

LC07: Chimie et développement durable

Rémy Dassonneville - Aurélien Eloy

January 6, 2014

Prérequis

- chimie organique
- mécanisme réactionnel
- cinétique chimique (catalyse)
- banc Kofler

Bibliographie

JFLM 2, → synthèse du biodiesel

Florilège de chimie, → synthèse d'un ester au four à micro-onde

Drouin, Manipulations commentées de chimie organique (p330) → synthèse du chalcone

Arnaud, Chimie organique

Contents

1	Matières premières renouvelables	3
1.1	Choix des matières premières en chimie organique	3
1.2	Synthèse du Biodiesel	4
1.3	Qu'en est-il vraiment?	4
2	Changement de solvant	4
2.1	L'eau: solvant "vert" pour la synthèse organique	4
2.2	CO ₂ supercritique	5
2.3	Synthèse sans solvant: synthèse de chalcone.	5
3	Préservation des ressources en chimie	6
3.1	D'atomes: synthèse de l'ibuprofène	6
3.2	D'énergie: utilité du four micro-onde en chimie	8

Objectifs de la leçon

Savoir critiquer et comparer des protocoles, et faire des choix de techniques d'analyses en fonction du produit obtenu dans le thème du développement durable. Cette leçon a également pour but de réinvestir les fonctions et groupement en chimie organique et les notions de mécanismes réactionnels.

Programme

Notions et contenus	Compétences exigibles
Apport de la chimie au respect de l'environnement	
Chimie durable – économies d'atomes – limitations des déchets – agro-ressources – chimie douce – choix des solvants – recyclage Valorisation du dioxyde de carbone	Extraire et exploiter des informations en lien avec : – la chimie durable, – la valorisation du dioxyde de carbone pour comparer les avantages et les inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement.

Introduction

Le développement durable, on en parle beaucoup, parfois sans trop savoir ce que c'est, alors commençons avec une petite définition. Il y a développement durable quand "on produit de manière à ce que les générations futures puissent également produire". Le développement durable apparaît comme un des grands défis du XXIème siècle.

Définition internet → site Insee → Le développement durable est "un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs", citation de Mme Gro Harlem Brundtland, Premier Ministre norvégien (1987). En 1992, le Sommet de la Terre à Rio, tenu sous l'égide des Nations unies, officialise la notion de développement durable et celle des trois piliers (économie/écologie/social) : un développement économiquement efficace, socialement équitable et écologiquement soutenable.

Qu'est-ce-que ça veut dire pour un chimiste? Ça signifie qu'il faut développer une "nouvelle" chimie qui produise tout en préservant les ressources.

Il en résulte alors ce qu'on appelle la chimie "*verte*" (pour faire plaisir aux écolos et ne pas trop effrayer les outsiders) qui est régie par 12 principes fondateurs (cf article de Anastas & Warner):

- 1) **Prévention**: mieux vaut produire moins de déchets que de chercher à les éliminer ensuite
- 2) **Économiser les atomes**: maximiser l'incorporation des atomes contenus dans les substances de départ dans les produits de réactions
- 3) **Synthèses chimiques moins nocives**: minimiser l'utilisation ou la production de produits toxiques pour les humains et pour l'environnement
- 4) **Concevoir des produits plus sûrs**: les produits sont conçus pour remplir leur fonction primaire en minimisant leurs effets annexes
- 5) **Solvants et auxiliaires plus sécuritaire**: supprimer ou utiliser des substances moins toxiques pour les solvants et agents auxiliaires

- 6) **Amélioration du rendement énergétique**: utiliser des conditions (P,T) correspondant à des conditions ambiantes
- 7) **Privilégier les ressources renouvelables**: favoriser les matières premières issues de la biomasse
- 8) **Réduire les déchets**: éviter les étapes réactionnelles inutiles
- 9) **Catalyse**: Préférer les réactions catalysées
- 10) **Concevoir des produits dégradables**: produits à dégradation non persistante ou biodégradable
- 11) **Analyser en temps réel pour prévenir la pollution**: suivi de réactions pour éviter les risques
- 12) **Réduire les risques d'accidents**: éviter les accidents (explosion, incendie etc...)

Il existe alors 5 domaines d'action où on peut rendre les choses plus durables:

- 1) Les matières premières
- 2) Les solvants
- 3) L'énergie
- 4) Les déchets
- 5) Les produits finis

Le plan par les numéros de principes donnent: I = 7; II = 5; III= 2, 6, et 8. On retrouve 9 un peu partout.

