énergie, pour une meilleure utilisation en termes de rendement, d'économie de sources et de rejets. La dernière traite des déchets et des effluents, il y en aura toujours. Il faut donc, lors de la conception de procédés industriels, faire en sorte qu'ils puissent constituer une matière première recyclable et rendre inerte, c'est-à-dire non réactive, la quantité minimale de déchets qui resterait.

Source: Sarrade, Quelles Sont les Ressources de la Chimie Verte, EDP Sciences, France, 2008.

II-Les douze principes de la chimie verte

Les 12 principes de la chimie verte ont été développés à l'origine par des ex agents de la EPA (l'agence américaine de protection de l'environnement), Paul Anastas et John Warner, dans *Green Chemistry: Theory and Practice*. Ces principes tracent la feuille de route pour les chimistes en vue d'instaurer une logique chimie verte dans leurs actions.

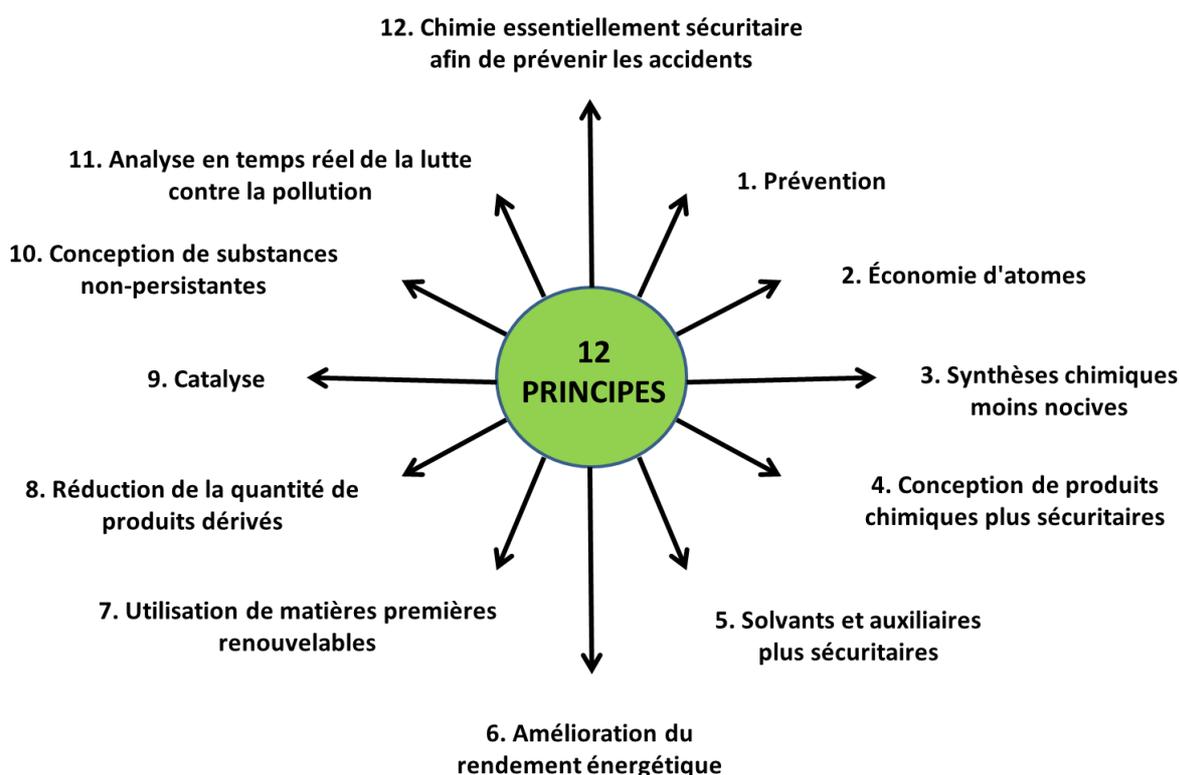


Figure 2

- **1. Prévention** : il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
- **2. Économie d'atomes** : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
- **3. Synthèses chimiques moins nocives** : les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.

- **4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires :** les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
- **5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires:** lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.
- **6. Amélioration du rendement énergétique :** les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
- **7. Utilisation de matières premières renouvelables:** lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non-renouvelables.
- **8. Réduction de la quantité de produits dérivés:** lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.
- **9. Catalyse :** les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.
- **10. Conception de substances non-persistantes :** les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.
- **11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution:** des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
- **12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents :** les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique doivent être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques incluant les rejets, les explosions et les incendies.

