

# CHIMIE VERTE & DEVELOPPEMENT DURABLE

**Dr. Pierre-Etienne ROUET**

*Université Paris-Saclay*

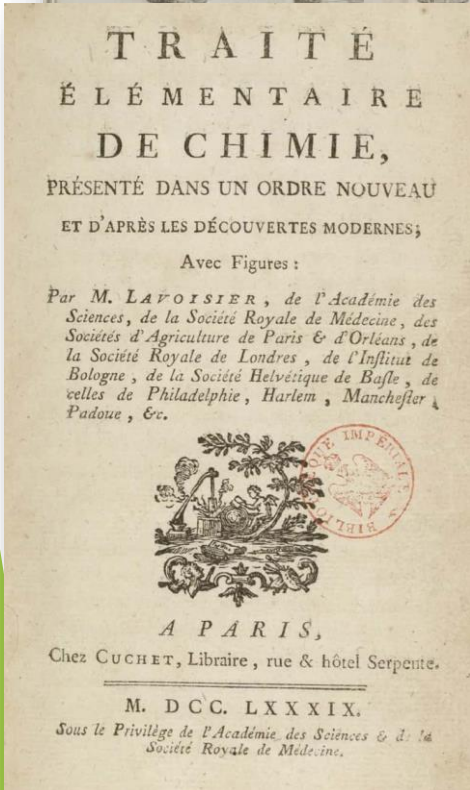
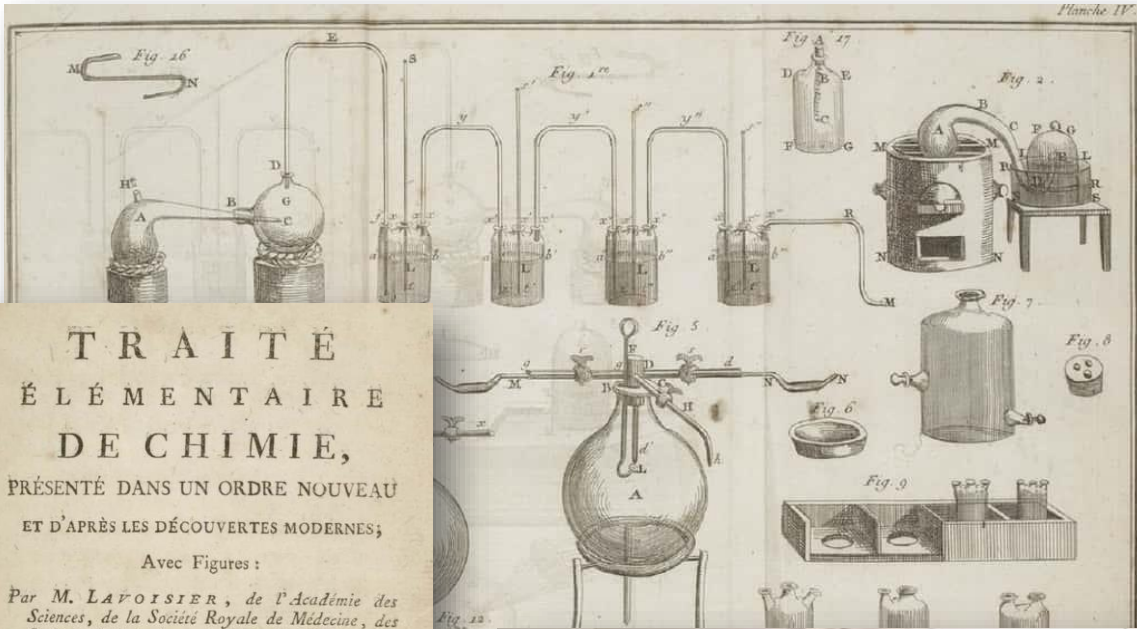
[pierre-etienne.rouet@universite-paris-saclay.fr](mailto:pierre-etienne.rouet@universite-paris-saclay.fr)





# Introduction

- La chimie à travers les siècles



Antoine Laurent LAVOISIER (1743-1794)

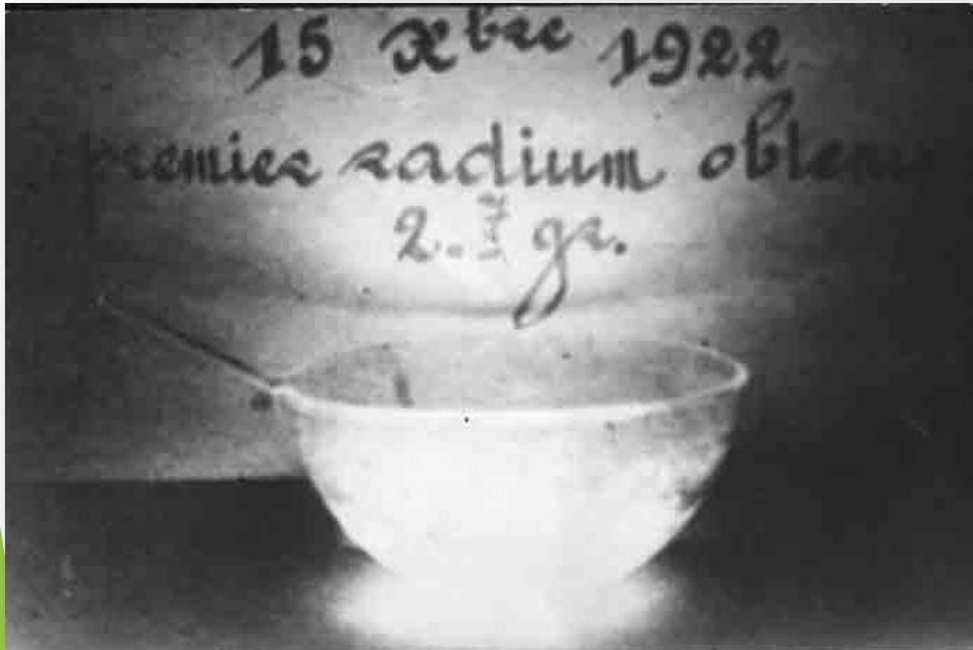
- conservation des masses dans le changement d'état de la matière lors une réaction chimique (« *Rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme* »)
- Travaux sur l'oxygène, le silicium, la composition de l'eau, la formation des acides

# Introduction

- La chimie à travers les siècles



Pierre et Marie CURIE  
(1859-1906) - (1867-1934)



Nobel de Chimie 1911

**OBJETS RADIOACTIFS ?  
SOYEZ RÉACTIFS !**



# Introduction

- Développement de l'industrie chimique au cours du XX<sup>ème</sup> siècle (surtout après la Seconde Guerre Mondiale)
- La chimie au quotidien

=> L'essentiel des produits que nous consommons ou utilisons ont, au moins à une étape de leur fabrication, un lien avec l'industrie chimique



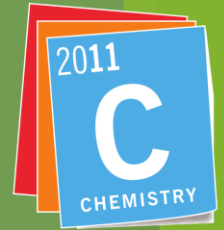


# Introduction

Enquête d'opinion réalisée par l'**UIC** (Union des Industries Chimiques)

→ *La chimie : une place prépondérante dans notre quotidien et au sein de notre économie ?*

- **96 %** : La chimie joue un rôle important dans notre quotidien
- **79 %** : La chimie est également un élément clé du panorama économique français
- **64 %** : Non, les produits chimiques ne sont pas indispensables à l'amélioration des conditions de vie
- **82 %** : Non, je n'imagine absolument pas un monde sans la chimie
- **60 %** : Oui, l'opinion publique se focalise sur les risques, et non sur les bénéfices de cette industrie
- **31%** : Avoir le sentiment d'être bien informés sur les activités (apports ou risques) des industriels de la chimie et leurs produits



International Year of  
**CHEMISTRY**  
2011

# Introduction

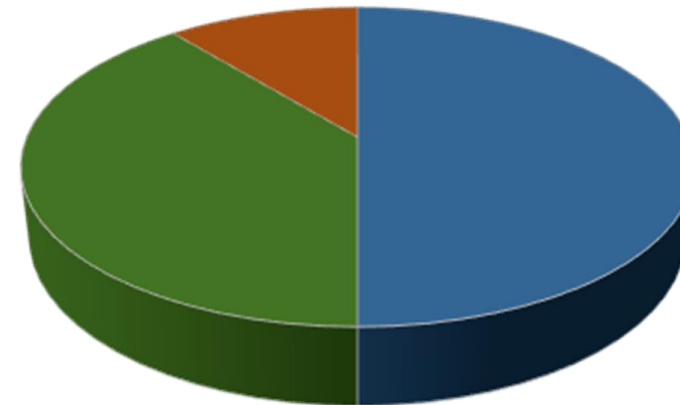
Enquête d'opinion réalisée par l'**UIC** (Union des Industries Chimiques)

→ *La chimie : une place prépondérante dans notre quotidien et au sein de notre économie ?*

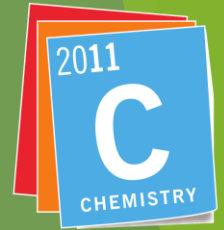
Mots les plus associés à la chimie

Anxiogène  
**Pollution**  
**CHIMIE**  
Danger  
Risque

Concepts positifs de la chimie



■ Création de nouveaux matériaux ■ Chimie verte ■ Autres



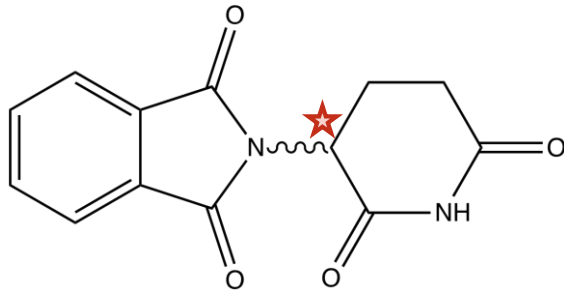
International Year of  
**CHEMISTRY**  
2011

- **73%** pense que l'industrie chimique a la capacité d'évoluer vers cette chimie verte

# Introduction

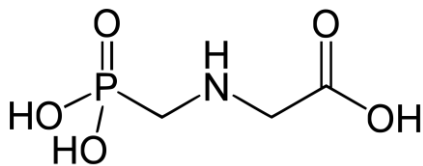
- Dégradation de l'image de la chimie au rythme de catastrophes aux conséquences humaines ou écologiques lourdes.

1961 : la Thalidomide<sup>®</sup> pour les femmes enceintes



Enantiomère (R) = anti-nauséeux pour les femmes enceintes  
Enantiomère (S) = malformations chez le nourrisson

2014 : le Glyphosate (Monsanto<sup>®</sup>) est classé « probablement cancérogène »



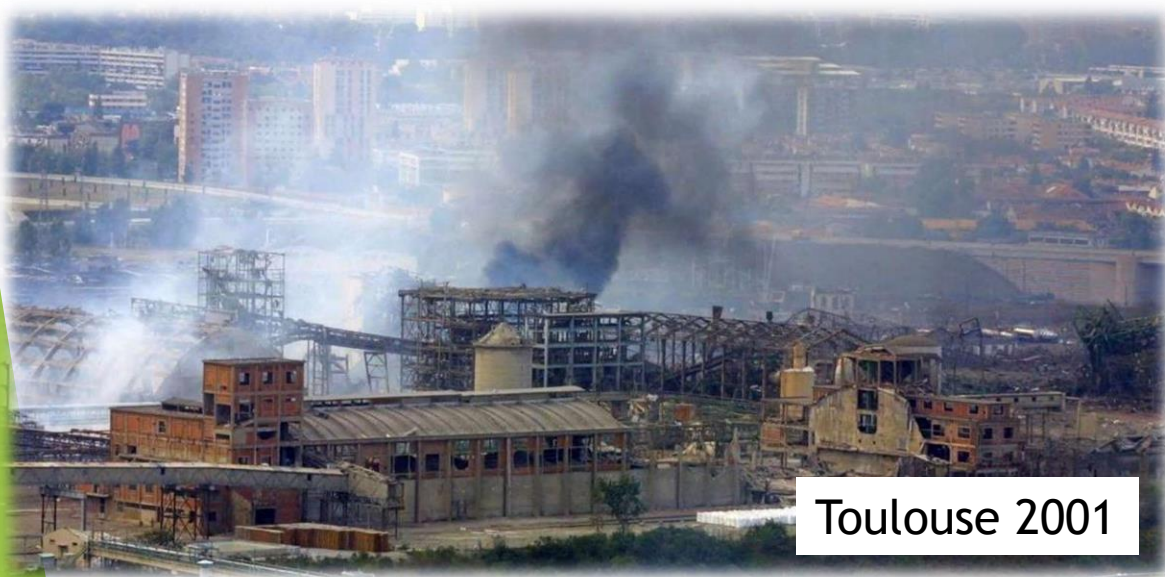
# Introduction



Seveso 1976



Bhopal 1984



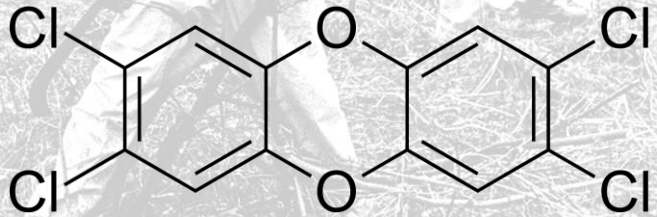
Toulouse 2001



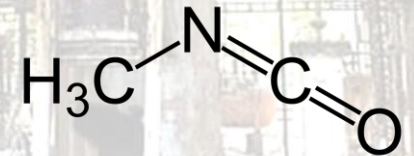
Beirut 2020

# Introduction

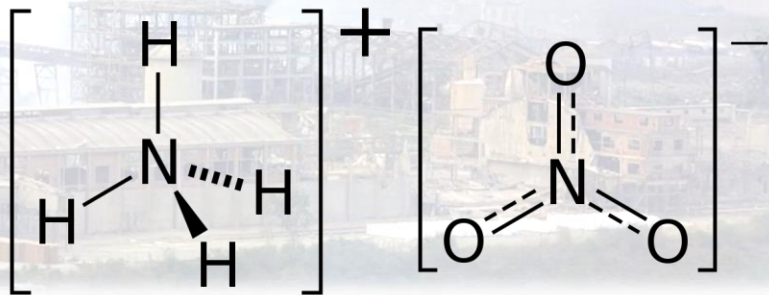
Nuage d'herbicide (contenant de la soude caustique et de la dioxine)