Axe de la leçon:

Dans cette leçon, on va essayer de parler et d'illustrer un peu plus tout ça, en gardant en tête qu'on veut que l'élève acquiert un esprit critique quant au choix d'un protocole dans la vision du développement durable.

Note: on se concentre exclusivement sur la chimie organique. On pourrait parler aussi des réactions RedOx avec le recyclage des métaux etc... (cf leçon RedOx de Quentin et Tanguy). C'est pourquoi, on a mis en prérequis la chimie organique et les mécanismes réactionnels dont on va réinvestir un peu les notions. On suppose également connu les notions de cinétique chimique, notamment de catalyse et aussi l'utilisation du banc Koffler.

1 Matières premières renouvelables

1.1 Choix des matières premières en chimie organique

Il existe pour la chimie organique, trois types de matières premières: la houille (ou charbon), le pétrole et la biomasse. Les deux premiers viennent de la fossilisation de la biomasse (végétaux, etc...), et ça prend des temps géologiques pour les former, on les appelle matières "fossiles" ou non renouvelables. Le dernier, par contre, est renouvelable.

Historiquement, on utilisait surtout la houille (pour se chauffer etc...). Actuellement, on utilise principalement le pétrole (carburants, plastiques etc...). Récemment, et dans le futur, on utilisera de plus en plus de ressources renouvelables (bioplastique, biocarburant etc...)

1.2 Synthèse du Biodiesel

Il existe de type de biocarburant:

-bioéthanol, produit à partir de sucres et ajouté à l'essence.

-biodiesel, produit à partir d'huile et ajouté au diesel. Ici, on va synthétiser du biodiesel à partir d'huile végétale (huile de colza). Le biodiesel est obtenu à partir d'huile végétale, comme du colza, du tournesol, etc... Il est mélangé à 7 % en volume avec le gazole (diesel) qui est *d'origine fossile*. Le biodiesel se présente actuellement sous forme d'Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV) Voir jflm 2, p83 pour le protocole expérimental.

Ne pas oublier de préciser des petits trucs du genre: Pas de gaz à effet de serre car on relâche le CO₂ qui s'était fixé sur la plante lors de sa croissance.

1.3 Qu'en est-il vraiment?

Ce qu'on vient de faire, c'est de produire du biocarburant à partir d'huile végétale, c'est ce qu'on appelle un biocarburant de **première génération**. En effet, cette synthèse rentre en concurrence avec l'alimentation.

D'après Sirius TS p431, en France, en 2010, la production de biocarburants avoisinait les 3 millions de tonnes. Soit, 2 millions d'hectares mobilisés, 8 millions de tonnes équivalent CO₂ économisées et 2,5 millions de tonnes d'équivalent pétrole économisées. On est content.

Or, en France, la surface des terres arables est de 18.4 millions d'hectares. Soit environ 11 % des terres arables, si on voudrait produire plus pour les biocarburants, il faudrait se serrer la ceinture. C'est bof bof et je préfère manger.

Il existe aussi les biocarburants de 2ème génération, ie ceux qui ne rentrent pas en concurrence avec l'alimentation. Ceux là sont créés à partir d'organes de structure (parties lignocellulosiques), ie les parties qu'on ne mange pas.

Dans notre cas, on peut synthétiser du biodiesel avec de l'huile usagée, du coup, ça correspondrait à un carburant de 2nde génération mais de manière industrielle, il est difficile de mettre en place une récupération des huiles usagées.

Transition: On a illustré le principe 7 et comment peut agir un chimiste "durable" dans le domaines des matières premières. Regardons maintenant l'action qu'il peut avoir aux niveaux du choix des solvants (principe 5)

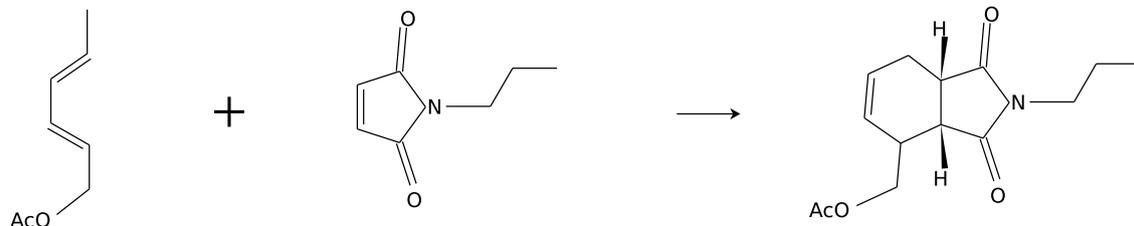
2 Changement de solvant

En chimie organique, on utilise souvent des solvants très "méchants" (benzène, etc...). On va essayer de voir si on ne peut pas faire autrement. Le but ici est de limiter l'utilisation de solvants dangereux voire de ne pas en utiliser du tout!