Principe 1. Prévention des déchets

Prévention des déchets - Exemple de la Sertraline (Pfizer)

Nouveau procédé plus propre car: Rendement augmenté au double. Utilisation de l'éthanol en substitution du dichlorométhane, tétrahydrofuran, toluène et hexane (solvants organiques volatils) Elimination de 140 t/an de TiCl_4 (toxique, irritant) Elimination de 150 t/an de HCl (toxique, corrosif).

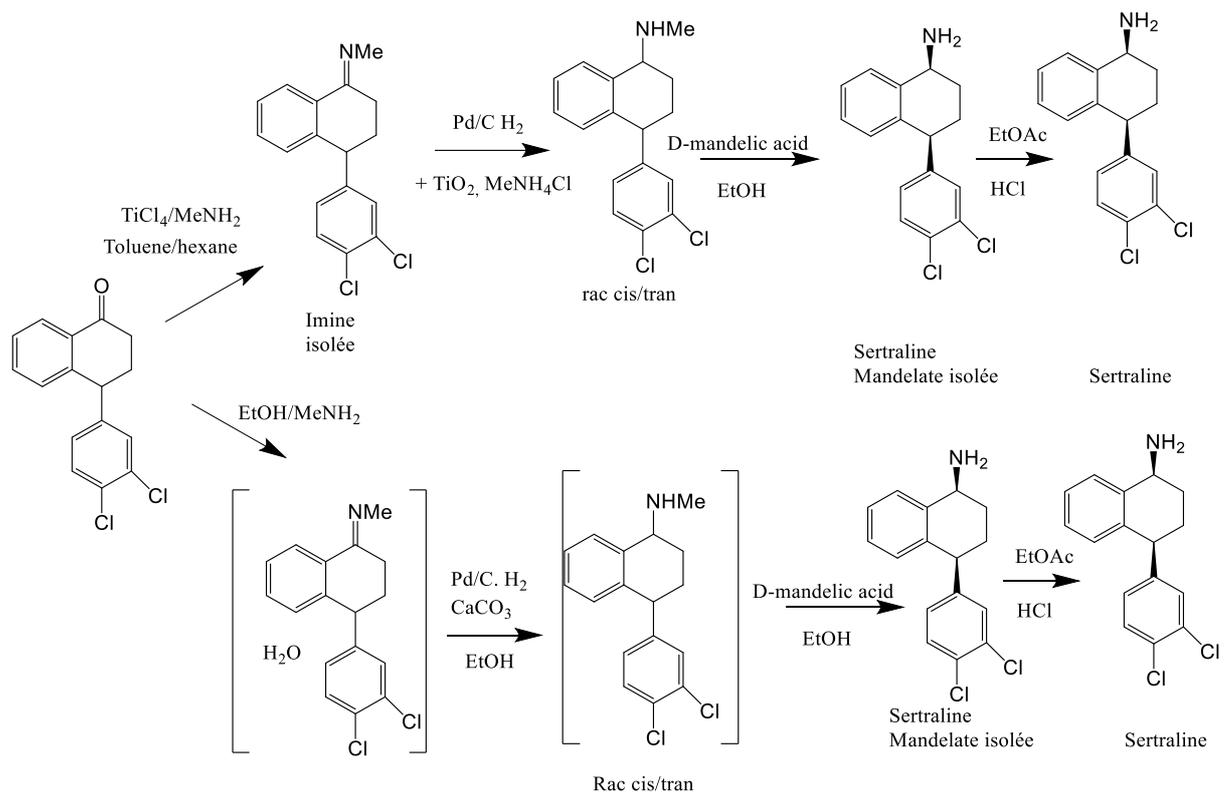


Figure 3

Principe 4. Produits plus efficaces et moins toxiques

Insecticide naturel plus propre car:

- ✓ Produit par *Saccharopolyspora spinosa*
- ✓ Facilement isolé à partir d'échantillons de sol
- ✓ Grande sélectivité et faible toxicité