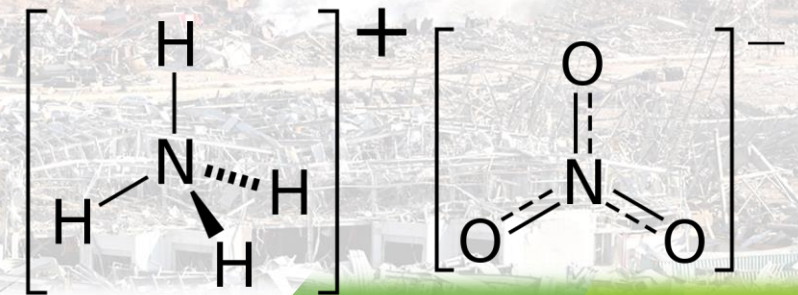
Fuite d'isocyanate de méthyle (produit dangereux en raison de sa toxicité et de son pouvoir irritant)



Explosion de 300 à 400 tonnes de nitrate d'ammonium (cratère de 70 m sur 40 m et de 5 à 6 m de profondeur, la détonation est entendue à plus de 80 km de Toulouse)



Explosion de 2750 tonnes de nitrate d'ammonium



# Introduction

→ La prise de conscience relativement récente de l'étendue et des effets de cette pollution a imposé la nécessité de **changer le mode de développement de l'industrie chimique**



Explosif



Inflammable



Comburant



Gaz sous pression



Corrosif



Toxicité aiguë



Nocif ou irritant



Danger pour la santé



Danger pour l'environnement



# Introduction : la couleur de la chimie

Chimie **ROUGE** : *accidents*



Chimie **NOIRE** : *pollution*



Chimie **ROSE** : *santé, agroalimentaire, cosmétique*



# Introduction : la couleur de la chimie

Chimie **VERTE** : appelée aussi chimie durable ou chimie écologique ou chimie renouvelable, elle prévoit la mise en œuvre de nouveaux principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement. Ceci doit se faire par de nouveaux produits (agroressources, ressources renouvelables), procédés chimiques et des voies de synthèses « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement.

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (« *U.S. Environmental Protection Agency* ») lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante :

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

# Les 12 principes de la CHIMIE VERTE



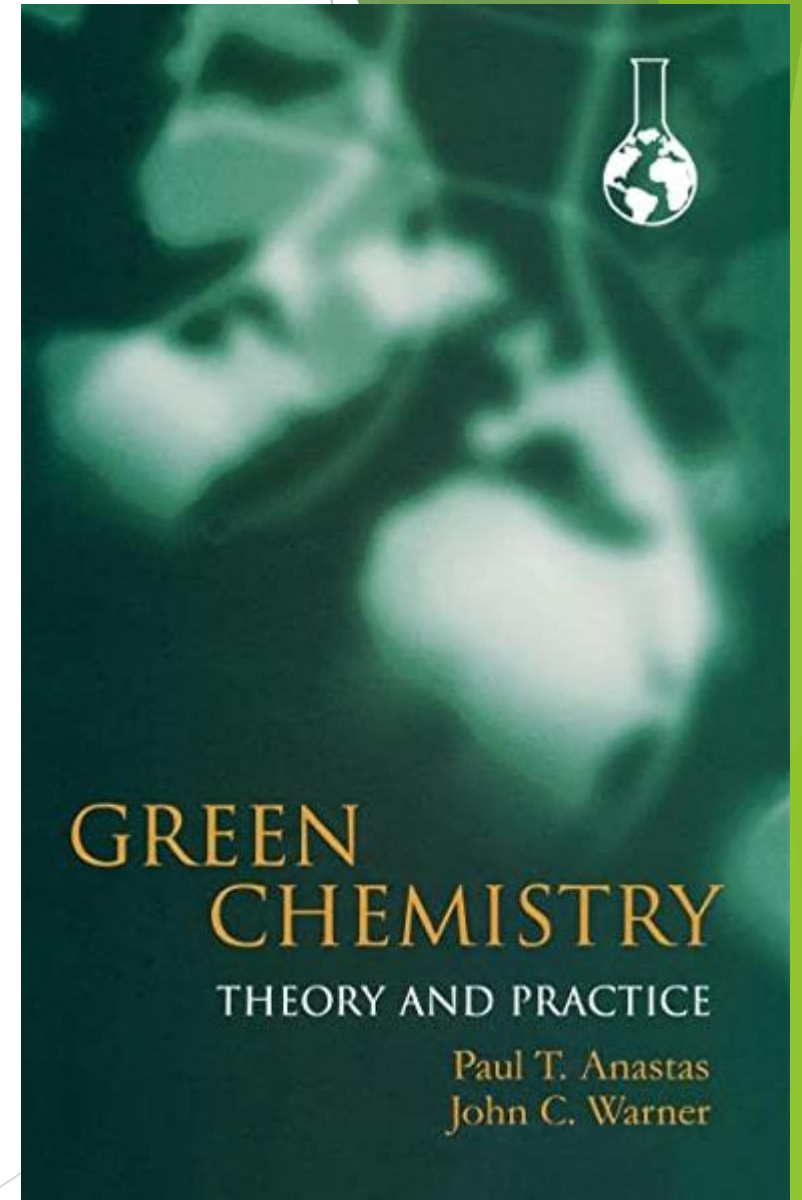
Paul  
Anastas



John  
Warner

beyondbenign  
green chemistry education

Anastas, P. A. & Warner, J. C. (1998).  
*Green Chemistry: Theory and Practice.*  
Twelve Principles of Green Chemistry



# Les 12 principes de la CHIMIE VERTE



# Les 12 principes de la CHIMIE VERTE

## 1. Prévention

*Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.*

## 2. Économie d'atomes

*Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.*

## 3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses

*Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.*

## 4. Conception de produits chimiques plus surs

*Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.*

# Les 12 principes de la CHIMIE VERTE

## 5. Solvants et auxiliaires moins polluants

*Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.*

## 6. Recherche du rendement énergétique

*La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.*

## 7. Utilisation de ressources renouvelables

*Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.*

## 8. Réduction du nombre de dérivés

*Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.*

# Les 12 principes de la CHIMIE VERTE

## 9. Catalyse

*L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.*

## 10. Conception de produits en vue de leur dégradation

*Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.*

## 11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution

*Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.*

## 12. Une chimie fondamentalement plus fiable

*Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.*

1. Prévention des déchets



2. Économie d'atomes



3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses



4. Conception de produits chimiques plus sûrs



5. Solvants et auxiliaires moins polluants



6. Recherche du rendement énergétique



7. Utilisation de ressources renouvelables



8. Réduction du nombre de dérivés



9. Catalyse



10. Conception de produits en vue de leur dégradation



11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution



12. Une chimie fondamentalement plus fiable



# ÉCONOMIE D'ATOMES

## But :

- Maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produit au cours de la synthèse
- Réduire la quantité de résidus de réaction, voire de les supprimer totalement
- Choisir le type de réaction chimique adéquat :

### Bonne économie d'atomes

**Addition** : une molécule se scinde en deux fragments, qui se fixent sur une autre

**Réarrangement** : un atome (ou plusieurs) change de place dans la molécule

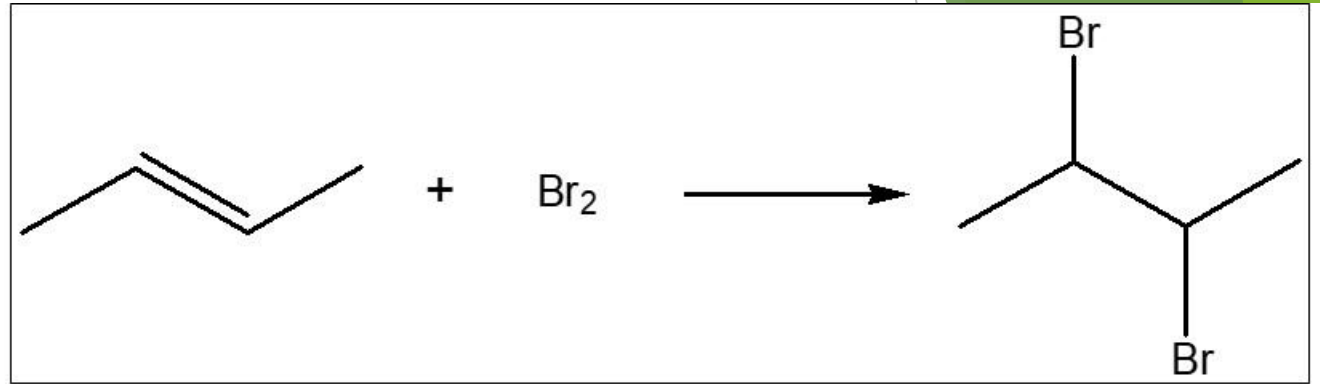
### Mauvaise économie d'atomes

**Élimination** : une molécule perd certains de ses atomes et une liaison supplémentaire est créée

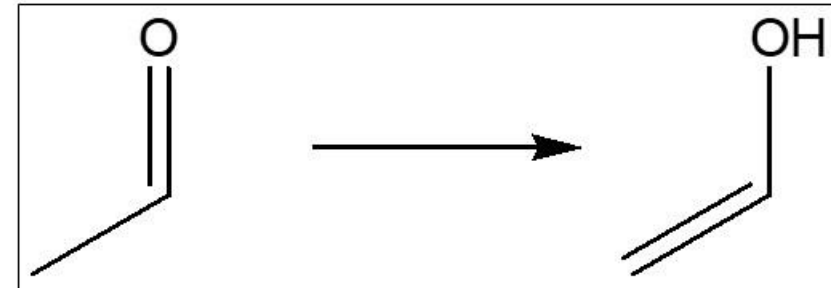
**Substitution** : un atome (ou groupe) en remplace un autre dans la molécule

# ÉCONOMIE D'ATOMES : choix de la réaction

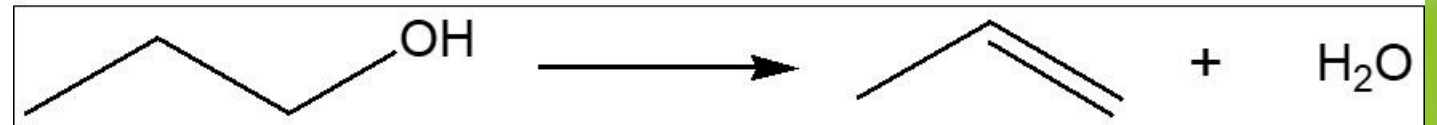
**Addition** : une molécule se scinde en deux fragments, qui se fixent sur une autre



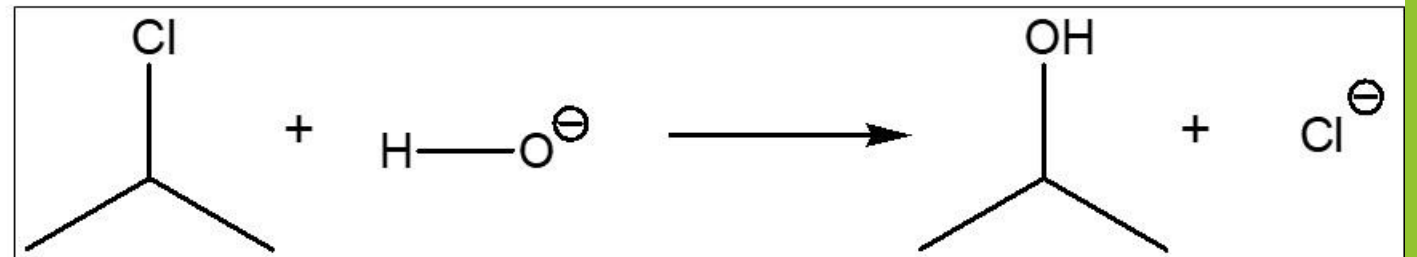
**Réarrangement** : un atome (ou plusieurs) change de place dans la molécule



**Élimination** : une molécule perd certains de ses atomes et une liaison supplémentaire est créée



**Substitution** : un atome (ou groupe) en remplace un autre dans la molécule



# ÉCONOMIE D'ATOMES

## En chimie conventionnelle

→ Calcul de rendement de réaction

$$\text{rendement(en \%)} = \frac{\text{masse de produit obtenu}}{\text{masse de produit théorique}} \times 100$$

## En chimie verte

→ Calcul de **l'Utilisation Atomique (UA)**

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

# Approche méthodologique : l'ÉCONOMIE D'ATOMES

## Le facteur E

- Défini comme le rapport massique déchets sur produit désiré

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

- En relation avec UA

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

# Approche méthodologique : l'ÉCONOMIE D'ATOMES

## Le facteur E

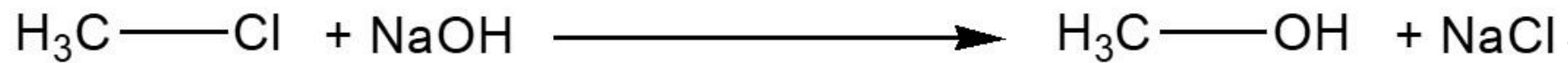
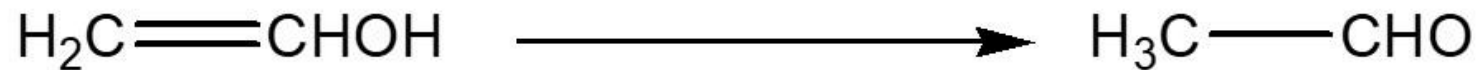
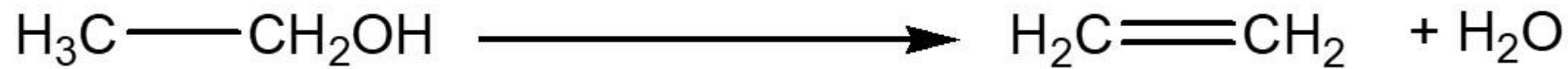
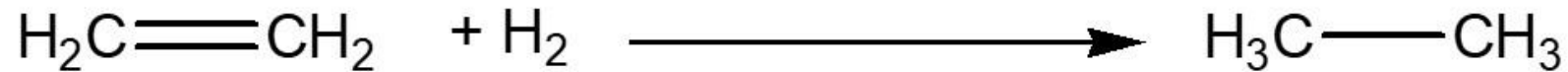
Remarque : un procédé sera donc d'autant plus efficace, que son facteur E sera proche de 0

