

Cours N°1

Programme

- 1- La chimie verte et développement durable (Historique, les problèmes et les besoins).
- 2- Définition de la chimie verte (définition, la synthèse idéale, les défis et les opportunités)
- 3- Les notions de base (économie d'atomes, catalyse, l'apport des outils biologiques, la chimie sans solvants, les ressources renouvelables)
- 4- Présentation et défense orale d'un micro-projet lié à la chimie verte

INTRODUCTION

20ème siècle : Innovations technologiques liées à la chimie

-Médecine et pharmacie

-Habillement

- Alimentation

- Bureautique

-Maison

DEVELOPPEMENT DURABLE

1987: Rapport Brundtland « Our common future » (Commission mondiale sur l'environnement et le développement des Nations Unies (WCED)):

« Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. »

دون المساس بقدرة الأجيال القادمة على تلبية رغباتهم.

Questions fondamentales:

- Jusqu'à quand pourrons-nous exploiter les réserves d'NRJ fossile ?
- Quelle quantité de déchets et de pollution pouvons-nous rejeter dans l'atmosphère sans conséquence en terme d'environnement et de santé ?

Concepts sont inhérents à cette notion : المفاهيم متأصلة في هذه الفكرة:

- le concept de « besoins », et plus particulièrement des besoins essentiels des plus démunis, à qui il convient d'accorder la plus grande priorité,
- l'idée des limitations que l'état de nos techniques et de notre organisation sociale impose sur la capacité de l'environnement à répondre aux besoins actuels et à venir.

مفهوم "الاحتياجات" ، وعلى الأخص الاحتياجات الأساسية الأكثر فقراً ، الذين يجب أن يعطوا الأولوية القصوى ،
-فكرة القيود التي تفرضها حالة تقنياتنا ومنظمتنا
مطالب اجتماعية على قدرة البيئة على تلبية الاحتياجات الحالية والمستقبلية.

Naissance du concept de chimie verte au début des années 90:

_ Le concept de chimie verte est défini en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, appartenant à l'EPA, Environmental Protection Agency.

_ La chimie verte prévoit l'utilisation de principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement.

Le terme néfaste => dangers physique, toxicologique ou global biotechnologies, génie des procédés)

=> Indispensables pour l'avènement d'un développement durable.

ضروري لظهور التنمية المستدامة

- **Social/Sociétal:** médicaments, protection contre les insectes, informatique/communications, textiles, conservateurs...

- **Environnement:** procédés propres et sûrs, traitement des effluents et des déchets, procédés de recyclage, bioénergies, valorisation de mat.

lères renouvelables, analyses d'éléments trace, compréhension des écosystèmes...

- **Economique:** implication dans tous les secteurs éco (bâtiment, automobile...), innovations comme source de croissance, réponse aux attentes des clients sensibilisés aux enjeux écologiques.

Modèle industriel standard: Extraire _ Produire _ Distribuer _ Jeter

Modèle d'éco-efficacité (chimie verte): _ Réutiliser _ Recycler... et ...
Réglementer

=> **Réduire** – risques-produits-déchets - consommation d'NRJ-impact
environnemental- coûts

1. Définition. Ensemble des principes et des 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.

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 (environnement, destruction de la couche d'ozone, changement climatique...)

Ne pas confondre/restreindre: chimie verte & chimie végétale

La chimie verte est souvent confondue avec la chimie du végétal. Or, cette dernière ne constitue qu'une composante de la chimie verte. Elle correspond à l'exploitation de la richesse du végétal et à la valorisation non-alimentaire des ressources agricoles (utilisation de matières premières alternatives en substitution de celles d'origine fossile). Ainsi, les agro-ressources, thématique fortement représentée en Picardie, font l'objet d'un intérêt grandissant. Les domaines d'applications des ressources végétales sont aujourd'hui très variés : bioplastiques, biomatériaux, biomolécules ... et constituent des projets de recherche et d'innovation prometteurs.

Une définition de la chimie verte

La chimie verte, ou chimie durable, selon la définition de Paul Colonna¹, se définit « comme la conception, le développement et l'utilisation de produits chimiques et de procédés visant à réduire ou éliminer l'usage ou la formation de

substances dangereuses ou toxiques pour la santé et l'environnement ». Elle est systématiquement associée aux 12 principes développés en 1998 par Paul T. ANASTAS et John C. WARNER. Ces principes concernent aussi bien la synthèse de nouveaux produits plus écologiques que la recherche et l'utilisation de solutions alternatives aux produits existants.

Les 12 principes en détail

- 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 :** lorsque c'est possible, 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 à la fin de leur durée d'utilisation, 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 devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies

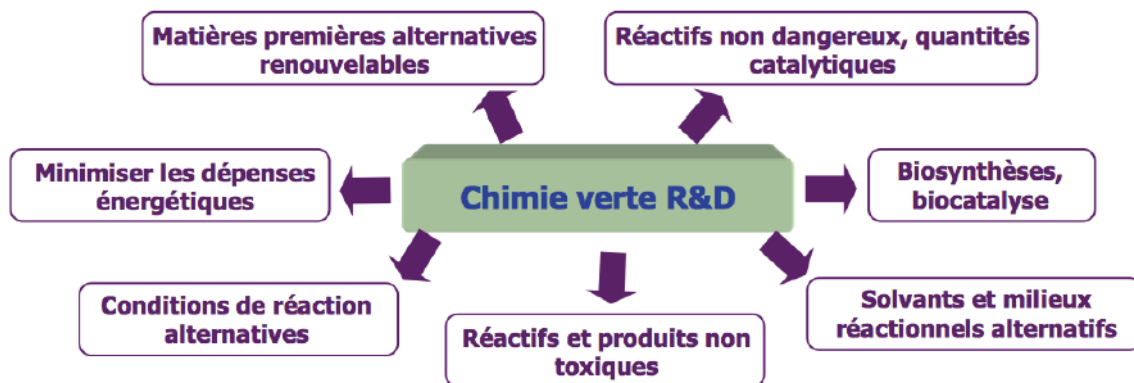
Les outils de la chimie verte

- Matières premières et réactifs alternatifs
- Solvants et milieux alternatifs
- Produits et molécules cibles nouveaux
- Catalyseurs alternatifs
- Analyse des procédés