2.1 L'eau: solvant "vert" pour la synthèse organique

L'eau, c'est bon, c'est bien, c'est beau, c'est propre. L'eau est une substance abondante et non dangereuse, tant pour l'homme que pour l'environnement. Quand les réactifs sont hydrosolubles et hydrophiles, tout va bien, on peut utiliser l'eau et ça doit être ce que l'on fait (exemple? réaction sucre + quelque chose)

Quand les réactifs sont hydrophobes, on peut quand même utiliser l'eau: Exemple d'une cyclo-addition de type Diels-Alder:



Différents rendements suivant le solvant:

Pour le toluène, on a un rendement de 79% en 44h, pour le méthanol, c'est 82% en 48h et pour l'eau, c'est 81% en 8h. L'eau est très bien.

Quand les réactifs sont peu hydrosolubles, on peut quand même utiliser l'eau mais avec des ultra-sons (cf agreg composition de chimie 2011).

2.2 CO₂ supercritique

Dans le domaine agroalimentaire, l'extraction est une opération industrielle importante. Elle peut être réalisée selon 3 procédés:

- extraction à l'eau
- extraction par solvant organique
- extraction par un fluide supercritique (CO₂ le plus souvent)

Explication du CO₂ SC:

Faire un diagramme de phases.

Pour le CO₂, le point critique est (T_c , P_c) = (31 °C; 73,8 bars), ça reste acceptable et pas trop couteux. (Par exemple, pour l'eau (T_c , P_c) = (374 °C; 220.6 bars); pour le dihydrogène, le point critique est T_c = -240 °C, P_c = 12,98 bars)

expérience du tube de Naterrer.

La première méthode est la moins efficace et peut dénaturer le goût. La seconde, (celle qui était la plus utilisée avant) n'est pas cool pour des raisons de santé, d'impact environnemental, de coût et de saveur. Le CO₂ SC permet de solubiliser la plupart des espèces organiques de faible masse moléculaire. On l'utilise actuellement pour:

La production de caféine.

La caféine a longtemps été extraite par le dichlorométhane, qui est toxique. Maintenant, on l'extrait à l'aide du CO₂ supercritique. Une fois l'extraction faite, on récupère facilement la caféine pure en diminuant un peu la pression où le CO₂ revient sous forme gazeuse. De plus, on récupère également le CO₂ pour pouvoir le réutiliser.

→ revalorisation du CO₂.

2.3 Synthèse sans solvant: synthèse de chalcone.

Voir J. Drouin: Manipulations commentées de chimie organique (p330) Protocole (durée prévue, genre 30 min)

La synthèse de chalcones (dérivés de la 1,3-diphénylprop-2-ène-1-one) revêt une importance considérable car ils présentent des applications importantes, notamment en physique (par exemple, en ONL pour la génération de 2^{de} harmonique) et en médecine. En effet, suivant les substituants des 2 cycles aromatiques, les chalcones révèlent des activités pharmacologiques très variées: anti-inflammatoire, antimittotique, etc... Par exemple, la (E)-3-(4-butoxyphényl)-1-(2,4-diméthoxyphényl)prop-2-ène-1-one (2,4-diméthoxy-4'-butoxychalcone) présente une activité importante contre la malaria par action contre la cystéine protéase malarienne, une enzyme utilisée par les parasites pour dégrader l'hémoglobine hôte afin d'assurer leur nutrition.

L'aldolisation des aldéhydes et des cétones, suivie de déshydratation (ie, c'est la crotonisation) est une réaction importante pour l'industrie chimique.

L'un des principes de base de la chimie verte est l'utilisation de solvants et d'auxiliaires aussi peu toxiques et aussi peu polluants que possible, ou leur élimination complète quand c'est possible. Dans ce cadre, la synthèse de chalcones par condensation aldolique a été étudiée par F. Toda et al, à partir des années 80. Il a été mis en évidence que l'absence de solvant conduit à des réactions plus rapides et plus sélectives.

Ici, dans le bookin, environ 97% de rendement en 5min sans solvants au lieu de 11% environ dans l'éthanol aqueux à 50%.

On mesure la température de fusion au banc Kofler préalablement étalonné. $T_{fus}=94-96^{\circ}\text{C}$ On a recristallisé en préparation dans de l'éthanol pour obtenir une chalcone plus pure où la température de fusion est cell tabulée.