Secteur	Tonnage annuel	Facteur E
Chimie lourde	$10^4$ - $10^6$	1 → 5
Chimie fine	$10^2$ - $10^4$	5 → > 50
Industrie pharmaceutique	$10^2$ - $10^3$	25 → > 100



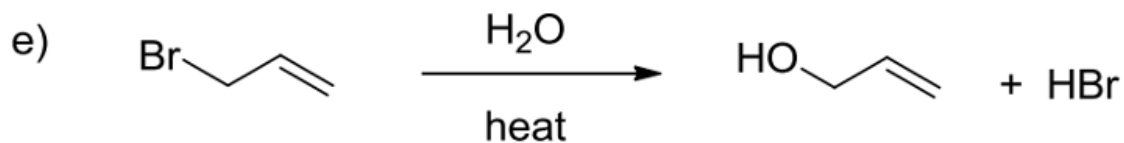
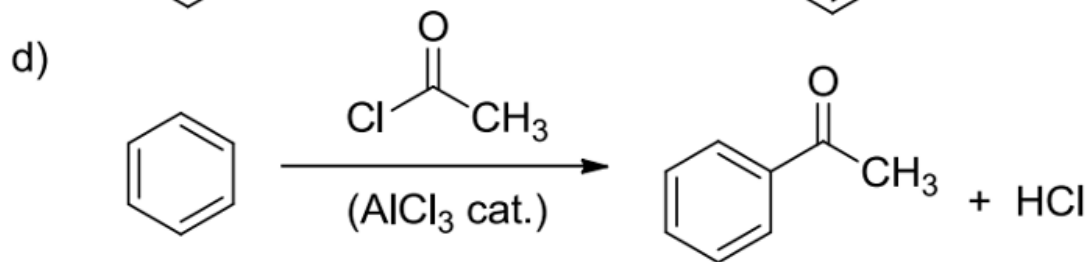
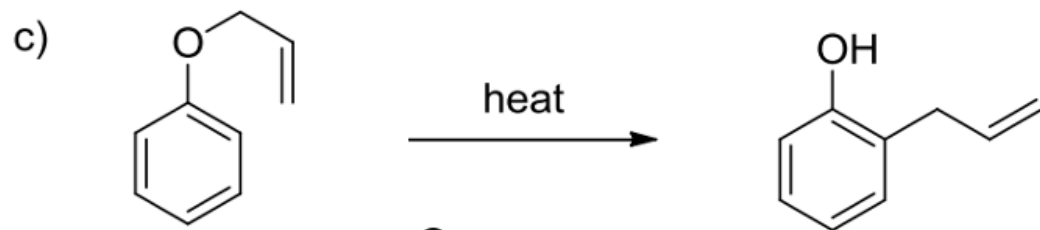
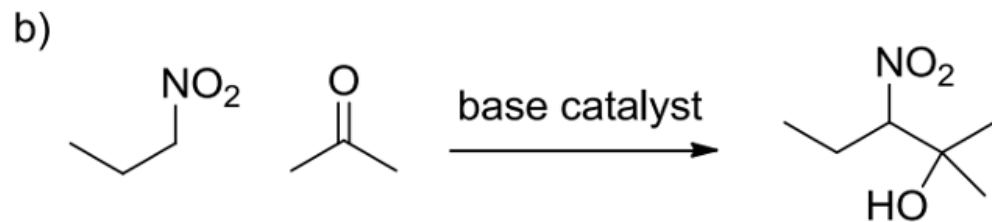
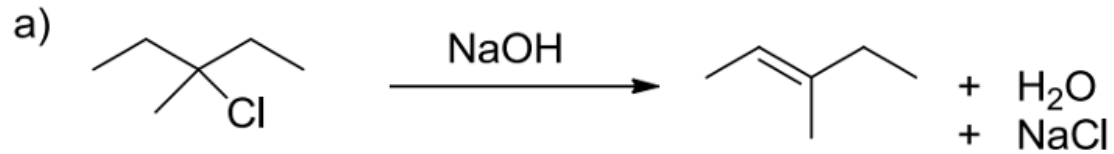
# Approche méthodologique : l'ÉCONOMIE D'ATOMES

## Exemples :



U.A	Facteur E

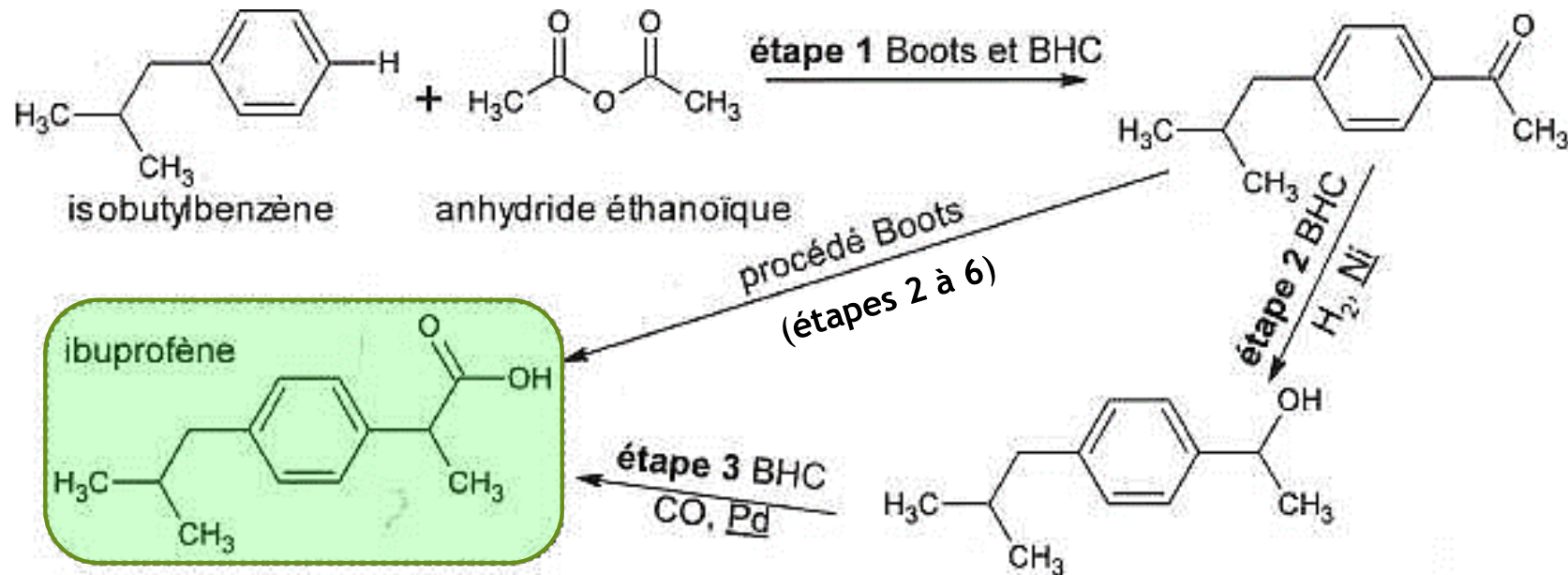
Exercice : déterminer le type de réaction envisagé pour chacun des cas, et calculer l'U.A. et le facteur E



Réaction	U.A	Facteur E
a)		
b)		
c)		
d)		
e)		

# Approche méthodologique : l'ÉCONOMIE D'ATOMES

## Exemples : synthèse de l'ibuprofène (procédé Boots vs. BHC)



Procédé	Boots (1960)	BHC (1990)
Nombre d'étapes	6	3
UA	40%	77%
Production	13000 T/an	13000 T/an
Déchets	20000 T/an	4000 T/an (+ 4000 T/an valorisés)
Facteur E	1,5	0,3

1. Prévention des déchets



2. Économie d'atomes



3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses



4. Conception de produits chimiques plus sûrs



5. Solvants et auxiliaires moins polluants



6. Recherche du rendement énergétique



7. Utilisation de ressources renouvelables



8. Réduction du nombre de dérivés



9. Catalyse



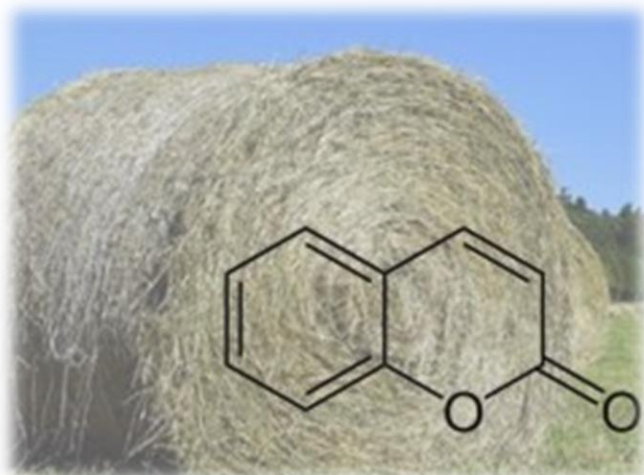
10. Conception de produits en vue de leur dégradation

11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution

12. Une chimie fondamentalement plus fiable

# Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses

Synthèse verte d'un dérivé de la coumarine (son odeur de foin fraîchement coupé a attiré l'attention des parfumeurs dès le XIX<sup>ème</sup> siècle)



1. Prévention des déchets



2. Économie d'atomes



3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses



4. Conception de produits chimiques plus sûrs



5. Solvants et auxiliaires moins polluants



6. Recherche du rendement énergétique



7. Utilisation de ressources renouvelables



8. Réduction du nombre de dérivés



9. Catalyse



10. Conception de produits en vue de leur dégradation

11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution

12. Une chimie fondamentalement plus fiable

# Solvants verts

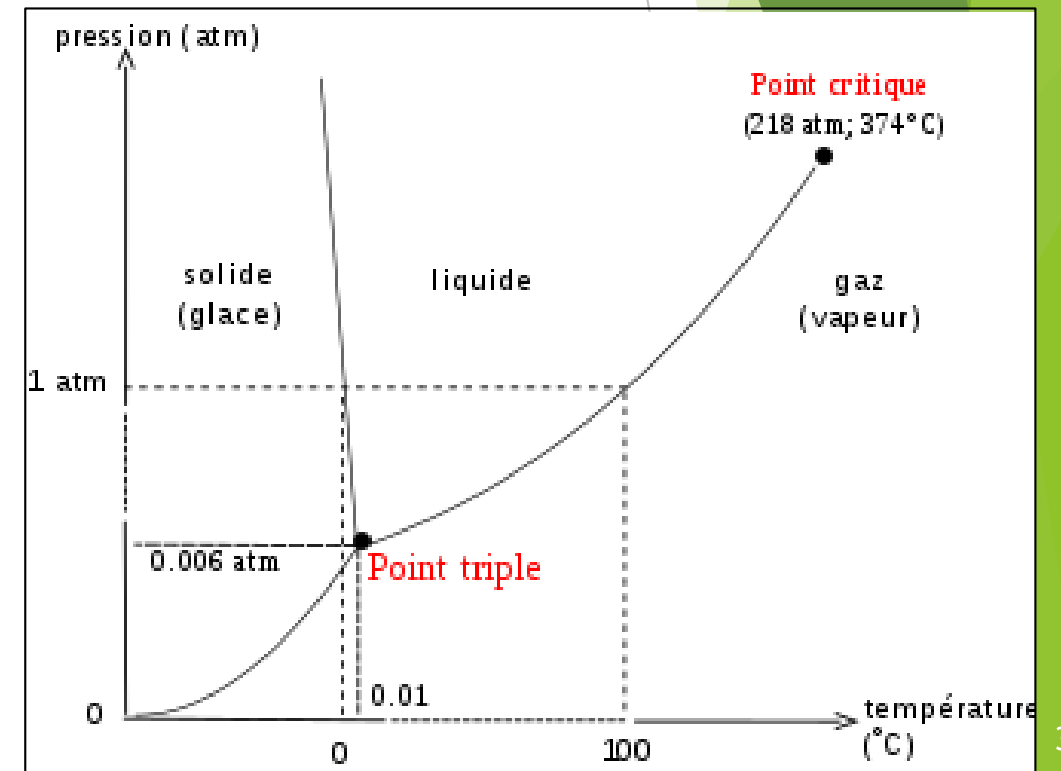
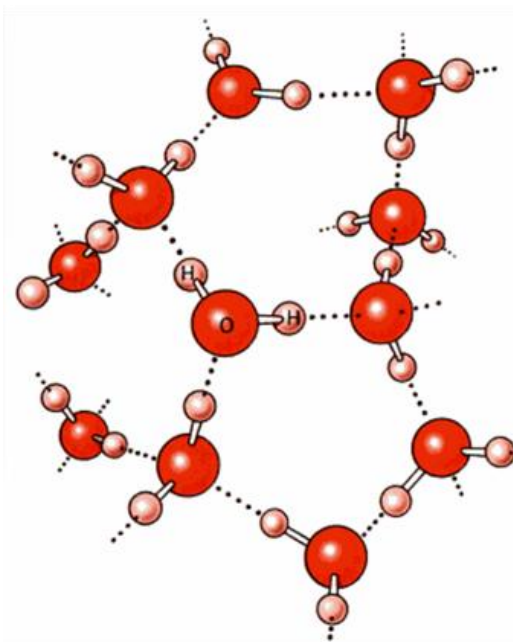
*Système dit « Traffic light » de Pfizer*

Préférables (vert)	Utilisables (orange)	Indésirable (rouge)
Eau	Cyclohexane	Pentane
Acétone	Heptane	Hexane
Ethanol	Toluène	Ether diisopropylique
2-Propanol	Méthylcyclohexane	Ether diéthylique
1-Propanol	Méthyl t-butyl éther	Dichlorométhane
Acétate d'éthyle	Isooctane	1,2-Dichloroéthane
Acétate d'isopropyle	Acétonitrile	N,N-Diméthylformamide
Méthanol	2-Méthyl-THF	N-Méthylpyrrolidin-2-one
Méthyl éthyl cétone	Tétrahydrofurane	Pyridine
1-Butanol	Xylènes	Diméthyl acetate
t-Butanol	Diméthyl sulfoxide	1,4-Dioxane
	Acide acétique	1,2-Diméthoxyéthane
	Ethylène glycol	Benzène
		Tétrachlorométhane

# Solvants verts : l'eau ?

- Molécule la plus abondante sur Terre
  - Non toxique, sans danger pour la santé
  - Non inflammable
  - Solvant polaire (liaisons hydrogène)
  - Température d'ébullition avantageuse
- 
- Réactif avec des électrophiles et des nucléophiles
  - Faible solubilité de nombreux solutés (organiques) potentiels

L'eau supercritique (au-delà du point critique  $T_c = 374\text{ °C}$  et  $P_c = 218\text{ bars}$ ) est un fluide pour lequel il n'y a plus de phases liquide et gaz distinctes mais une unique phase « supercritique ».