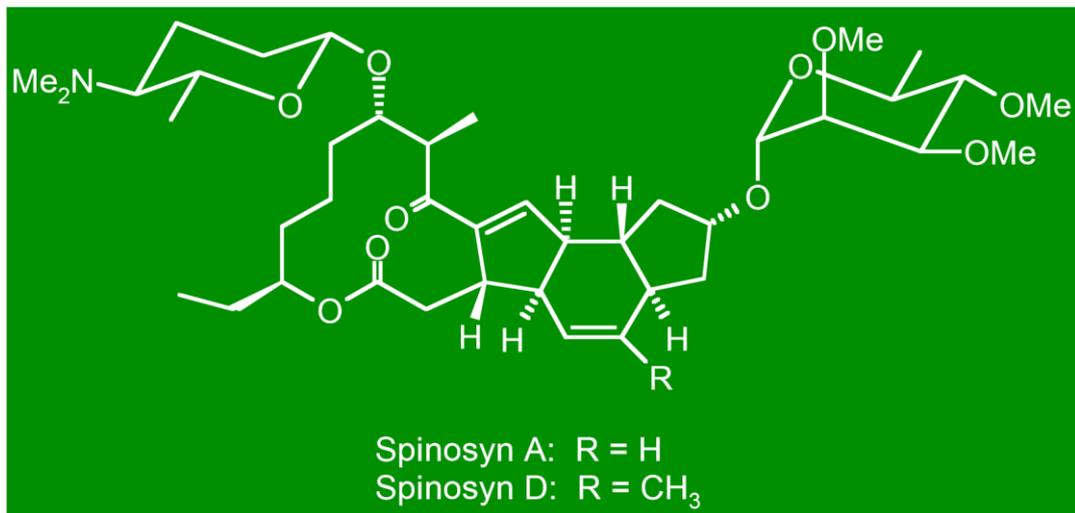


Figure 6

Principe 5. Eviter les solvants/agents de séparation. Les rendre plus sécuritaires

Nouveaux solvants/ Eau, solvants supercritiques, liquides ioniques, ...
Solvants plus sécuritaires – synthèse en phase aqueuse

Plus propre car:

- ✓ Formation de liaisons C-C en phase aqueuse
- ✓ L'eau est un solvant plus propre
- ✓ D'une façon générale la séparation est plus facile

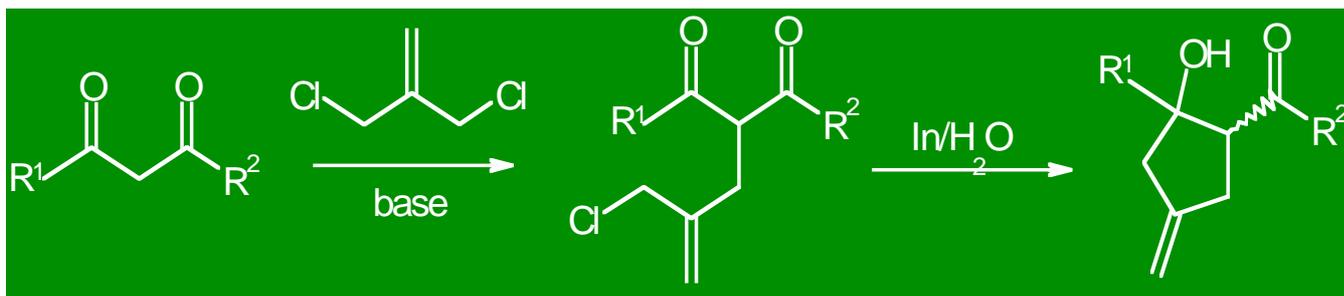


Figure7

Plus propre car:

- ✓ Formation d'éthers cycliques sans solvants organiques
- ✓ Séparation est facile



Figure 8

Principes 6: Economie d'Energie

Nouvelles approches:

- ✓ Nouvelles formes d'énergie
- ✓ Efficacité de l'usage énergétique (contrôle de la réactivité, thermodynamique)
- ✓ Séparations (distillation, filtration, recristallisation vs. Immiscibilité réactifs/ produit/catalyseurs)
- ✓ Nouvelles techniques de synthèse (microondes, ultrasons, etc) Optimisation de procédés industriels
- ✓

Principe 7. Matières premières renouvelables Exemple de la synthèse de l'acide adipique.

Procédé Traditionnel

Production de N_2O (2% de la production mondial annuelle) Utilisé dans la production de nylon 6,6 et comme additif alimentaire (gélatines, boissons, etc...)