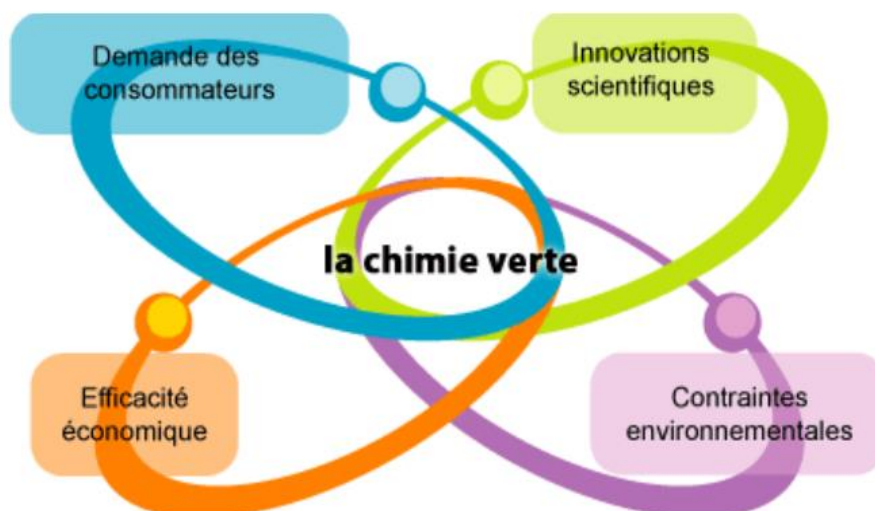
- ⇒ **Approche interdisciplinaire** (alliance chimie-engineering-microbiologie par exemple)
- ⇒ **Modéliser les molécules, (les procédés et leurs effets)**
- ⇒ **Comprendre le danger de chaque produit**

Qu'à fait, que fait, que fera le chimiste?

Chimie verte et durable: 7 thèmes de recherche principaux



Une prise en compte multi-factorielle



I- Economie d'atome et réduction des déchets

Quelques questions à poser.

- ☞ Y-a-t'il toujours besoin d'utiliser des solvants organiques ?
 - Peut-on réduire le nombre d'étapes de fabrication ?
 - Le réacteur choisi pour réaliser la réaction est-il le meilleur au point de vue énergétique et réduction des déchets ?
 - Est-ce que les matières premières utilisées ne sont pas dangereuses ?
 - Est-ce que les réactions effectuées sont sélectives ?
 - Est-ce que les sous-produits générés peuvent être utilisés dans un autre procédé ?.

Mesure de l'efficacité d'un procédé dans l'industrie chimique

- Economie d'atome (AE)
- Rendement
- Sélectivité
- Facteur économique (E)
- Rendement de masse efficace (RME)
- Intensité de masse (IM)
- Efficacité de masse de la réaction (EMR)

Economie d'atome



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

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

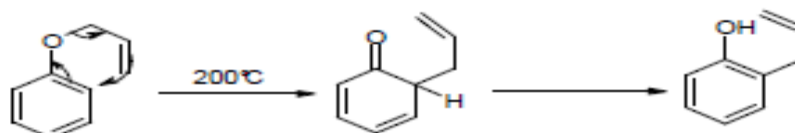
$$\text{Efficacité de réaction} = \frac{\sum \text{MM des produits désirés}}{\sum \text{MM de tous les produits}} \times 100$$

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

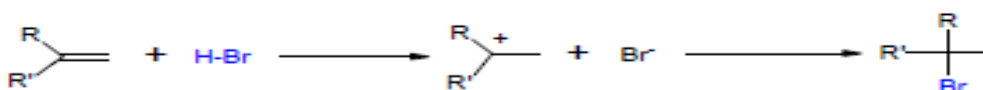
Réactions favorables ou défavorables en terme d'économie d'atomes



⊙ Réarrangement de Claisen:



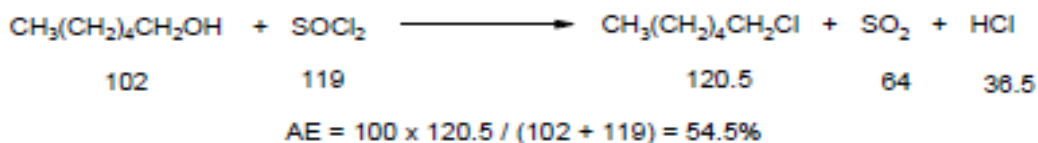
⊙ Addition électrophile:



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

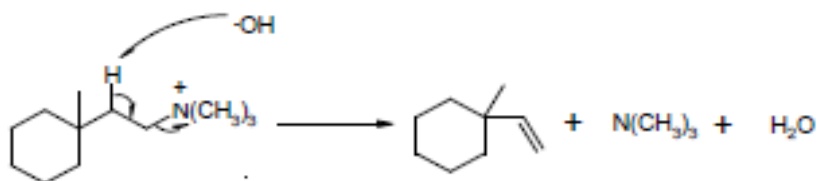


⊕ Réactions de substitution:



⊖ Réactions d'élimination:

Elimination d'Hofmann:



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



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

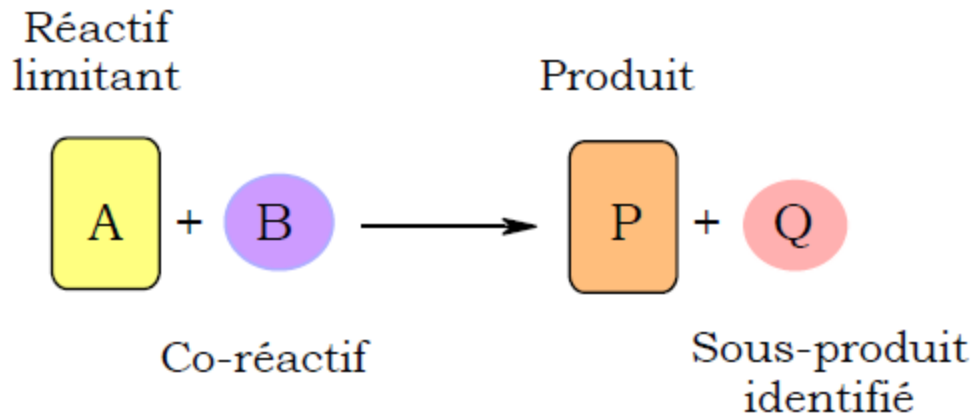
Green Chemistry



- ✓ Tous ces paramètres permettent d'effectuer un bilan et de chiffrer de façon globale le coût de la synthèse à réaliser.
- ✓ But = développer des synthèses favorables en terme d'économie d'atomes (le – de déchets possibles).

Description des paramètres

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.).



Choix de notation :

Soit la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons pP + qQ$

A est le réactif limitant, B le co-réactif, P le produit principal et Q un sous-produit. a, b, p et q (Pour les réactifs, $a = |v_A|$ et pour les produits $p = |v_P|$) sont les nombres stoechiométriques correspondants.

On note C le catalyseur, Si les solvants utilisés pour la synthèse, S_{PRi} et R_{PRi} les solvants et réactifs utilisés pour les traitements post-réactionnels (PR), c'est-à-dire extraction, lavage, neutralisation, séchage, purification etc.

On note D, l'ensemble des déchets dont on ne connaît pas la nature, essentiellement des produits parasites formés lors de la réaction ainsi que la quantité résiduelle de A ou de B n'ayant pas réagi.

Comme A est le réactif limitant : $\frac{n(A)}{a} < \frac{n(B)}{b}$

La conservation de la masse lors de la réaction se traduit par :

$$m(A) + m(B) = m(P) + m(Q) + m(D)$$

à quoi on doit rajouter, pour le traitement réactionnel, les solvants et le catalyseur : $m(C) + \sum(S)_i$

et pour le traitement post réactionnel :

$$\sum_i m(S_{PR})_i + \sum_i m(R_{PR})_i$$

La masse totale utilisée pour la synthèse est donc :

$$m_{\text{totale}} = \sum_i (m_{\text{réactif}})_i + m(\text{C}) + \sum_i m(\text{S})_i + \sum_i m(\text{S}_{\text{PR}})_i + \sum_i m(\text{R}_{\text{PR}})_i$$

Avec :

$$\sum_i (m_{\text{réactif}})_i = m(\text{A}) + m(\text{B}) = m(\text{P}) + m(\text{Q}) + m(\text{D})$$

Économie de carbone, EC

L'Economie de Carbone (*CE, Carbon Efficiency*) se calcule comme le rapport pondéré du nombre d'atomes de carbone du produit sur celui des réactifs

$$E_c = \frac{\nu_{\text{produit}} \cdot n(\text{C})_{\text{produit}}}{\sum_i |\nu_i| \cdot (n(\text{C})_{\text{réactifs}})_i}$$

$$E_c = \frac{p \cdot n_c(\text{P})}{a \cdot n_c(\text{A}) + b \cdot n_c(\text{B})}$$

Une valeur de E_c de 1 met en évidence l'absence de disparition de composés carbonés dans les sous-produits.

Exemple. Estérification acide éthanoïque / éthanol :

$$E_c = \frac{n_c(\text{P})}{n_c(\text{A}) + n_c(\text{B})} = \frac{n_c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)}{n_c(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) + n_c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} = \frac{4}{4} = 100\%$$

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 :

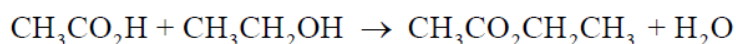
$$E_{\text{At}} = \frac{\nu_{\text{produit}} \cdot M_{\text{produit}}}{\sum_i |\nu_i| \cdot (M_{\text{réactifs}})_i}$$

C' est l'économie de carbone étendue à tous les atomes. Ici :

$$E_{\text{At}} = \frac{p \cdot M(\text{P})}{a \cdot M(\text{A}) + b \cdot M(\text{B})}$$

Une valeur proche de 1 de E_{At} met en évidence le peu de perte d'atomes en sous produits lors de la réaction. Dans une réaction sans sous-produit prévu, $E_{\text{At}} = 1$.

Exemple 1. Dans le cas de l'estérification acide éthanoïque / éthanol, le sous-produit (Q) est l'eau :

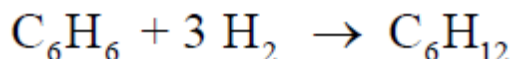


$$E_{\text{At}} = \frac{M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)}{M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) + M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})} = \frac{72}{90} = 80\%$$

Dans le cas de réactions successives : (1) $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ (2) $\text{C} + \text{D} = \text{E}$ (3) $\text{E} + \text{F} = \text{P}$

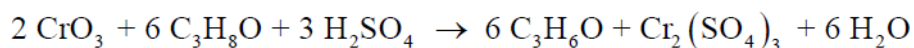
Alors :
$$E_{\text{At}} = \frac{M(\text{P})}{M(\text{A}) + M(\text{B}) + M(\text{D}) + M(\text{F})}$$

Exemple 2. Hydrogénation du benzène :



$$E_{\text{At}} = \frac{M(\text{C}_6\text{H}_{12})}{M(\text{C}_6\text{H}_6) + 3 M(\text{H}_2)} = 100\%$$

Exemple 3. Oxydation chromique de propan-2-ol :



$$E_{\text{At}} = \frac{6 M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})}{2 \cdot M(\text{CrO}_3) + 6 M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) + 3 M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{6.58}{2.100 + 6.60 + 3.98} = 41\%$$

On constate que les réactions d'addition sont privilégiées ($E_{\text{At}} = 100\%$) au profit des réactions à réactifs multiples ($E_{\text{At}} \sim 20-60\%$). Voyons maintenant les paramètres issus de valeurs expérimentales.