# Solvants verts : l'eau dans la « Click Chemistry »

La « chimie click » est une voie de synthèse simple et fiable, dans laquelle les réactions se produisent rapidement et où les sous-produits indésirables sont évités.

Parmi les critères qui permettent de ranger une réaction chimique dans le champ de la « chimie click » figurent la possibilité de conduire cette réaction en présence d'oxygène et **dans l'eau**, solvant moins coûteux et plus « durable ».



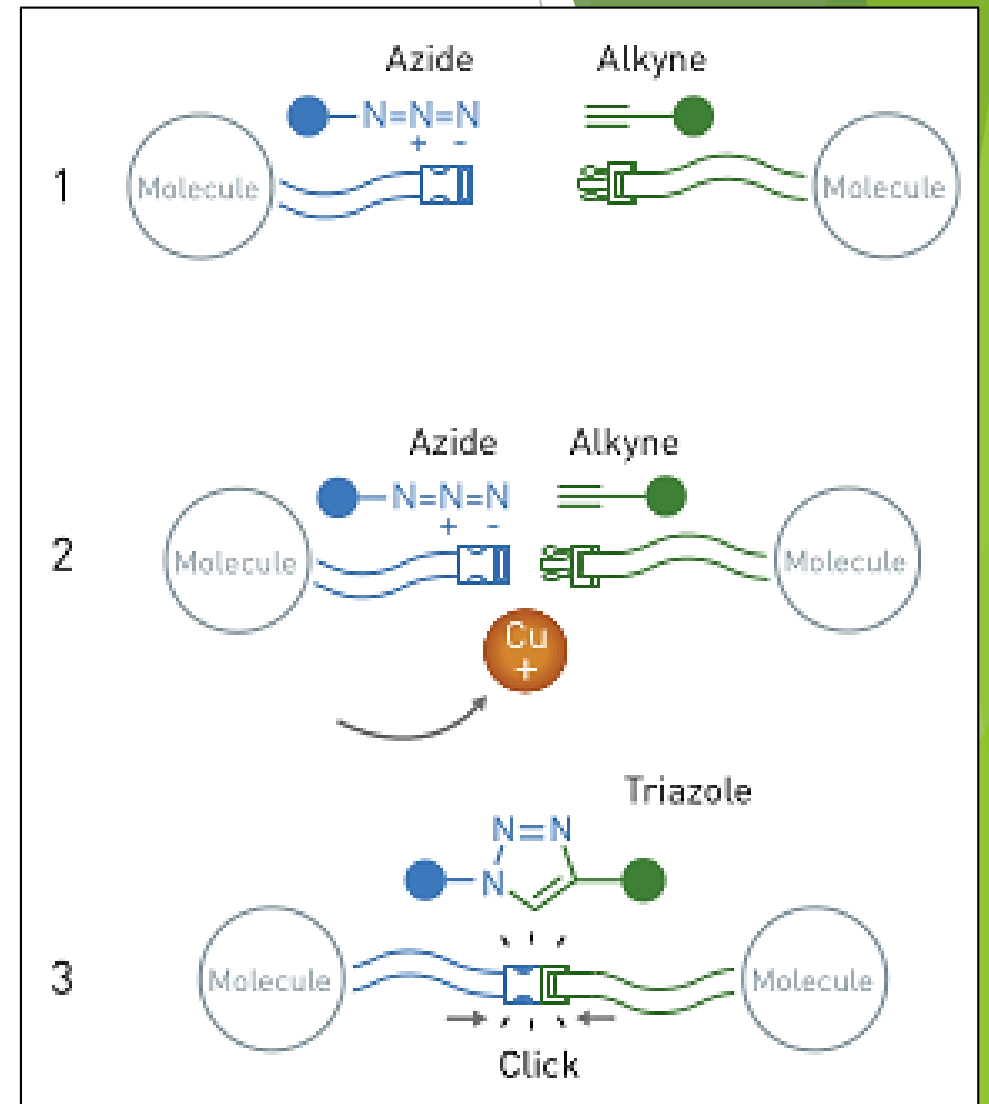
Carolyn R.  
Bertozzi

Morten  
Meldal

K. Barry  
Sharpless



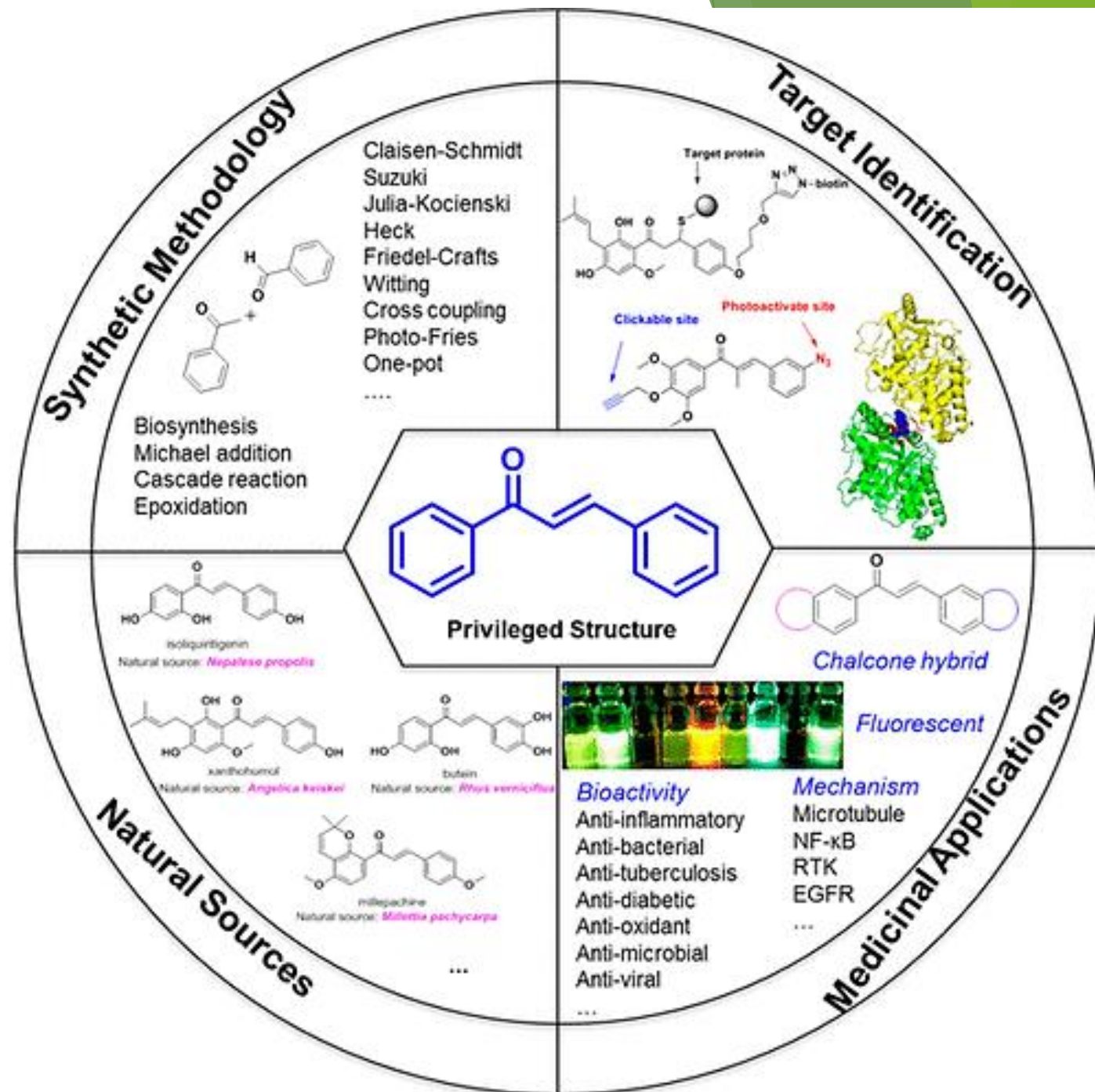
Nobel de Chimie 2022



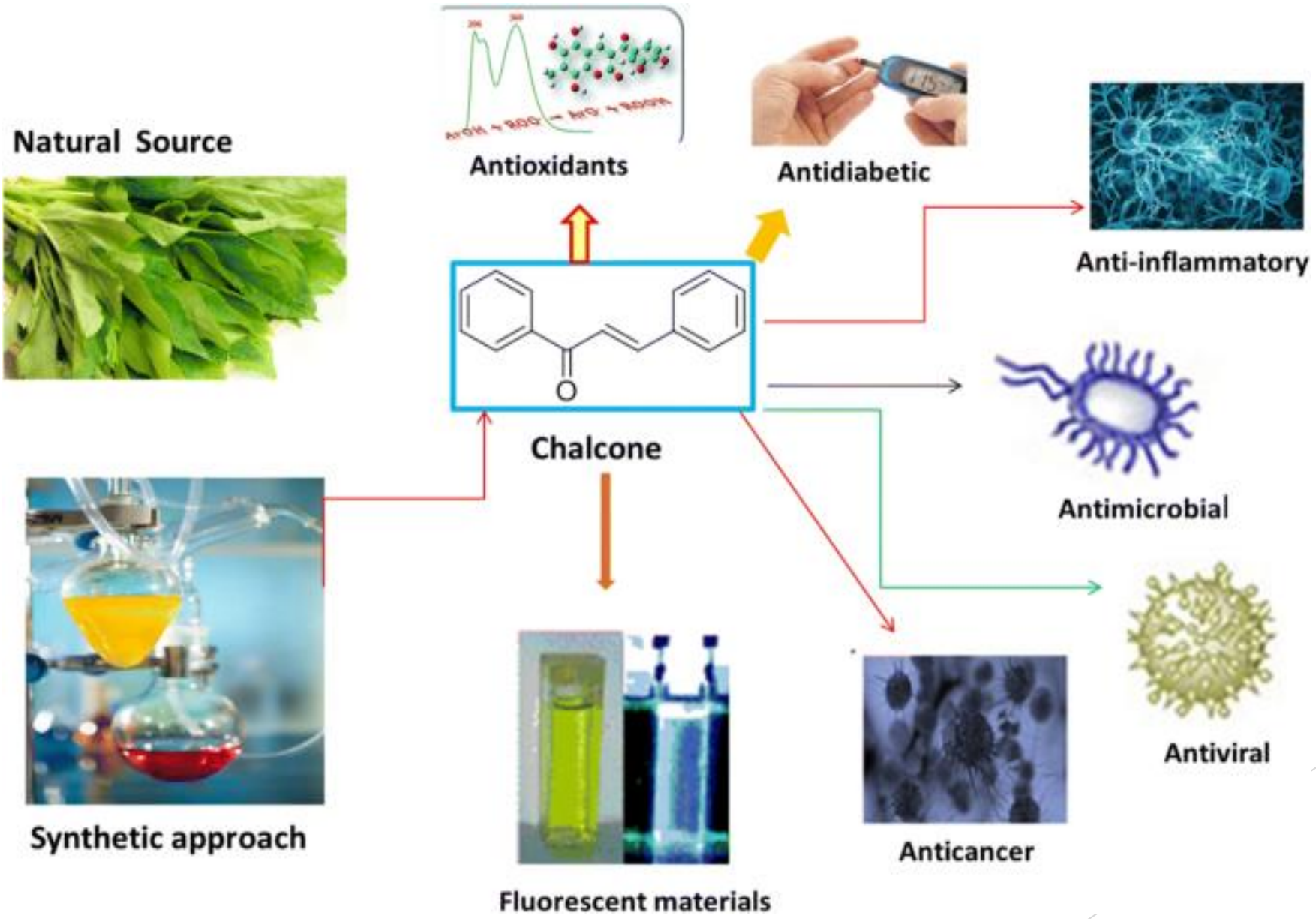
# Solvants verts

## Synthèse sans solvant d'une chalcone

- modèle efficace en chimie médicinale pour la découverte de médicaments
- échafaudage simple et commun que l'on trouve dans de nombreux composés naturels
- de nombreux dérivés de chalcone ont également été préparés en raison de leur synthèse pratique.
- nombreuses activités biologiques intéressantes avec des potentiels cliniques contre diverses maladies



# Solvents verts



1. Prévention des déchets



2. Économie d'atomes



3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses



4. Conception de produits chimiques plus sûrs



5. Solvants et auxiliaires moins polluants

6. Recherche du rendement énergétique



7. Utilisation de ressources renouvelables

8. Réduction du nombre de dérivés



9. Catalyse



10. Conception de produits en vue de leur dégradation

11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution

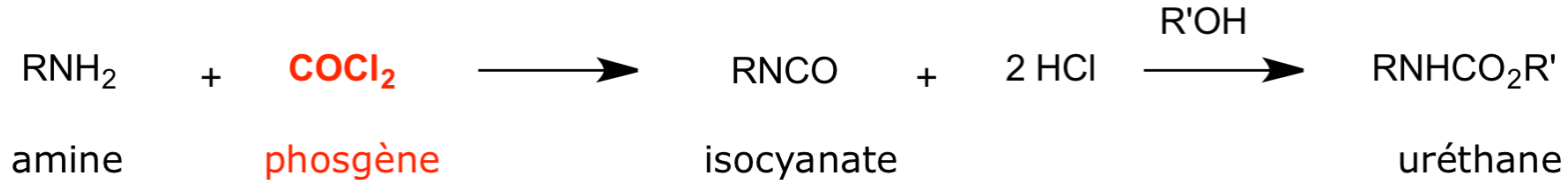
12. Une chimie fondamentalement plus fiable

# Réactifs verts

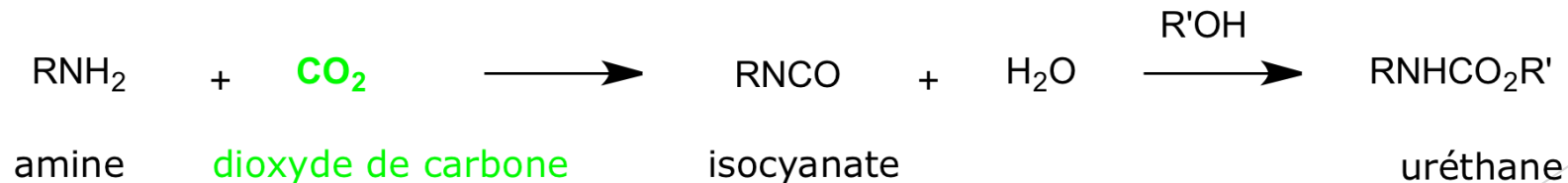
Les « réactifs verts » sont des réactifs faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.