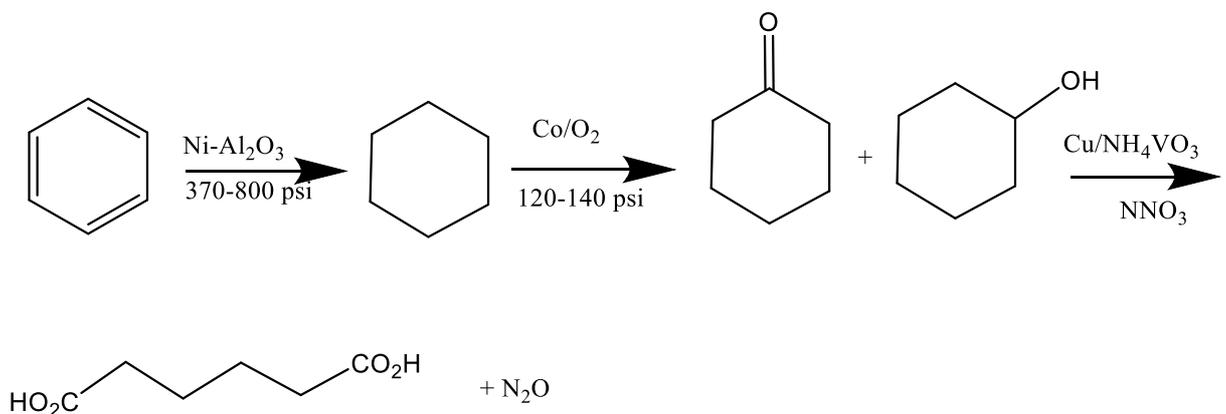


Figure 9

Procédé plus propre I: Recyclage du N₂O et production du phénol.

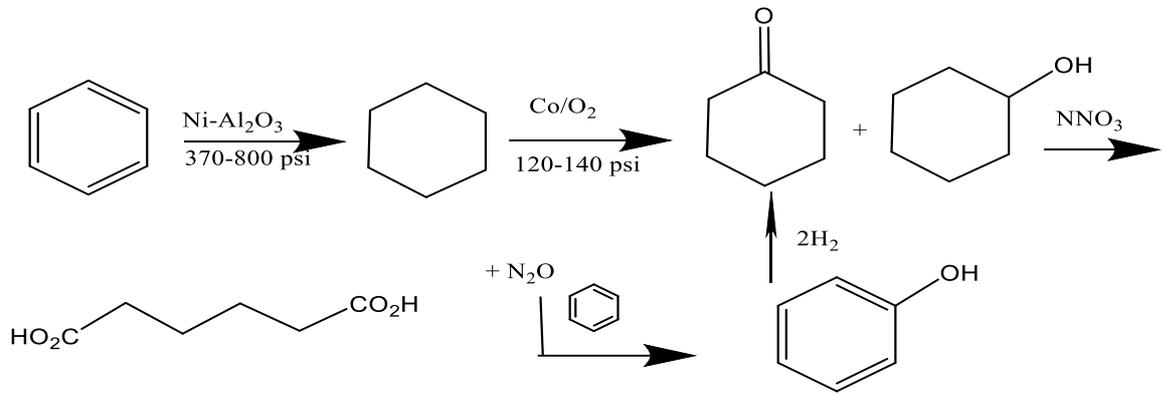


Figure 10

Procédé Plus propre II. Biotechnologie, utilisation de matières premières renouvelables et pas de production de N₂O

Principe 9. Utilisation de la catalyse la (la plus spécifique possible).

La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but d'accélérer la cinétique de cette conversion. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse.

Catalyse asymétrique en chimie verte. Efficace pour produire des composés énantiomériquement purs. Principales applications : l'industrie pharmaceutique et des parfums

Utilisation de la catalyse – Synthèse iminodiacétate de sodium

Procédé traditionnel:

- ✓ Procédé de Strecker
- ✓ Utilise NH_3 , CH_2O , HCN , HCl .