Rendement, ρ

Le rendement est le rapport pondéré de la quantité de matière du produit sur la quantité de matière du réactif limitant, ici, A :

$$\rho = \frac{a \cdot n(P)}{p \cdot n(A)}$$

La masse de produit collecté est :

$$m(P) = n(P) \cdot M(P) = \rho \cdot n(A) \cdot M(P) \cdot \frac{p}{a}$$

Bien évidemment, un rendement de 1, ou 100%, montre que la réaction a été totale par rapport à la quantité de réactif limitant.

Le facteur environnemental, ou économie de matière, E_m

Le facteur environnemental (*E Factor*) introduit par Roger Sheldon est défini comme le rapport de la masse totale de déchets sur la masse de produit :

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

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.

Si on se **limite à la réaction** :

$$E_m = \frac{m(A) + m(B) - m(P)}{m(P)}$$

Si on généralise à l'ensemble de la réaction et du traitement post-réactionnel

$$E_{m,PR} = \frac{m_{\text{totale}} - m(P)}{m(P)}$$

Soit :

$$E_{m,PR} = \frac{\sum_i (m_{\text{réactif}})_i + m(C) + \sum_i m(S)_i + \sum_i m(S_{PR})_i + \sum_i m(R_{PR})_i - m(P)}{m(P)}$$

Le facteur environnemental molaire E_M (et non massique) peut également être exprimé en fonction des masses molaires : $E_M = \frac{M_{\text{Déchets}}}{M_{\text{Produit}}}$, soit ici : $E_M = \frac{a.M(A) + b.M(B) - p.M(P)}{p.M(P)}$

Lien entre E_M et E_{At}

$$E_{At} = \frac{p.M(P)}{a.M(A) + b.M(B)}, \text{ donc : } E_M = \frac{1 - \frac{p.M(P)}{a.M(A) + b.M(B)}}{\frac{p.M(P)}{a.M(A) + b.M(B)}}, \text{ soit } E_M = \frac{1 - E_{At}}{E_{At}} \text{ et } E_{At} = \frac{1}{1 + E_M}$$

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:

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

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.

Ici :

$$EMR = \frac{m(P)}{m(A) + m(B)}$$

$$EMR = \frac{n(P).M(P)}{n(A).M(A) + n(B).M(B)}$$

Si nous sommes en **proportions stoechiométriques** :

$$\frac{n(A)}{a} = \frac{n(B)}{b}$$

On en déduit :

$$EMR = \frac{n(P)}{n(A)} \cdot \frac{M(P)}{M(A) + M(B) \cdot \frac{b}{a}}$$

Or :

$$\rho = \frac{p}{a} \cdot \frac{n(P)}{n(A)} \quad \text{et} \quad E_{At} = \frac{p \cdot M(P)}{a \cdot M(A) + b \cdot M(B)}$$

$$EMR = \rho \cdot \frac{a}{p} \cdot \frac{\frac{p \cdot M(P)}{a}}{\frac{a \cdot M(A)}{a} + \frac{M(B) \cdot b}{a}} = \rho \cdot E_{At}$$

Soit :

$$EMR = \rho \cdot E_{At}$$

Une EMR de 1 signifie qu'il y a eu à la fois un rendement de 100 % et pas de perte d'atomes.

Lien entre le facteur environnemental E_m et l'efficacité massique de réaction EMR

$$E_m = \frac{m(A) + m(B) - m(P)}{m(P)} = \frac{m(A) + m(B)}{m(P)} - 1 = \frac{1}{EMR} - 1$$

$$E_m = \frac{1}{EMR} - 1 ; \quad EMR = \frac{1}{E_m + 1}$$

Pour le calcul de l'Efficacité Massique de Réaction ainsi que du facteur Environnemental (E_m) **en proportions non stoechiométriques**, voir Annexe I.

Paramètre de Récupération de Matière, PRM

Le paramètre de récupération de matière (*MRP*, *Material Recovery Parameter*) permet de tenir compte du recyclage des solvants et/ou des catalyseurs utilisés au cours de la réaction et des traitements post-réactionnels. Selon John Andraos, il est défini par :

$$\text{PRM} = \frac{m(\text{P})}{m(\text{P}) + \frac{\rho \cdot E_{\text{At}}}{F_{\text{St}}} \cdot \left[m(\text{C}) + \sum_i m(\text{S})_i + \sum_i m(\text{S}_{\text{PR}})_i + \sum_i m(\text{R}_{\text{PR}})_i \right]}$$

Où : $m(\text{C})$, $\sum_i m(\text{S})_i$, $\sum_i m(\text{S}_{\text{PR}})_i$, $\sum_i m(\text{R}_{\text{PR}})_i$ sont les masses des produits **non** recyclés.

La démonstration se trouve dans l'**Annexe I**.

Cette relation étant assez compliquée à manipuler, nous proposons une autre relation afin d'estimer la partie recyclée.

$$\text{En effet, comme : } m_{\text{totale}} - \sum_i (m_{\text{reactif}})_i = m(\text{C}) + m(\text{S}) + \sum_i m(\text{S}_{\text{PR}})_i + \sum_i m(\text{R}_{\text{PR}})_i$$

Notre paramètre de récupération de matière, noté PRM_m , se calcule comme le rapport de la masse des espèces recyclables (catalyseur, solvants) sur la masse de ces espèces :

$$\text{PRM}_m = \frac{\sum_i (m_{\text{recyclé}})_i}{m_{\text{totale}} - \sum_i (m_{\text{reactif}})_i}$$