La synthèse de l'isocyanate, composé de base de l'industrie des polymères, est un exemple parlant.

procédé historique au phosgène

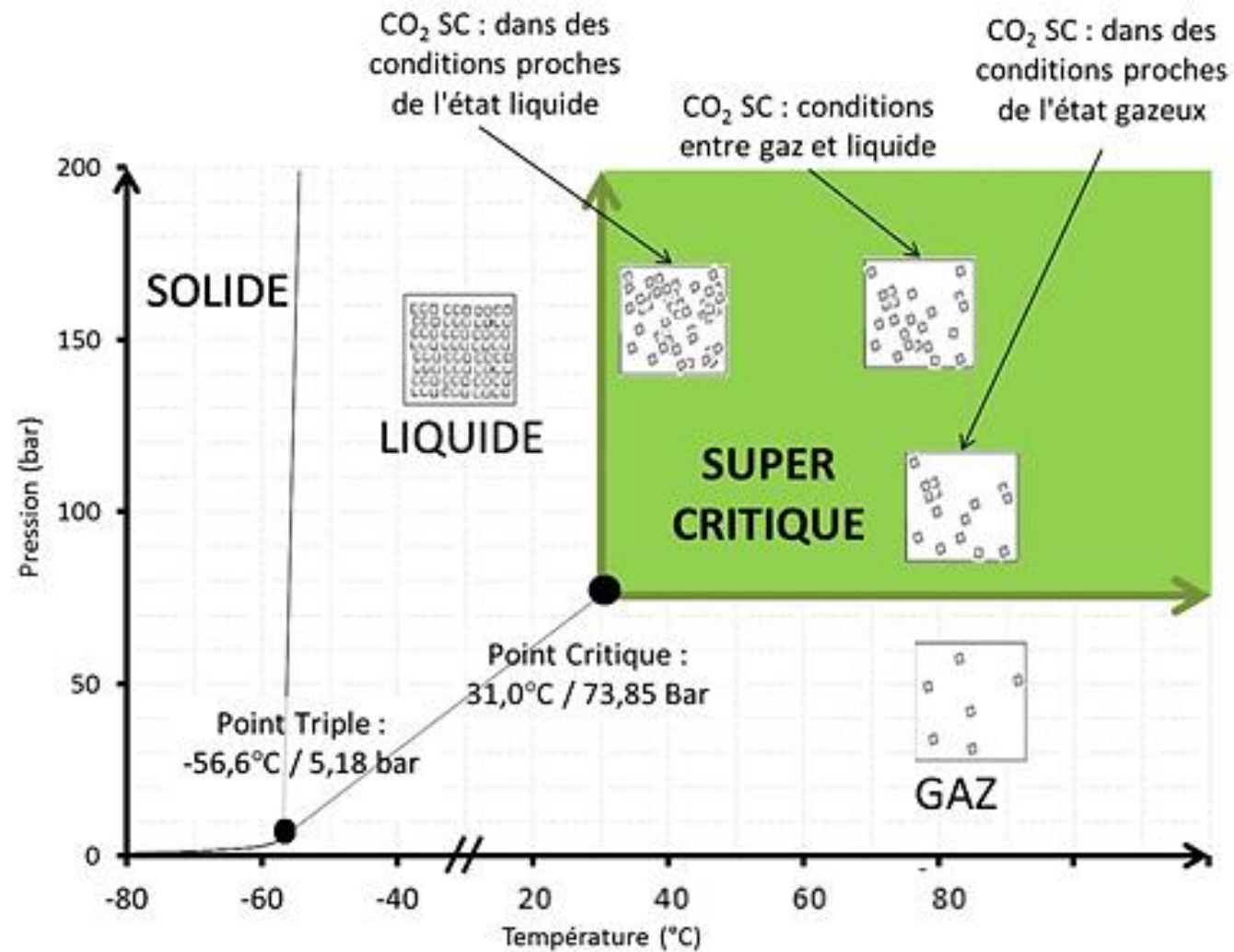


procédé Monsanto sans phosgène



# Réactifs verts

## Cas du CO<sub>2</sub> supercritique



# Réactifs verts

## LE DÉCA CO2



### ÉTAPE 1

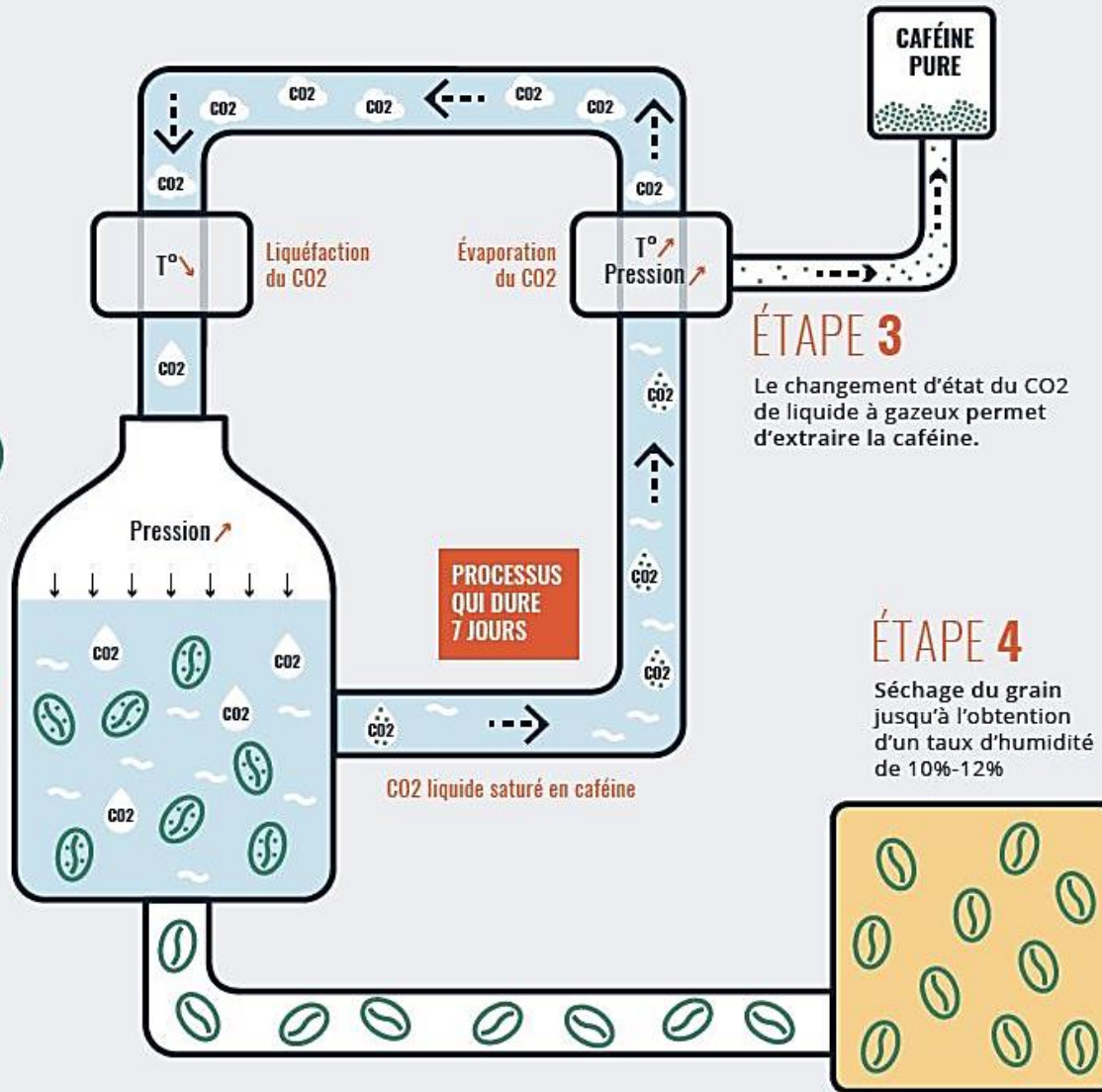
Le café vert est traité à la vapeur d'eau pour le rendre perméable et faciliter l'extraction de la caféine par le CO2 liquide.

#### \*QU'EST-CE QUE LE CO2 SOUS-CRITIQUE ?

C'est un état dans lequel le CO2 liquide possède les propriétés physico-chimiques d'un gaz.

Réalisé dans des conditions de température et de pression basses (23°C, 70 à 80 bars), le CO2 a une sélectivité élevée pour la caféine et préserve les autres composants du café vert, ainsi que son profil de tasse original.

**ÉTAPE 2**  
Les grains sont mis en contact avec du CO2 liquide dans des conditions sous-critiques\*.



### ÉTAPE 3

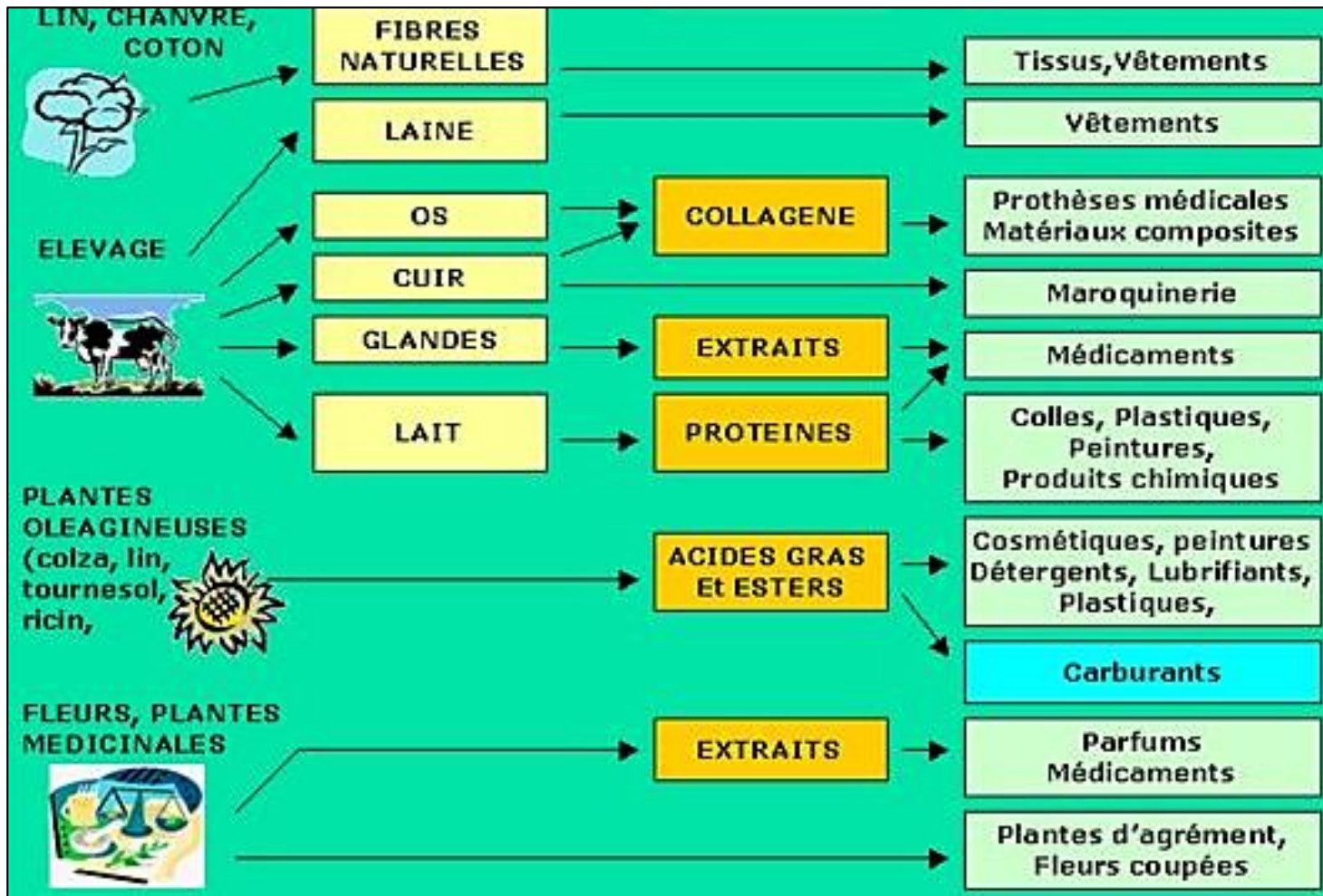
Le changement d'état du CO2 de liquide à gazeux permet d'extraire la caféine.