- ✓ **Procédé plus propre:**
- ✓ Déhydrogénation catalytique de la diéthanolamine
- ✓ Pas de purification nécessaire
- ✓ Pas de produits secondaires toxiques

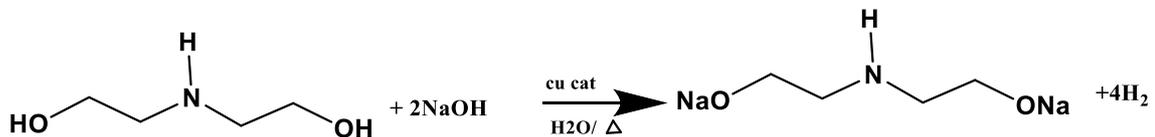


Figure 13

Principe 10. Conception de produits à utiliser totalement ou facilement dégradables

Produits dégradables - plastiques à partir de l'acide polylactique

Procédés plus propres:

- ✓ Utilisation de matières premières renouvelables (entre autres des rejets de l'agriculture intensive)
- ✓ Procédés énergétiquement beaucoup plus favorables (20-50% moins de combustibles fossiles).
- ✓ Recyclable et dégradable.

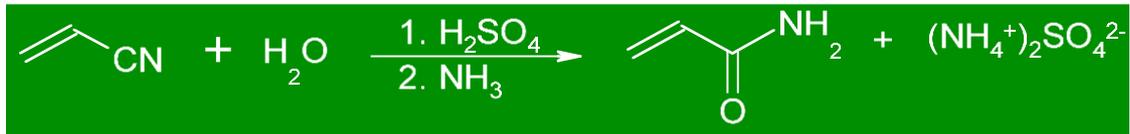
Principe 11. Analyse en temps réel pour éviter la formation de substances indésirables

Nouvelles approches:

- ✓ Développement des techniques analytiques (en ligne)
- ✓ Logiciels d'identification des substances plus dangereuses
- ✓ Economie dans le traitement des rejets industriels - rôle des industriels.
- ✓ Réglementation - rôle des organismes publics.

Principe 12. Chimie plus sécuritaire

Procédé traditionnel. Utilisation de H_2SO_4 et NH_3



Procédé plus propre. Synthèse enzymatique

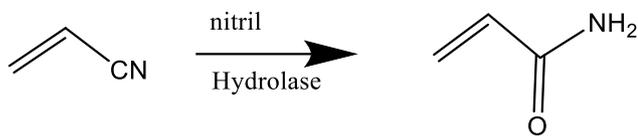


Figure 14

III- Description des paramètres.

Ces paramètres permettent l'évaluation en chimie verte d'un procédé chimique.

Les paramètres liés à l'évaluation d'une réaction :

Le rendement, l'économie d'atome, le facteur environnemental, l'économie de matière, E_m ... Efficacité Massique de Réaction, EMR. et Paramètre de Récupération de Matière, PRM sont des facteurs d'évaluation de la performance d'un procédé chimique.

L'équation de réaction est au centre de tous les calculs qui suivent. Nous distinguerons néanmoins deux types de paramètres : ceux issus de paramètres théoriques (masses molaires, nombre d'atomes) de ceux issus de valeurs expérimentales (masses, volumes, etc.).

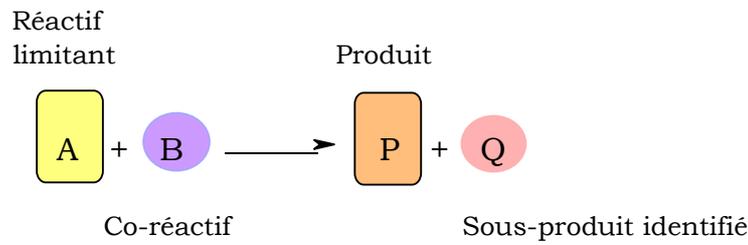
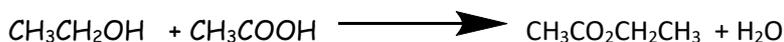


Figure 15

Le rendement est défini en pourcentage comme suit :

Rendement = Masse théorique du produit obtenu / Masse théorique. 100

Exemple : estérification de l'acide éthanoïque



1 mole (46g) 1 mole (60g) masse obtenues de l'ester 60 g

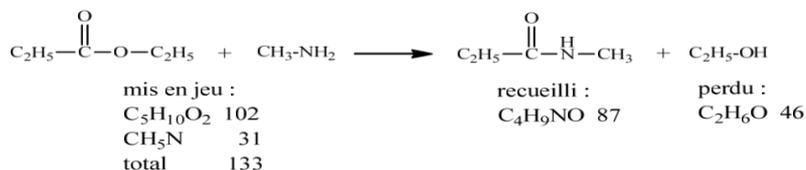
1 mole d'ester 90 g et 60 g représente $60/90 = 0.66$ mole