Utilisation atomique et facteur E

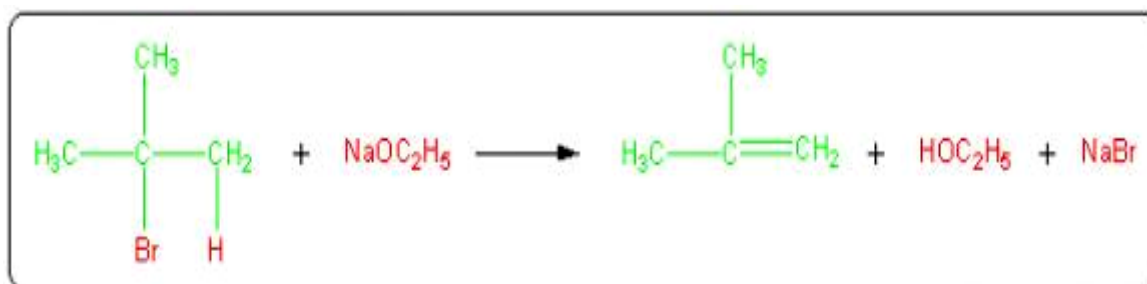
Définition

Utilisation atomique ou économie atomique

L'utilisation atomique, introduite par Trost, également appelée l'économie atomique, est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs.

$$\text{Utilisation Atomique} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_i M(\text{produit } i)} \times 100 \% = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_j M(\text{réactif } j)} \times 100 \%$$

Considérons par exemple la réaction de déhydrohalogénéation du 2-bromo-2-méthylpropane par l'éthanolate de sodium qui conduit au méthylpropène :



Le produit recherché est ici le méthylpropène (en vert). On classe les atomes des réactifs en deux catégories : ceux qui sont incorporés dans le produit désiré (en vert) et ceux qui se retrouvent dans des sous-produits indésirables (en rouge). L'utilisation atomique est dans ce cas :

$$\frac{M(\text{méthylpropène})}{M(\text{méthylpropène}) + M(\text{éthanol}) + M(\text{bromure de sodium})} \times 100 \% = 27 \%$$

Cela signifie que même si le rendement de la réaction est de 100%, seuls 27% en masse des atomes de réactifs sont incorporés dans le produit. Les 73% qui restent constituent des déchets qu'il faudra séparer puis traiter pour les recycler ou les détruire, avec un impact environnemental et financier important. Un procédé sera donc d'autant plus efficace, que son utilisation atomique sera proche de 100%.

Facteur E

Le facteur E, introduit par Sheldon, est défini comme le rapport massique déchet/produit désiré :

$$\text{Facteur E} = \frac{\sum_i M(\text{déchet } i)}{M(\text{produit désiré})}$$

Le facteur E (E) est relié à l'utilisation atomique (UA) par la relation :

$$\text{UA} = \frac{1}{1 + E}$$

Le facteur E de la réaction précédente est de 2,7. Il y a 2,7 fois plus de déchet, en masse, que de produit désiré. Un procédé sera donc d'autant plus efficace, que son facteur E sera proche de 0. Le tableau suivant donne l'ordre de grandeur des facteurs E dans les grands domaines de l'industrie chimique.

Secteur Tonnage annuel Facteur E

Chimie lourde	< 104-106	< 1 → 5
Chimie fine	102-104	5 → > 50
Industrie pharmaceutique	102-103	25 → > 100

On constate que le facteur E augmente avec la complexité des produits synthétisés, si bien que la chimie fine et l'industrie pharmaceutique génèrent en fin de compte des quantités de déchets comparables à celle générée par la chimie lourde pour des tonnages de produits inférieurs de plusieurs ordres de grandeur. Ces données montrent que l'optimisation des procédés en vue de réduire le facteur E est profitable dans tous les domaines de l'industrie chimique.

Application : réaction stœchiométrique / réaction catalytique

Oxydation des alcools

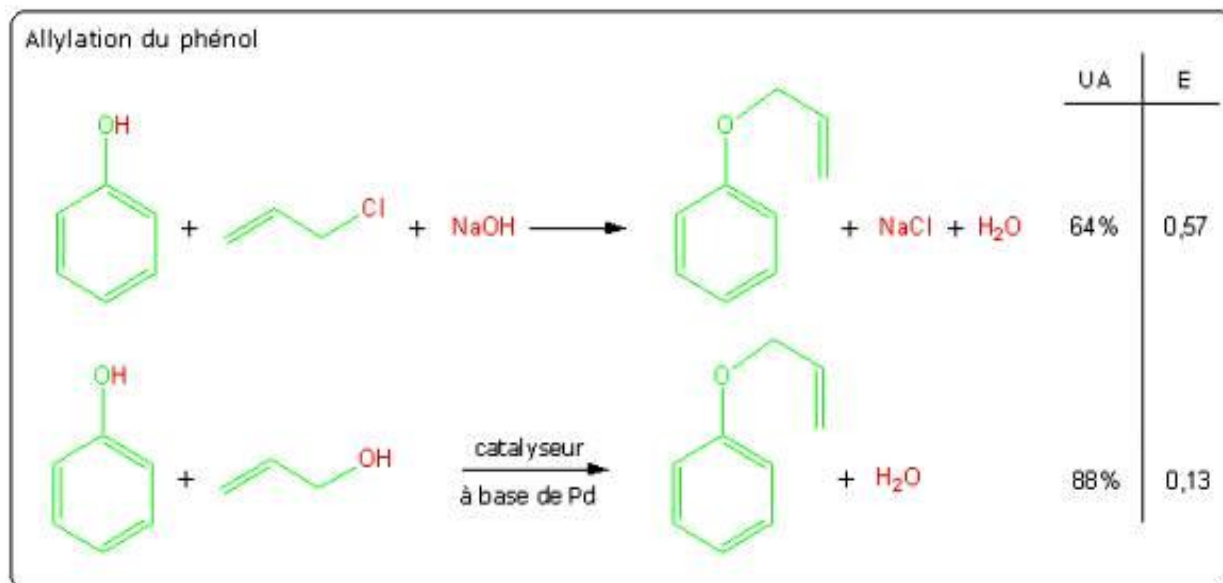
Les réactions stœchiométriques sont généralement beaucoup moins efficaces que les réactions catalytiques. Considérons par exemple les réactions suivantes d'oxydation de l'alcool par l'oxyde de chrome (réaction stœchiométrique) ou le dioxygène (réaction catalytique) :