### ÉTAPE 4

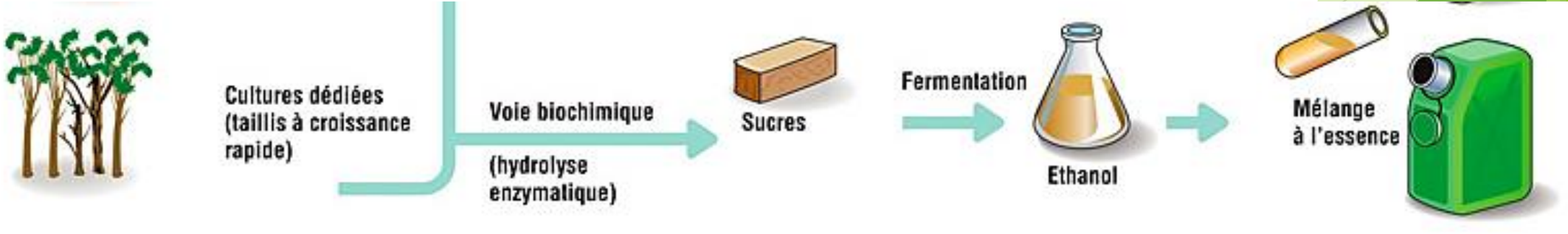
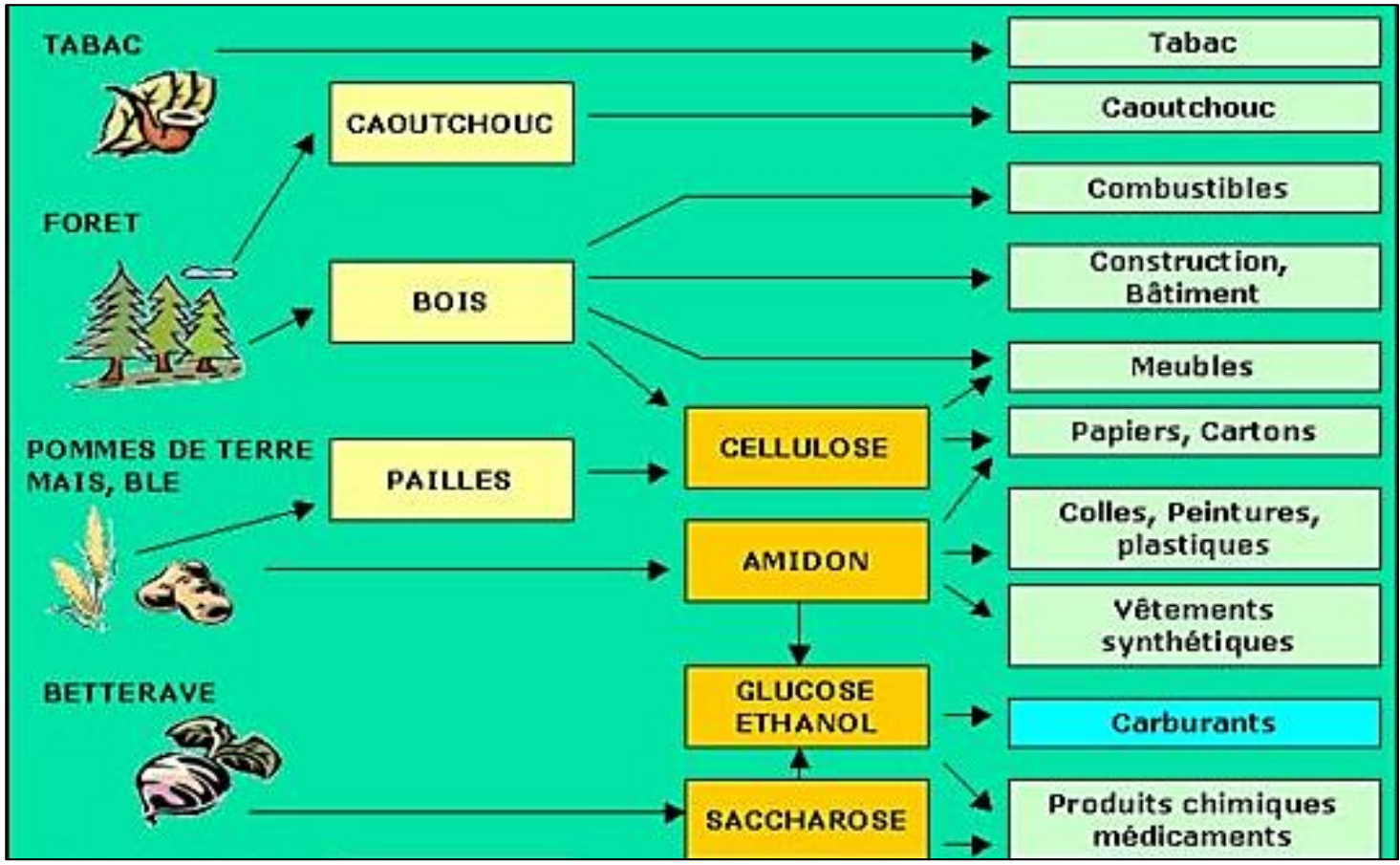
Séchage du grain jusqu'à l'obtention d'un taux d'humidité de 10%-12%

# Réactifs verts

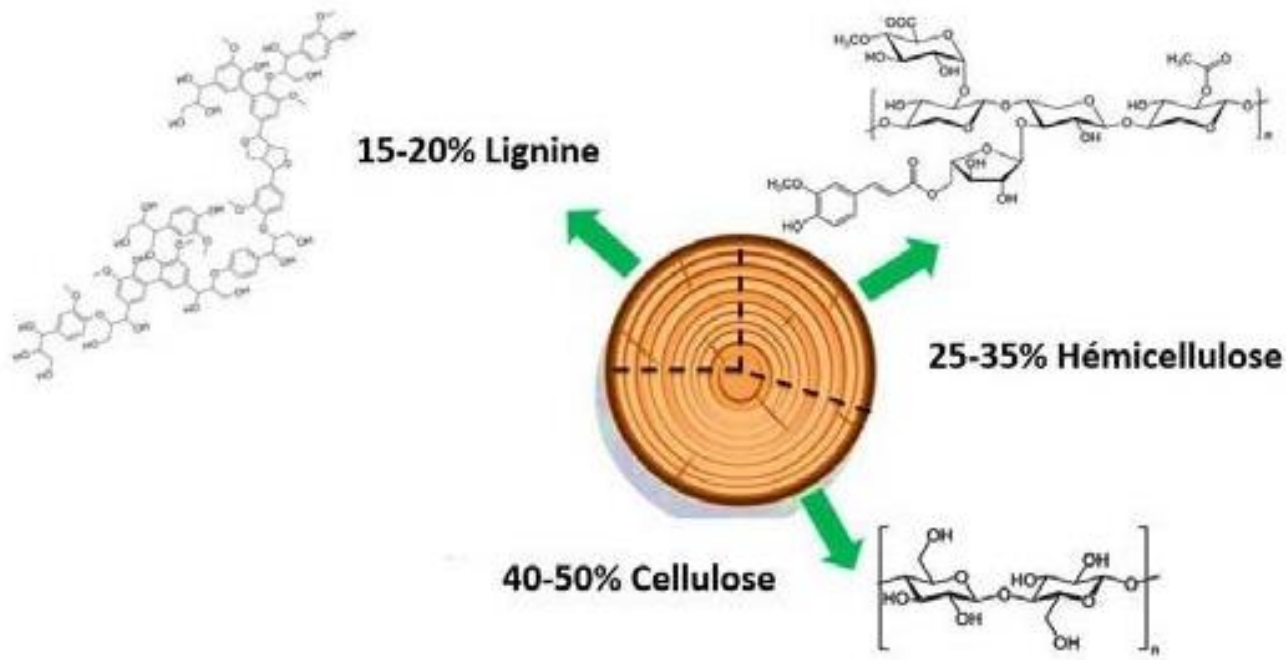
Dans le domaine de l'énergie, la **biomasse** est la matière organique d'origine végétale (microalgues incluses), animale, bactérienne ou fongique (champignons), utilisable comme source d'énergie (bioénergie).



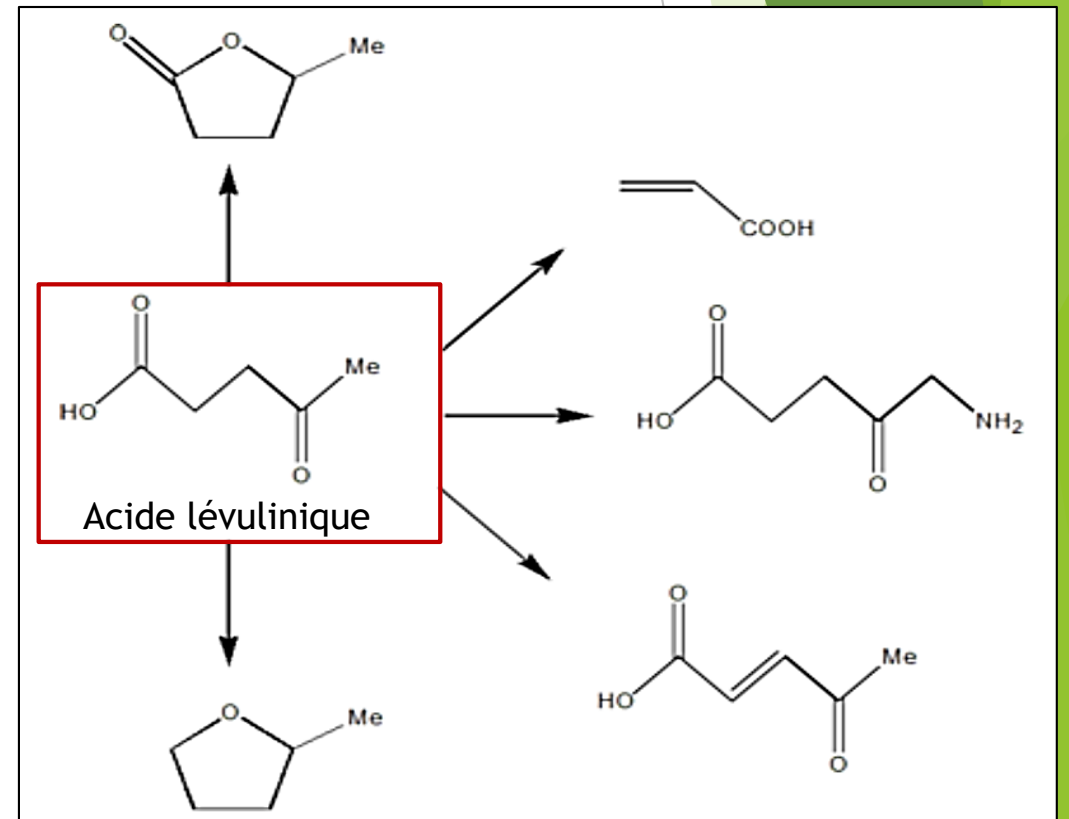
# Réactifs verts : la biomasse



# Réactifs verts : la biomasse lignocellulosique



H<sub>2</sub>O haute température (hydrolyse acide)



L'acide lévulinique est considéré comme un composé organique central pour une future industrie chimique reposant sur la biomasse : de nombreux composés utiles en sont des dérivés.

1. Prévention des déchets



2. Économie d'atomes



3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses



4. Conception de produits chimiques plus sûrs



5. Solvants et auxiliaires moins polluants



6. Recherche du rendement énergétique



7. Utilisation de ressources renouvelables



8. Réduction du nombre de dérivés



9. Catalyse



10. Conception de produits en vue de leur dégradation

11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution

12. Une chimie fondamentalement plus fiable

# Réactions stœchiométriques / catalytiques

La **catalyse** joue un rôle central dans la chimie moderne, elle permet en général de :

- réduire la consommation d'énergie (intérêt économique et environnemental)
- diminuer les efforts de séparation (en augmentant la sélectivité des réactions)
- diminuer la quantité de réactifs utilisés

Un **catalyseur** est un constituant chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. Il est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les produits réactifs. Il n'apparaît pas dans le bilan de réaction, donc pas dans son équation globale. Il est régénéré en fin de réaction.