Transition: Ce qu'on a fait en quelque sorte avec les solvants, c'est également essayer d'éviter le gaspillage, *i.e.* si on peut ne pas utiliser de solvant, on gaspille moins. Tous les écologistes savent qu'il ne faut pas laisser inutilement allumer la lumière, qu'il ne faut pas faire de gaspillage etc.. ie, il faut *préserver*.

3 Préservation des ressources en chimie

3.1 D'atomes: synthèse de l'ibuprofène

On va essayer de quantifier la notion de gaspillage en chimie. On introduit une grandeur: l'utilisation atomique UA.

UA=pourcentage d'atomes utilisés (bien mais ne prend pas en compte le solvant)

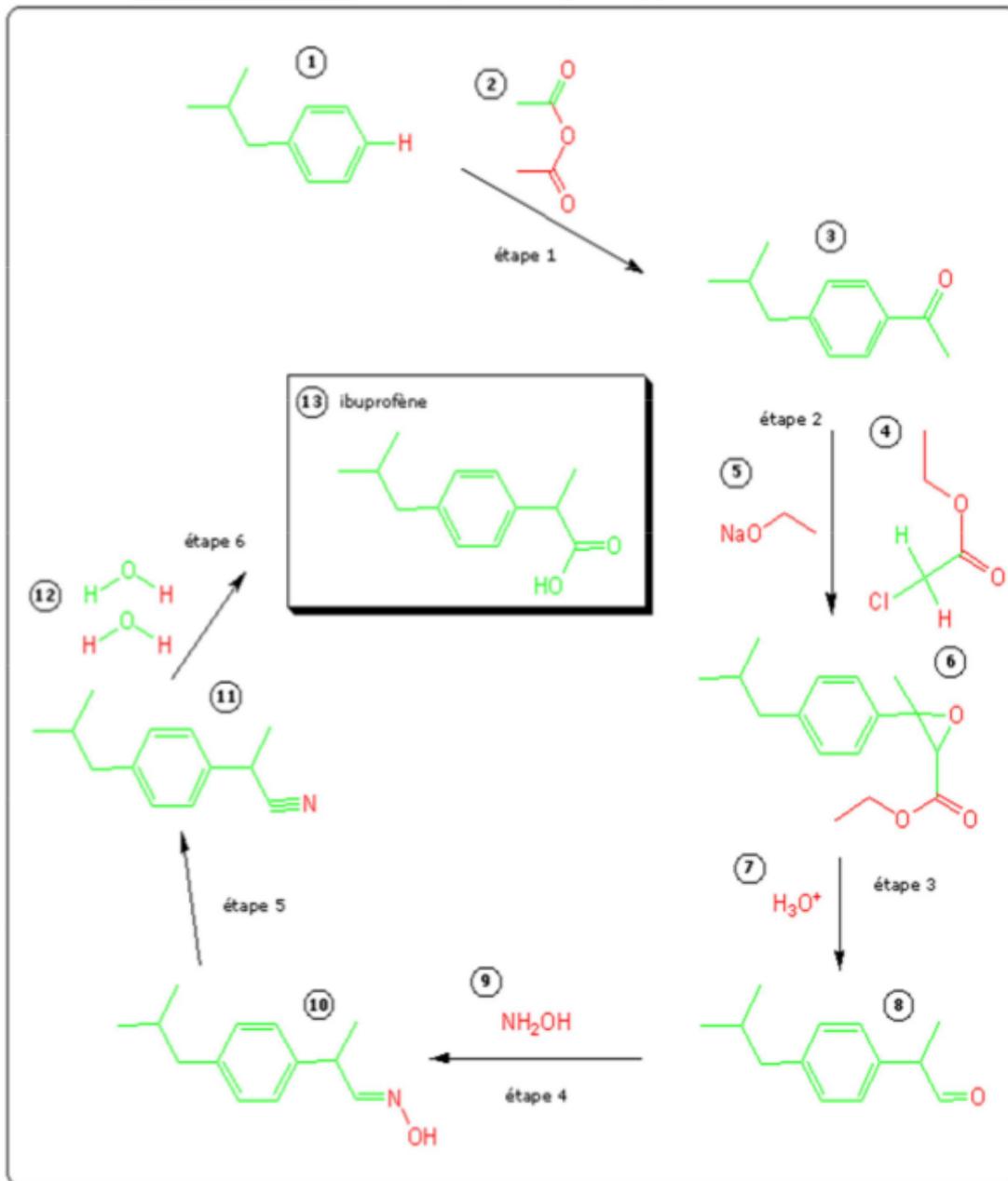
Exemple de la synthèse de l'ibuprofène: (sur transparent) remarquer qu'il y a aussi moins d'étapes, ce qui est bien.