Oxydation d'un alcool	UA	E
$3 \text{ PhCH(OH)CH}_3 + 2 \text{ CrO}_3 + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3 \text{ PhCOCH}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$	42%	1,4
$\text{PhCH(OH)CH}_3 + 1/2 \text{ O}_2 \xrightarrow[\text{à base de Cu}]{\text{catalyseur}} \text{PhCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	87%	0,15

L'utilisation d'un catalyseur permet d'optimiser l'efficacité du procédé. Dans ce cas particulier, il faut noter que les sels de chrome, sous-produits très toxiques de la réaction stœchiométrique, n'apparaissent plus dans la réaction catalysée. Pour quantifier cet avantage supplémentaire, il est possible d'introduire un **facteur environnemental Q** qui tient compte de la toxicité des sous-produits, de la facilité de séparation, de leur caractère recyclable, etc. C'est alors le produit E.Q qui est le plus pertinent pour quantifier l'impact environnemental du procédé. Pour les réactions précédentes, on attribuera un facteur $Q = 1$ à l'eau et Q très supérieur à 1 pour les sels de chrome.

Allylation du phénol

L'allylation du phénol par la synthèse de Williamson est un autre exemple de réaction stœchiométrique qui peut être remplacée par un processus catalytique plus efficace. Un mode opératoire permettant la comparaison des deux réactions a fait l'objet d'une publication.



Synthèse de l'ibuprofène

L'ibuprofène est un anti-douleur qui constitue le principe actif de nombreux produits commerciaux. Le procédé industriel traditionnel, développé par la société Boots dans les années 1960, se compose de six réactions stœchiométriques et son utilisation atomique est de 40%. La production annuelle de 13000 tonnes d'ibuprofène génère plus de 20000 tonnes de déchets à détruire. Dans les années 1990, la société BHC a mis au point un procédé vert basé sur trois réactions catalysées qui porte l'utilisation atomique à 77% et dont le seul produit secondaire est l'acide acétique. Comme ce dernier est valorisé, on peut le considérer comme un produit recherché. Cela porte l'utilisation atomique à plus de 99%. La comparaison de ces deux procédés fait l'objet d'un article publié dans le dossier pluridisciplinaire sur l'EEDD : « Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène ».

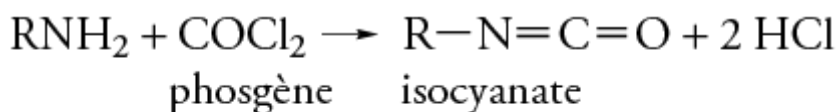
Conclusion

La notion traditionnelle de rendement ne suffit plus pour évaluer l'efficacité des procédés chimiques. Essayer de mettre en œuvre une chimie verte impose d'introduire des concepts nouveaux : l'utilisation atomique et le facteur E. Ils permettent une meilleure évaluation de l'efficacité des procédés et servent de

cadre conceptuel pour optimiser les procédés existants et développer de nouvelles stratégies de synthèse :

- en remplaçant les réactions stœchiométriques par des réactions catalytiques plus efficaces (si elles existent),
- en privilégiant les réactions intrinsèquement les plus efficaces. Par exemple les réarrangements, au cours desquels les atomes du réactif se réarrangent pour former le produit et dont l'utilisation atomique est de 100%.

EX2 : Le monomère uréthane, qui par la suite est polymérisé en polyuréthane, est obtenu à partir d'isocyanate, un intermédiaire très dangereux responsable de la plus grande catastrophe de l'industrie chimique au xx^e siècle à Bhopal (Inde) en 1984. L'isocyanate peut être obtenu de deux manières : le **procédé 1** historique au phosgène et le **procédé 2** Monsanto sans phosgène :



Étude de la réduction de la quantité de déchets

- 1 Calculer l'utilisation atomique et le facteur E pour les deux procédés avec $\text{R} = \text{CH}_3$.
- 2 Conclure en spécifiant plusieurs avantages de l'un des procédés.
- 3 Comment peut-on qualifier l'emploi de dioxyde de carbone dans ce cas ?

Données

Élément	C	O	N	H	Cl
Numéro atomique Z	6	8	7	1	17
Electronégativité χ	2,5	3	3,5	2,2	3,2
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	12	16	14	1	35,5

L'utilisation atomique, UA en abrégé, est le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stoechiométrique.

Catastrophe de Bhopal: l'explosion d'une usine Union Carbide (aujourd'hui Dow Chemical) de pesticides a dégagé 40 tonnes d'isocyanate de méthyle ($\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) dans l'atmosphère de la ville.

Utilisez les définitions de UA et du facteur E pour déterminer leurs valeurs. Pour interpréter les résultats et énoncer les avantages, faites appel à vos connaissances et sachez extraire les informations utiles fournies dans le document.

Corrigé

2. Étude de la réduction de la quantité de déchets

$$1UA(1)=M(\text{RNCO})/M(\text{RNH}_2)+M(\text{COCl}_2) = 57/(31+99) = 0,44 \text{ et}$$

$$E(1)=2M(\text{HCl})/M(\text{RCNO})=2 \times 36,5/ 57=1,3$$

$$UA(2)=M(\text{RNCO})/M(\text{RNH}_2)+M(\text{CO}_2)=57/(31+44) = 0,76 \text{ et}$$

$$E(2)=M(\text{H}_2\text{O})/ M(\text{RCNO})=18/57=0,32$$

2 Pour la réaction (1), même si le rendement est de 100 %, seuls 44 % en masse des atomes des réactifs sont incorporés dans le produit final. Les 56 % qui restent constituent des déchets qu'il faut séparer puis traiter pour les recycler ou les détruire, avec un impact environnemental et financier important. Un procédé est d'autant plus efficace que son utilisation atomique UA est proche de 100 %.

Dans la réaction (2), 76 % des atomes des réactifs sont réutilisés dans le produit final, les déchets en constituent 24 %. Ce procédé est plus efficace.