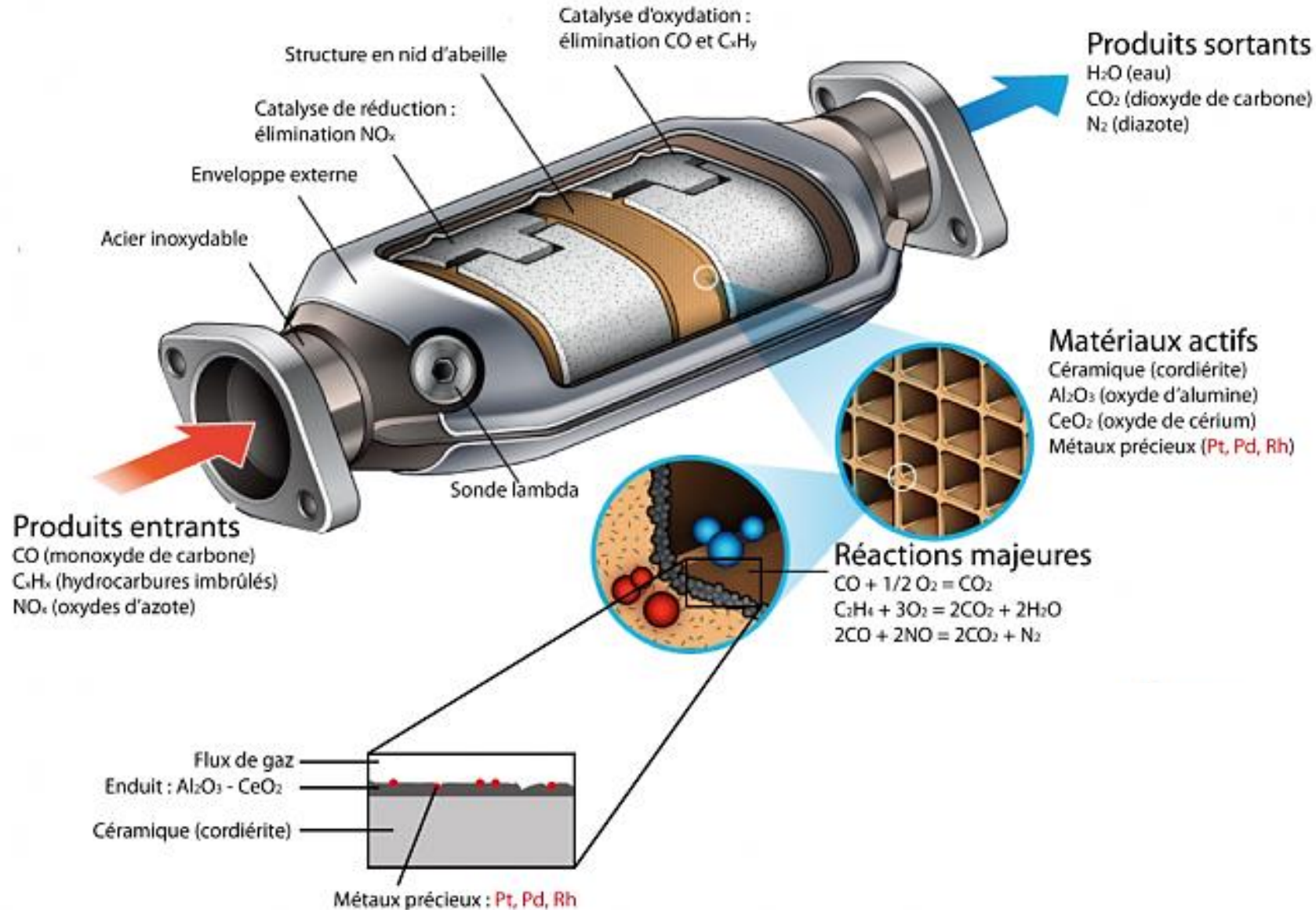
catalyse homogène : si le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase (souvent liquide)

catalyse hétérogène : si le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases (généralement un catalyseur solide pour des réactifs en phase gazeuse ou liquide)

catalyse enzymatique : si le catalyseur est une enzyme (protéine)

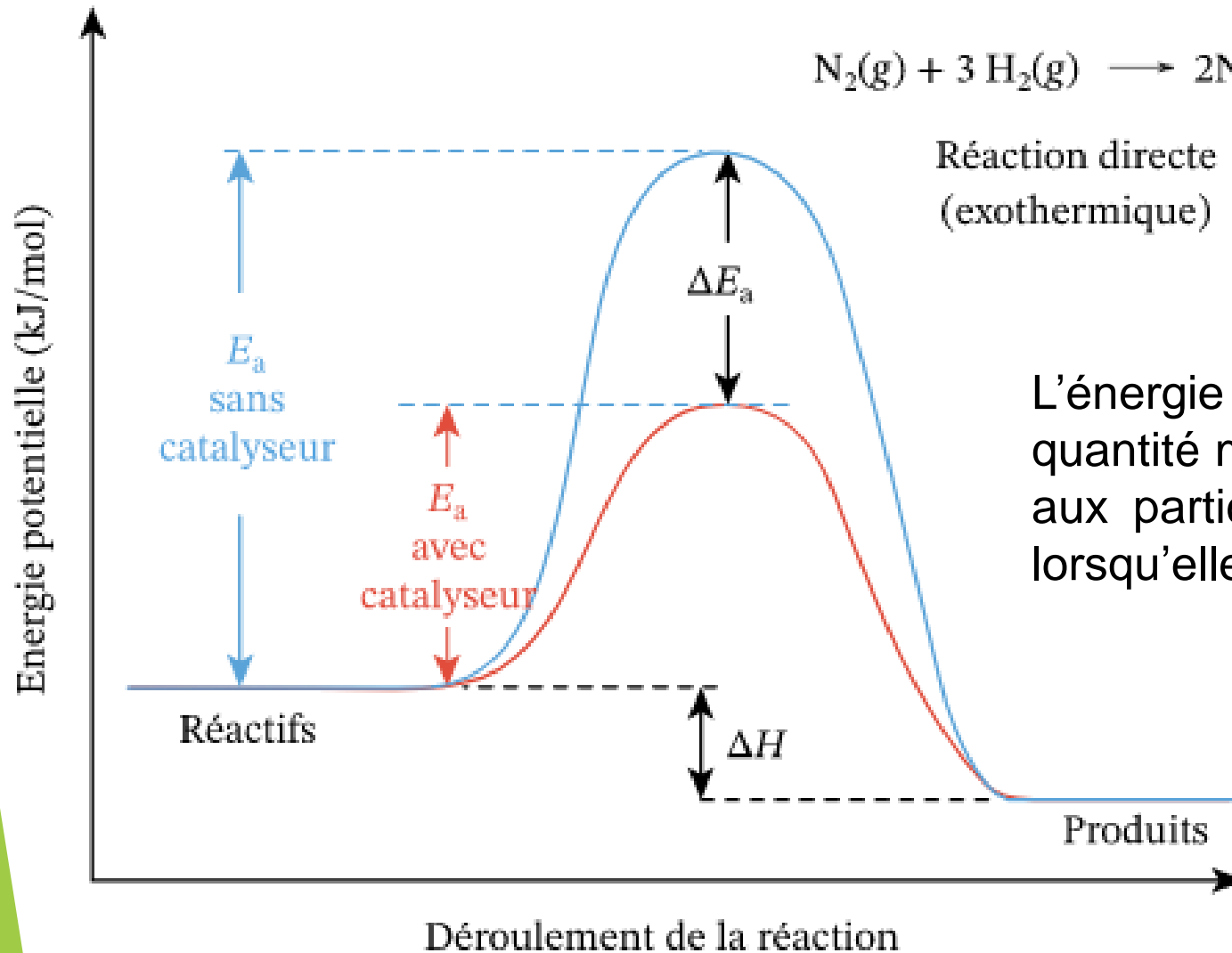
# Réactions stœchiométriques / catalytiques

## Exemple : le pot catalytique d'une voiture



# Réactions stœchiométriques / catalytiques

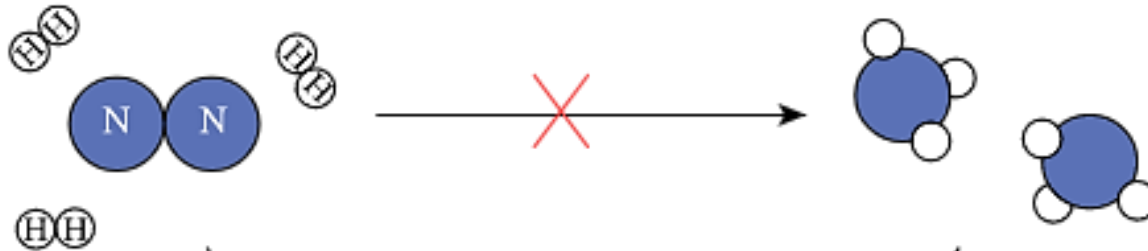
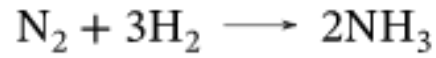
## Utilisation d'un catalyseur



L'énergie d'activation ( $E_a$ ) est la quantité minimale d'énergie nécessaire aux particules pour réagir entre elles lorsqu'elles entrent en collision.

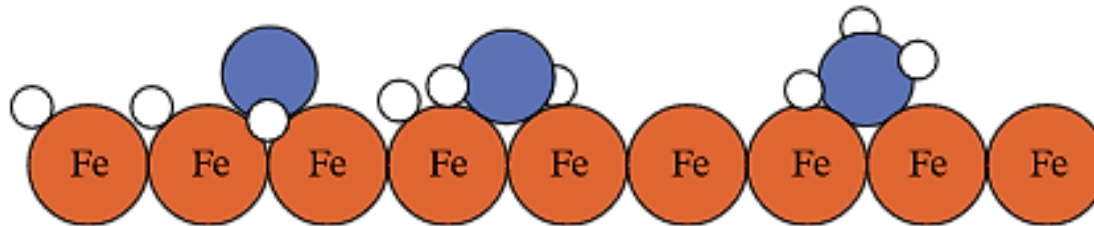
# Réactions stœchiométriques / catalytiques

## Utilisation d'un catalyseur



(1) Les molécules se dissocient en atomes sur la surface du catalyseur

(3)  $\text{NH}_3$ , la molécule formée quitte la surface du catalyseur

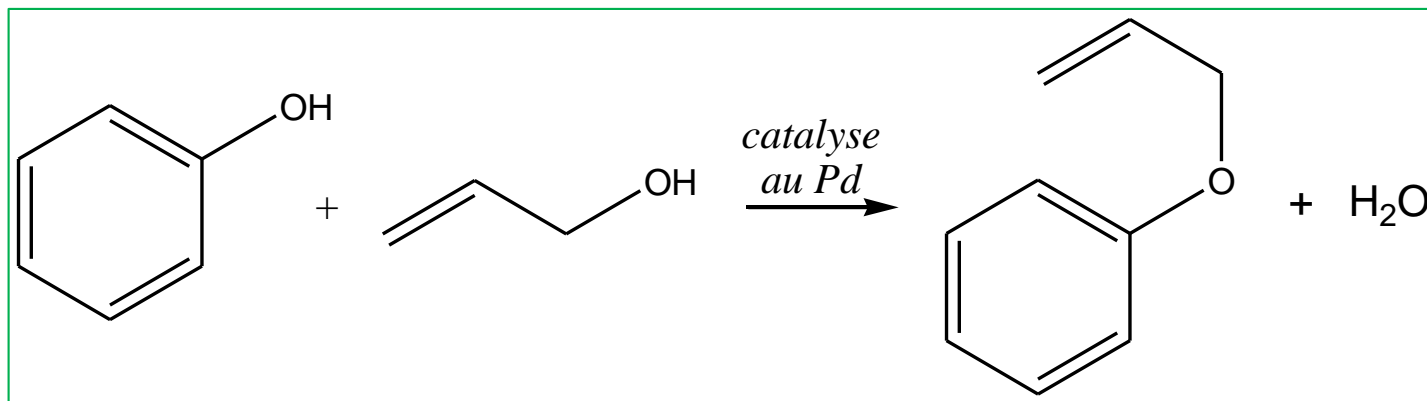
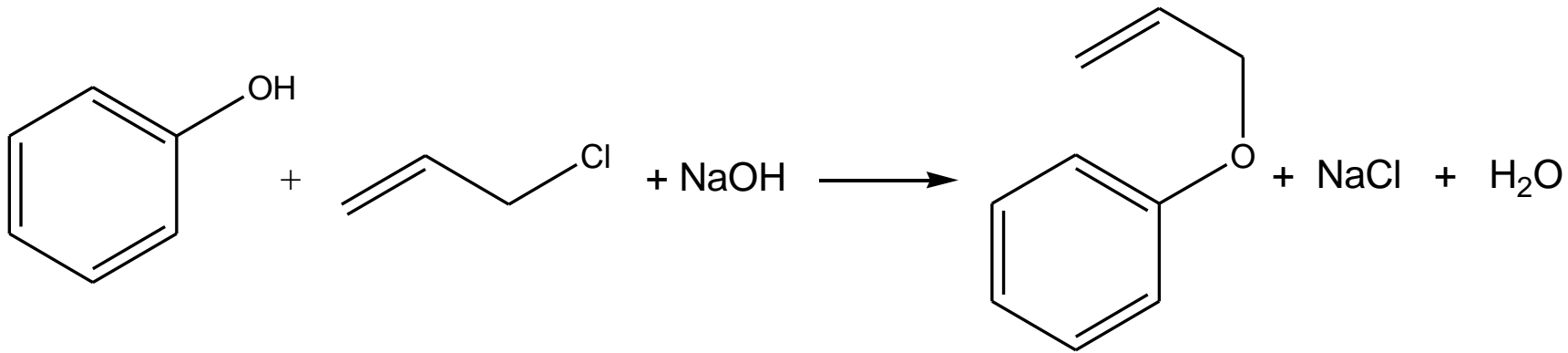


(2) Les atomes réagissent

Phénomène d'ADSORPTION

# Réactions stœchiométriques / catalytiques

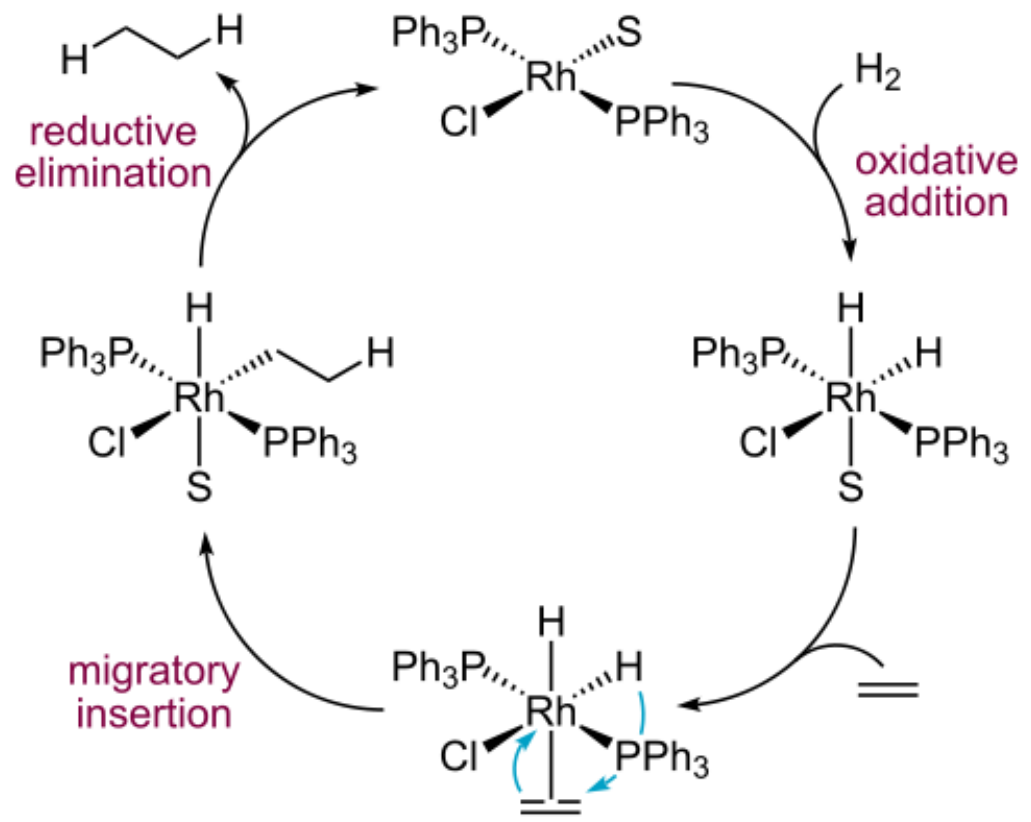
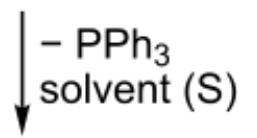
## Utilisation d'un catalyseur