Rendement (ρ) = $60/90 \cdot 100 = 66\%$

Economie d'atomes :

On appelle économie d'atomes (*AE, Atom Economy*) la grandeur définie comme le rapport pondéré de la masse molaire du produit sur la somme des masses molaires des réactifs :

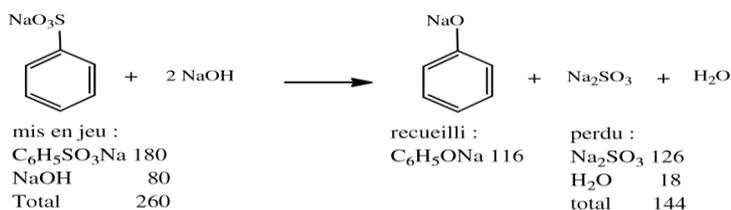
Exemple 9 : Réaction d'aminolyse d'un ester



$$\text{Économie d'atomes : EA} = 87/133 \times 100 = 65,4 \%$$

L'éthanol étant un solvant que l'on peut recycler facilement, l'économie d'atomes est alors de 100 %.

Exemple 10 : Synthèse du phénol par fusion alcaline d'un sulfonate



$$\text{Économie d'atomes : EA} = 116/260 \times 100 = 44,6 \%$$

Ce procédé a été abandonné depuis plusieurs années au profit de la réaction d'oxydation du cumène qui, à partir de l'hydroperoxyde de cumyle formé, permet d'obtenir du phénol et de l'acétone. Les deux produits étant utiles, on peut considérer que l'économie d'atomes est de 100 %.

Economie d'atome

Rendement = $\frac{\text{Masse expérimentale de produit obtenue}}{\text{Masse théorique de produit}} \times 100$

Sélectivité = $\frac{\text{Rendement en produit désiré}}{\% \text{ de conversion du réactif}} \times 100$

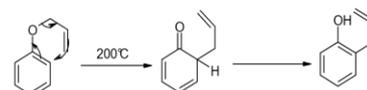
Efficacité de réaction = $\frac{\sum \text{MM des produits désirés}}{\sum \text{MM de tous les produits}} \times 100$

Economie d'atome = $\frac{\sum \text{MM des produits désirés}}{\sum \text{MM de tous les réactifs}} \times 100$

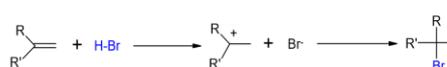
13

Réactions favorables ou défavorables en terme d'économie d'atomes

⊙ *Réarrangement de Claisen:*



⊙ *Addition électrophile:*



14

Le facteur environnemental, ou économie de la matière, *Em* introduit par Roger Sheldon est défini comme le rapport de la masse total de déchet sur la masse du produit

Un facteur environnemental E_m met en évidence l'importance de la masse de déchets générés lors d'une synthèse. Sa valeur idéale est la plus faible possible, en tendant vers zéro.

$$E_m = \frac{\sum (m_{\text{déchets}})_i}{m_{\text{produit}}}$$

Réactions favorables ou défavorables en terme d'économie d'atomes

Réactions de substitution:

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$$

102 119 120.5 64 36.5

AE = $100 \times 120.5 / (102 + 119) = 54.5\%$

Réactions d'élimination:
Elimination d'Hofmann:

15

Autres paramètres d'évaluation d'une réaction ...

Facteur Environmentale E = $\frac{\text{Masse de déchets totale}}{\text{Masse de produit}}$

Green Chemistry

✓ Tous ces paramètres permettent d'effectuer un bilan et de chiffrer de façon globale le cout de la synthèse à réaliser.

✓ But = développer des synthèses favorables en terme d'économie d'atomes (le – de déchets possibles).