Le facteur E de la réaction (1) est de 1,3. Il y a 1,3 fois plus de déchet, en masse, que de produit désiré. Mais un procédé est d'autant plus efficace que son facteur E est proche de 0.

Pour la réaction (2), $E = 0,32$. De plus, il se forme de l'eau, c'est-à-dire un produit vert par excellence alors que dans le procédé (1), il faut éliminer HCl. Le procédé (2) présente donc plusieurs avantages et une meilleure efficacité avec la

formation d'un déchet vert. Dans cette réaction, le phosgène très toxique est remplacé par CO_2 , non toxique.

Ce procédé permet également au fabricant de réduire ses dépenses grâce à la diminution de la quantité de déchets (donc des frais de retraitement).

3 Le dioxyde de carbone est ici utilisé comme réactif, c'est donc une valorisation possible du CO_2 .

EX03- Calculer l'économie d'atomes, les facteurs environnementaux molaire et massique pour les réactions suivantes :

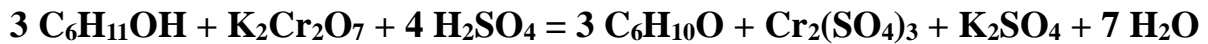
* Oxydation du cyclohexanol :

(Utiliser les formules développées ou la notation topologique)

(Éventuellement donner une approche de la recherche de l'équation de réaction - pas encore vu en début d'année.)

Il est bien sûr possible de réaliser ces manipulations - l'oxydation des alcools est prévue - et d'utiliser les résultats. Si ces synthèses sont réalisées plus tard, il est intéressant de faire calculer les différentes grandeurs définies ci-dessus et de les commenter, dans le cadre de l'exploitation du TP (remarque valable pour toutes les synthèses effectuées).

Par le dichromate de potassium, en laboratoire :



$$\text{UA} = \text{E}_{\text{at}} = (3 \cdot 98,16) / [(3 \cdot 100,18) + 294,2 + (4 \cdot 98,09)] = \mathbf{0,298}$$

$$\text{E}_{\text{M}} = [(3 \cdot 100,18) + 294,2 + (4 \cdot 98,09) - (3 \cdot 98,16)] / (3 \cdot 98,16) = (1 / 0,298) - 1 = \mathbf{2,35}$$

- Définition du facteur environnemental molaire E_{M} :

* c'est le rapport théorique de la masse des "déchets" sur la masse du produit désiré, engagés dans la réaction stœchiométrique

- dichromate de potassium : 18 g
- cyclohexanol : 18 mL, $d = 0,90$
- acide sulfurique concentré : 14 mL (pureté 95 %), $d = 1,84$
- cyclohexanone obtenue : 9,5 g (rendement 60 %).

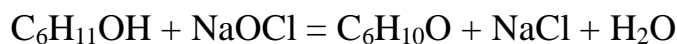
$$\text{E}_{\text{m}} = [18 + (18 \cdot 0,9) + (14 \cdot 1,84 \cdot 0,95) - 9,5] / 9,5 = \mathbf{5,18}$$

- après hydrodistillation, on ajoute 25 g de NaCl pour le relargage
- on utilise encore 7 g de MgSO_4 pour le séchage

$$\text{E}_{\text{m}(\text{total})} = [18 + (18 \cdot 0,9) + (14 \cdot 1,84 \cdot 0,95) + 25 + 7 - 9,5] / 9,5 = \mathbf{8,54}$$

● Faire remarquer le très mauvais facteur Q pour les composés du chrome VI (inflammations des muqueuses, ulcères, cancérigène).

Par l'hypochlorite de sodium, en laboratoire :



$$\text{E}_{\text{at}} = 98,16 / (100,18 + 74,44) = \mathbf{0,562}$$

$$\text{E}_{\text{M}} = (100,18 + 74,44 - 98,16) / 98,16 = (1 / 0,562) - 1 = \mathbf{0,779}$$

- cyclohexanol : 8 g

- eau de Javel à 12 °chl : 160 mL

1 °chl : 1 degré chlorométrique

1 L de solution à 1 °chl à 1°chl peut dégager un litre de dichlore (CNTP)

soit une concentration de 0,0446 mol/L en NaOCl

- cyclohexanone obtenue : 5,1 g (rendement 65 %)

$$E_m = [8 + (0,16 \cdot 12 \cdot 0,0446 \cdot 74,44) - 5,1] / 5,1 = \mathbf{1,82}$$

- il faut également 4,0 mL d'acide acétique (d = 1,05)
- après hydrodistillation, on ajoute 12 g de NaCl pour le relargage puis il faudra 20 mL de solution saturée de NaCl (env. 360 g/L) lors de l'extraction
- l'extraction à l'hexane (d = 0,66) et les rinçages nécessitent 80 mL de solvant dont on récupère 65 mL après utilisation de l'évaporateur rotatif
- on utilise encore 8 g de MgSO₄ pour le séchage

$$E_{m(\text{total})} = [8 + (0,16 \cdot 12 \cdot 0,0446 \cdot 74,44) + (4 \cdot 1,05) + 12 + (0,02 \cdot 360) + (15 \cdot 0,66) + 8 - 5,1] / 5,1 = \mathbf{9,92}$$

- On peut aussi tenir compte du fait que l'eau de Javel est un mélange équimolaire de NaOCl et de NaCl (ajouter $0,16 \cdot 12 \cdot 0,0446 \cdot 58,44$ au numérateur), dans ce cas

$$E'_{m(\text{total})} = \mathbf{10,9}.$$

- Fiche toxicologique INRS sur l'eau de Javel : FT 157, principalement l'aspect corrosif des solutions (cutanée, yeux), produit peu toxique.

Comparaison de ces deux synthèses de laboratoire :

- Avec l'hypochlorite de sodium l'efficacité atomique est nettement meilleure (plus élevée), de même que les facteurs environnementaux molaire et massique (plus faible).
- Par contre le facteur environnemental massique total est défavorable, pourquoi ?

→ On effectue une extraction, ce qui n'est pas le cas pour la synthèse avec le dichromate.