U.A

Facteur E

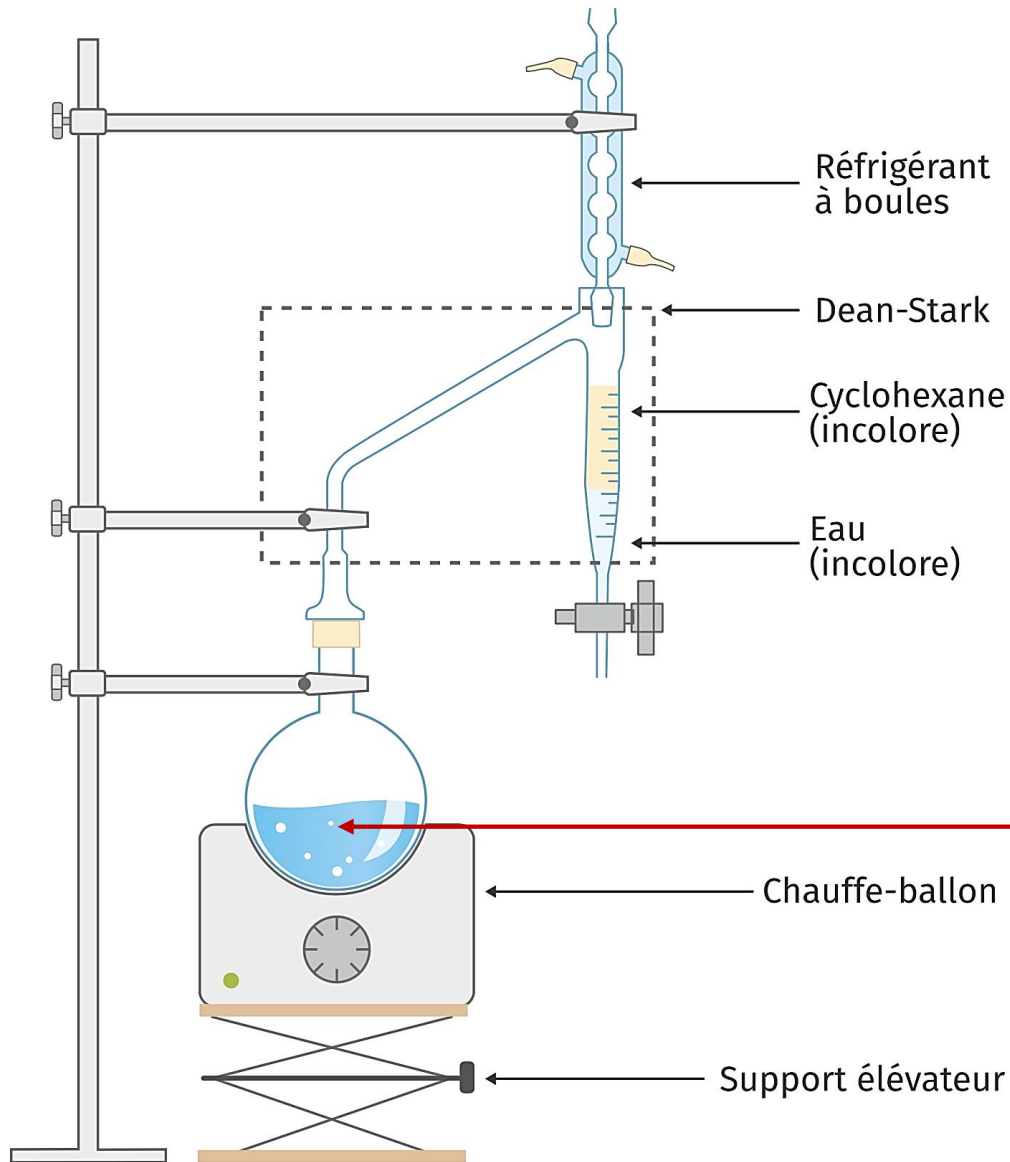
# Obtention d'un cycle catalytique



Cycle catalytique de **Wilkinson** (*prix Nobel 1973*) pour l'hydrogénation des alcènes en alcanes :

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$$

# Catalyse acide homogène : estérification

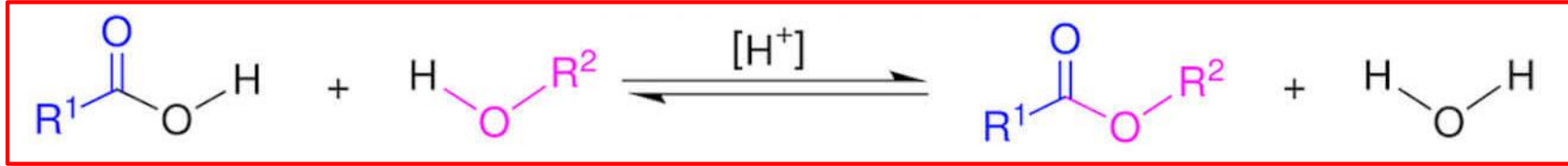


Appareil de Dean-Stark permettant de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation de l'ester

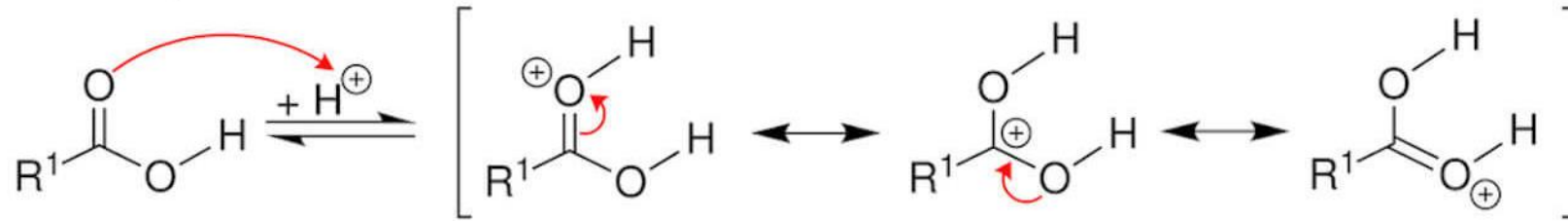
Milieu réactionnel + ajout d'acide (en quantité catalytique)



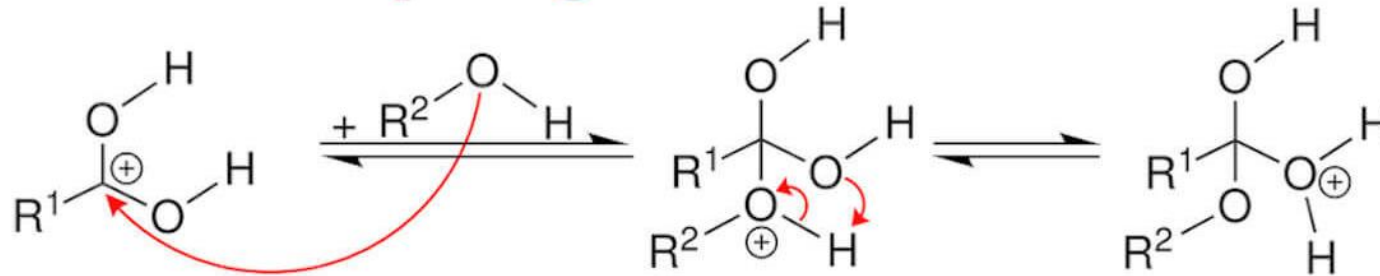
# Catalyse acide homogène : estérification



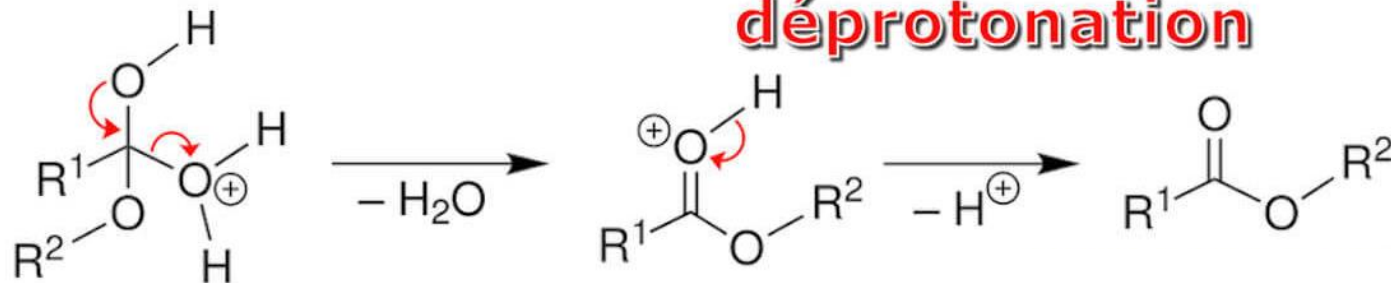
## protonation



## liaison hydrogène intramoléculaire

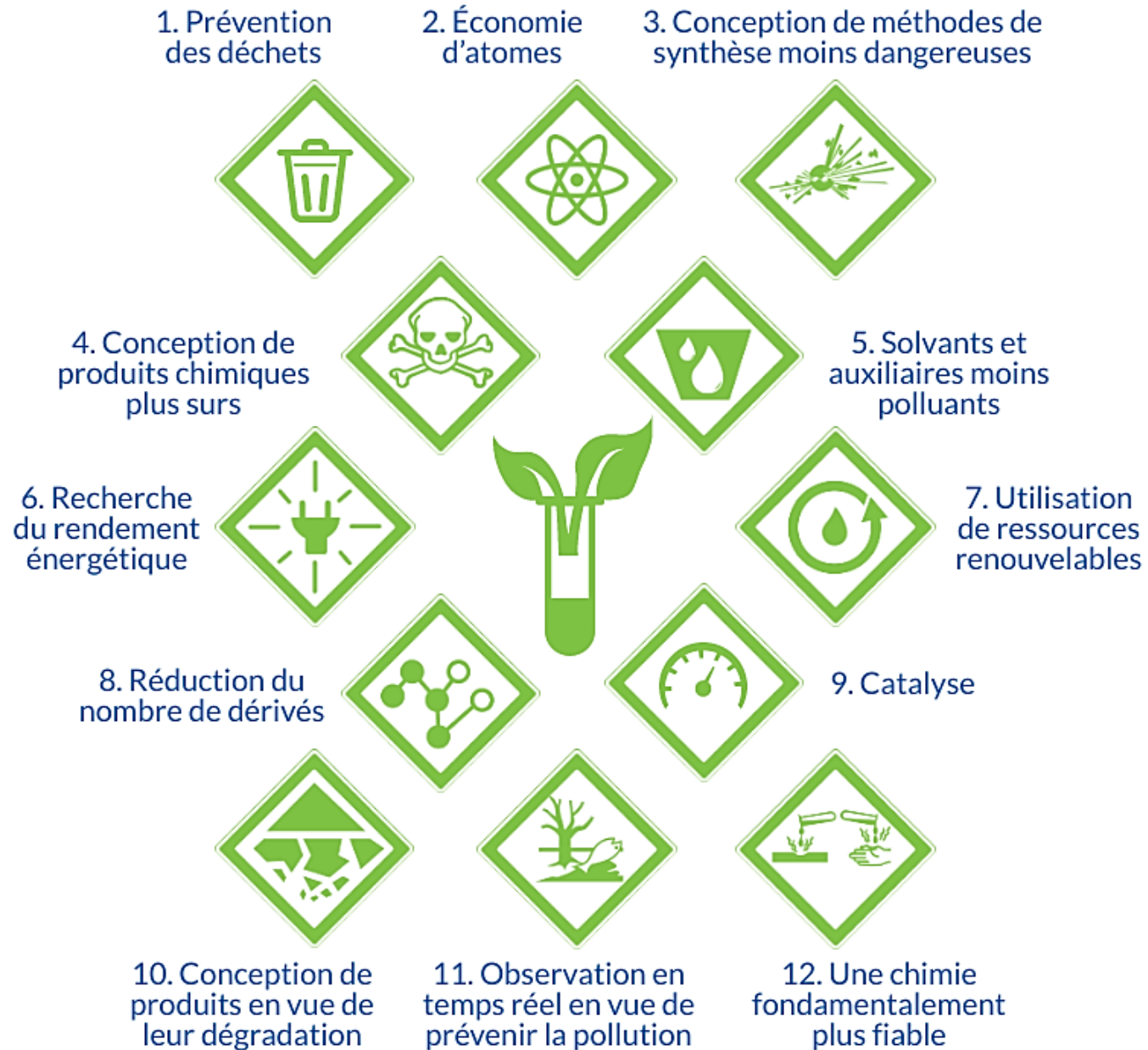


## déprotonation



# Les 12 principes de la CHIMIE VERTE

**Pour les TP**



# Travaux Pratiques

**TP 1 : Synthèse d'une chalcone sans solvant**

**TP 2 : Synthèse d'une colle à papier à partir de réactifs verts**

**TP 3 : Synthèse verte d'un dérivé de la coumarine**

**TP 4 : Optimisation de procédé – estérification catalysée avec déplacement d'équilibre**