16

Efficacité Massique de Réaction, EMR

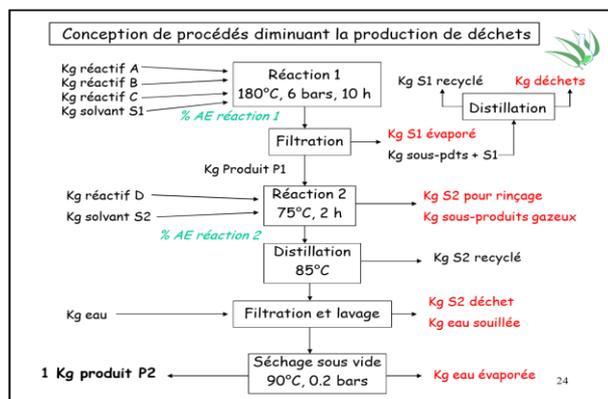
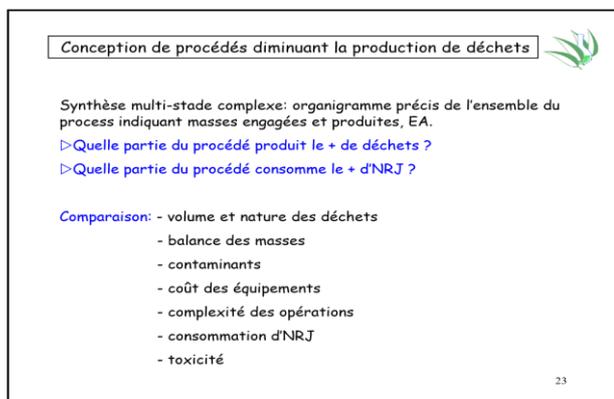
L'Efficacité Massique de Réaction (RME, Reaction Mass Efficiency) est le rapport de la masse de produit obtenu sur la masse de réactifs introduits :

$$EMR = \frac{m_{\text{produit}}}{\sum (m_{\text{réactifs}})_i}$$

Ce paramètre met en évidence la masse de produit sur la masse totale de réactifs introduits. Il donne une idée de l'efficacité de la réaction.

IV-Traitement des déchets et valorisation de la matière renouvelable

Procédé diminuant la production de déchets



Traitement des déchets

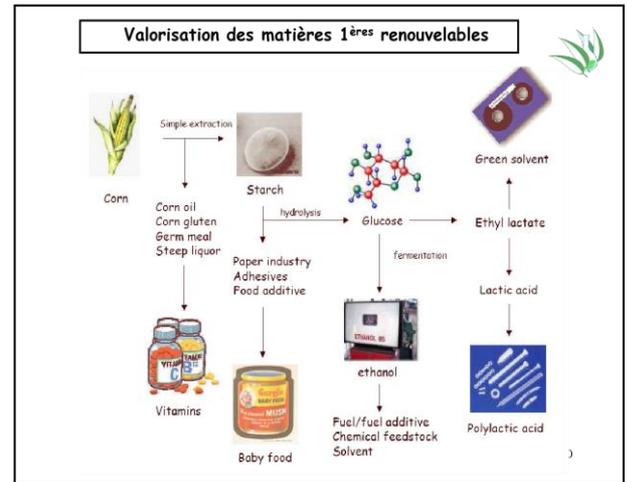
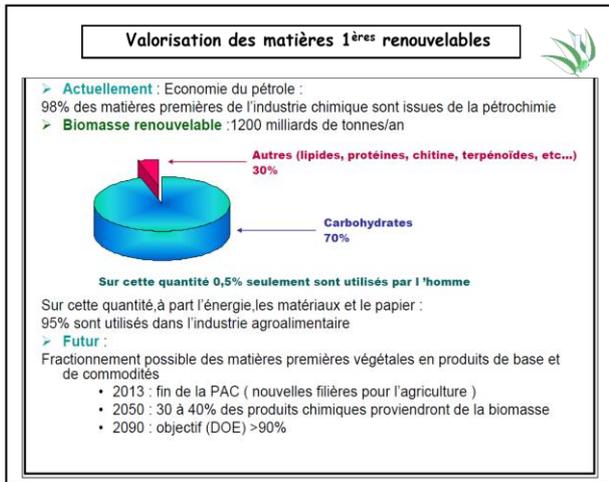
Traitements physiques: séparer et trier les déchets

- ↳ Filtrations (sur agents, résines), distillations (hydrodistillation), centrifugation

Traitements chimiques:

- ↳ Neutralisation (cas idéal: neutralisation mutuelle de 2 effluents aqueux acide / basique)
- ↳ Oxydation: traitement de faibles conc de déchets toxiques en solution (H_2O_2 , O_3 , $NaClO_2$, $KMnO_4$) □ Procédés électrochimiques
- ↳ Précipitation de sels de métaux

Valorisation de la matière première



Le glycérol, un déchet valorisable

La moitié du glycérol disponible sur le marché actuellement est obtenue lors de la synthèse du biodiesel **Fig 16**. Pour 100 kg de biodiesel (ou EMHV) produit, 10 kg de glycérol est récupéré.