- Qu'obtient-on si on ne fait pas d'extraction ?

→ On peut ne pas effectuer d'extraction, cela fait un peu baisser le rendement : avec une masse récupérée de 4,8 g au lieu de 5,1 g, on n'utilise alors que 12 g de NaCl pour le relargage et 3 g de MgSO₄ pour le séchage, on obtient alors

$$E_m = [8 + (0,16 \cdot 12 \cdot 0,0446 \cdot 74,44) - 4,8] / 4,8 = \mathbf{1,99}$$

$$E_{m(\text{total})} = [8 + (0,16 \cdot 12 \cdot 0,0446 \cdot 74,44) + (4 \cdot 1,05) + 12 + 3 - 4,8] / 4,8 = \mathbf{5,99}$$

(ou $E'_{m(\text{total})} = \mathbf{7,04}$ si on tient compte du NaCl contenu dans l'eau de Javel) le rendement ayant baissé le facteur d'environnement massique E_m a un peu augmenté par contre le facteur d'environnement massique $E_{m(\text{total})}$ est favorable par rapport à la synthèse avec le dichromate : il faut comparer des choses comparables !

oxydation par :	K ₂ Cr ₂ O ₇ sans extraction	NaOCl avec extraction	NaOCl sans extraction
Economie atomique : E_{at}	0,298	0,562	0,562
f. environ. molaire : E_M	2,35	0,779	0,779
f. environ. massique : E_m	5,18	1,82	1,99
f. environ. massique total : $E_{m(\text{total})}$	8,54	9,92 (10,9)	5,99 (7,04)

(---) : valeur tenant compte du NaCl contenu dans l'eau de Javel

- On voit cependant que les facteurs environnementaux restent élevés, pourquoi ?
→ Il faut une quantité non négligeable d'acide acétique, produit peu toxique, mais qui n'apparaît pas au bilan ! Si on l'enlève, on obtient $E_{m(\text{total})} = \mathbf{5,12}$, sans extraction.

→ L'hypochlorite de sodium réagit mole à mole avec le cyclohexanol alors que le dichromate de potassium réagit avec 3 moles de cyclohexanol ! Malgré sa masse molaire plus élevée, il n'en faut pas beaucoup plus :

6,37 g de NaOCl pour 8 g de cyclohexanol → 0,80 g de NaOCl / g de cyclohexanol

18 g de K₂Cr₂O₇ pour 16,2 g de cyclohexanol → 1,11 g de K₂Cr₂O₇ / g de cyclohexanol

- On voit aussi l'intérêt qu'il y aurait à utiliser un facteur environnemental de

qualité !

Dans ce cas la synthèse par le dichromate serait nettement pénalisée, alors que celle par l'hypochlorite le serait peu. Elle le serait plus dans le cas de l'extraction à l'hexane.

● Pourrait-on améliorer la situation dans le cas d'une extraction qui permet d'augmenter le rendement et améliore le facteur environnemental massique ?

→ *Il faut utiliser un solvant moins toxique que l'hexane et de propriétés voisines.*

→ *L'hexane est le plus toxique des hydrocarbures en C6 (Fiche toxicologique FT 113 de l'INRS) avec une VLEP de 20 ppm (72 mg/m³).*

Les autres isomères C₆H₁₄ ont une VLEP de 500 ppm (1800 mg/m³).

→ *Le cyclohexane est bien moins toxique (Fiche toxicologique FT 17 de l'INRS) avec une VLEP de 200 ppm (700 mg/m³).*

→ *Les hydrocarbures type "White Spirit", "essence X", "Ether de pétrole" sont également moins toxiques (Fiche toxicologique FT 96 de l'INRS) avec une VLEP de 1000 mg/m³.*

→ *Étant difficile d'utiliser les isomères ramifiés de l'hexane le choix se portera sur :*

- *le cyclohexane : VLEP de 700 mg/m³, temp. ébullition 81°C, prix 3,7 € TTC / L*

- *le White Spirit : VLEP de 700 mg/m³, temp. ébullition 135-220°C, prix 1,9 € TTC / L*

- *l'éther de pétrole 40-65: VLEP de 700 mg/m³, temp. ébullition 40-65°C, prix 2,5 € TTC / L*

- *pour comparaison : l'hexane : VLEP de 72 mg/m³, temp. ébullition 68°C, prix 5,5 € TTC / L.*

→ *Le meilleur choix est l'éther de pétrole 40-65, un peu plus cher que le White Spirit mais dont la température d'ébullition est bien plus basse, ce qui facilite l'évaporation et diminue le coût énergétique.*

→ On est resté dans la même gamme de solvant : les hydrocarbures. Mais on peut carrément changer et trouver beaucoup mieux (éthers, esters). Ceci sera étudié au § 4.5.

- Est-ce bien utile malgré tout ?

→ Pas forcément !

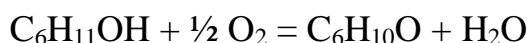
La baisse de rendement est faible et est encore plus faible sur de plus grosses quantités. Il peut être préférable de perdre un peu de produit que d'utiliser des composés toxiques.

MAIS si le solvant subit un bon recyclage, qu'on peut améliorer avec une réfrigération plus efficace (mais attention au coût et à ne pas perdre l'eau de refroidissement ! ceci est possible par un système à circuit fermé), l'extraction n'est plus un handicap.

- Conclusion :

Il faut tout prendre en compte pour comparer deux méthodes : le côté environnemental avec les quantités et les toxicités (à chiffrer !!), ne pas oublier le coût énergétique, l'eau de refroidissement, le recyclage...

Par le dioxygène, réaction catalytique :



en présence d'un catalyseur à base de cuivre le catalyseur est réutilisable utilisation d'air ou de dioxygène pur, $E_{\text{at}} = 98,16 / (100,18 + 16,00) = \mathbf{0,845}$

$E_{\text{M}} = (100,18 + 16,00 - 98,16) / 98,16 = (1 / 0,845) - 1 = \mathbf{0,183}$