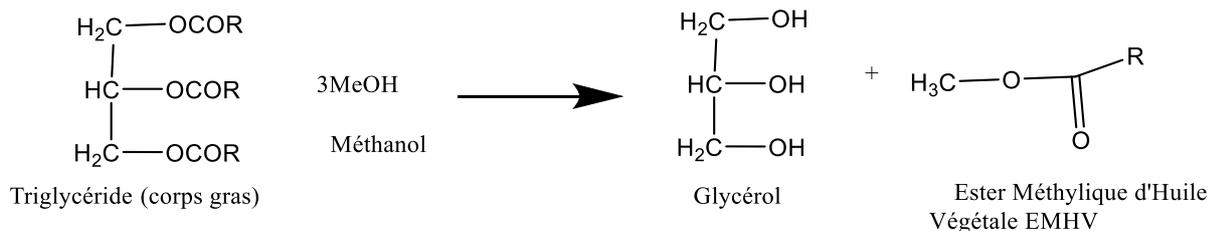


Figure 16

La valorisation du glycérol est d'autant plus intéressante que son prix a diminué avec l'essor de la production du biodiesel. Des recherches sont en cours pour exploiter le glycérol. La société Solvay a reçu le prix Pierre Potier 2006 (prix décerné aux industriels dans le cadre de l'innovation en chimie en faveur du développement durable) pour son projet EpicérolTM développé par son usine de Tavaux dans le Jura. A partir du glycérol provenant exclusivement de la synthèse du biodiesel, elle utilise un nouveau procédé pour obtenir l'épichlorhydrine, molécule permettant la production de résines époxy (polymères), le

renforcement du papier (pour lui donner des propriétés hydrofuges) et la purification de l'eau.

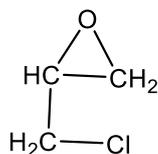


Figure 17

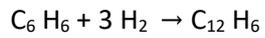
Actuellement, 100 000 T d'épichlorhydrine sont produites chaque année selon ce procédé. Dans l'ancien procédé, l'épichlorhydrine était obtenue à partir du propylène (molécule issue du pétrole). La synthèse comportait 3 étapes. Le nouveau procédé n'en comporte plus que deux et a permis de réduire par 10 la consommation d'eau, par 8 la production de coproduits chlorés. En même temps, la consommation de chlore a été divisée par deux. Autre avantage, 1 T de glycérol coûte environ deux fois moins cher qu'1 T de propylène.

Source:site <http://www.reactions-chimiques.info/4e-edition-du-Prix-Pierre-Potier-L.html>

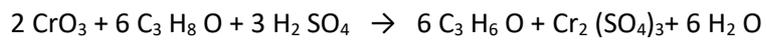
Annexe : exercices

Calculer E_{at} pour ces réactions

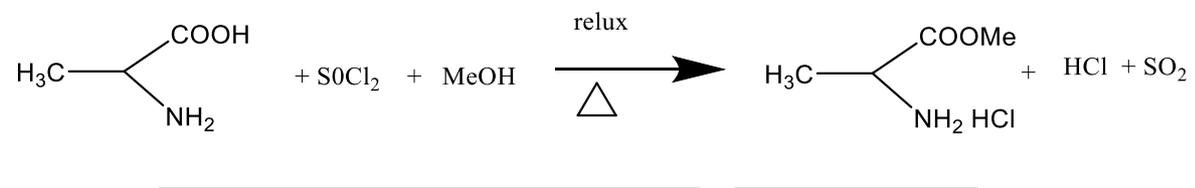
Exemple 1. Hydrogénation du benzène :



Exemple 2. Oxydation chromique de propan-2-ol :



Exemple 3. Estérification d'une aminoacide



Pouvons-nous améliorer?

Ja me kan!

Yiu, ye be Tumi!

¡Si!

Oui, nous pouvons!

是的, 我們可

以! Ehh, wo ba nye! Ndiyo tunaweza' Yes we can!

Ja, wir können!

lesu ue kanu.

Sim, podemos!

Vitatsika io!

Si, noi possiamo!

да мы можем

е

Evet yapabiliriz ja wij kunnen

Où se trouve la solution?

Dans la chimie!