L'ibuprofène est le principe actif d'un médicament aux effets proches de ceux de l'aspirine.

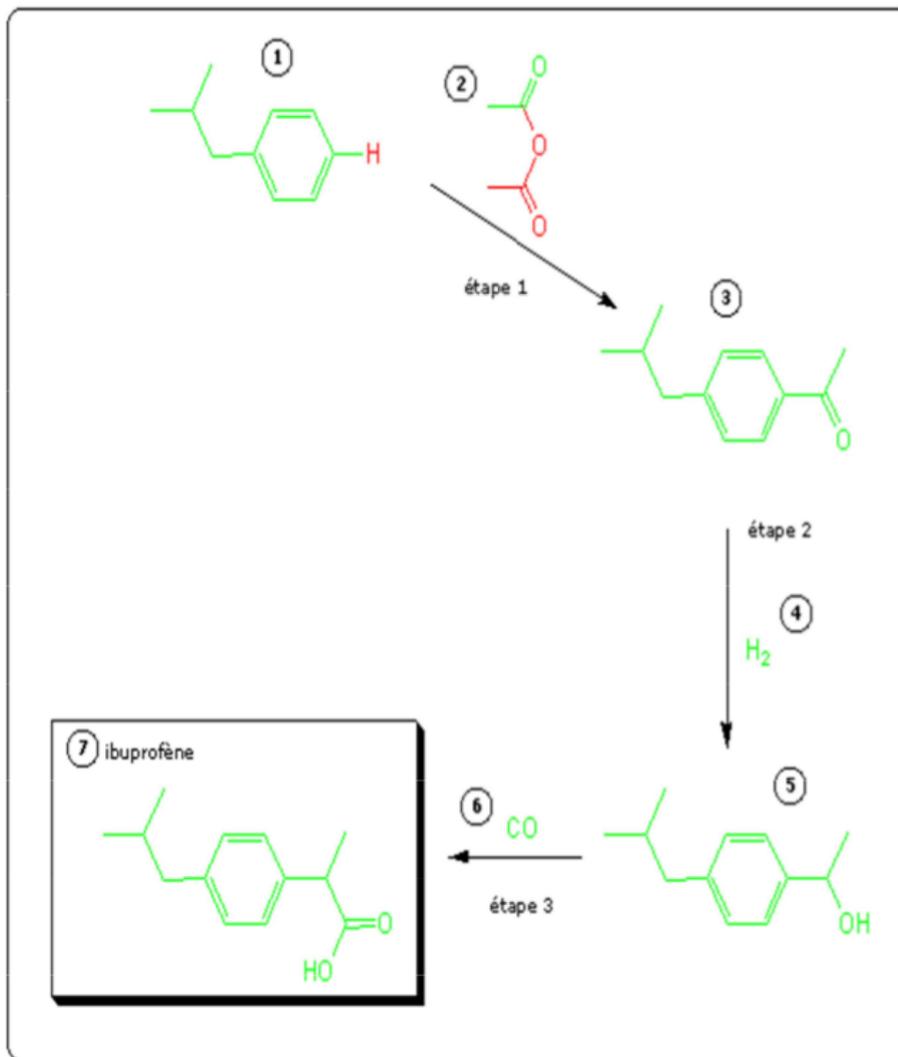
Environ 13000 tonnes sont produites chaque année dans le monde (environ 32 milliards de doses), à partir du 2-méthylpropylbenzène, issu de pétrochimie. 2 protocoles sont possibles, comparons-les!

- Le procédé Boots (6 étapes)
- Le procédé BHC (3 étapes)

Procédé Boots : Cette synthèse fait appel à 6 réactions.



Procédé BHC : Cette synthèse est effectuée en trois étapes et fait appel à des réactions catalysées



Avec le procédé Boots, on a une UA=40%, ce qui implique environ 20 kilotonnes de sous-produits, pfff. Avec le procédé BHC, on a une UA=77,4%, ce qui implique environ 4 kilotonnes de sous-produits. En plus, pour le procédé BHC, l'acide éthanoïque est l'unique sous-produit de la réaction et est également une substance désirée. On peut donc dire que l'UA(BHC)=100%.

3.2 D'énergie: utilité du four micro-onde en chimie

Essayer d'utiliser des conditions expérimentales où il faut peu chauffer et/ou pendant pas longtemps fait du bien à l'environnement et à notre portefeuille.

Du coup, la plupart du temps, on utilise des procédés catalytiques (comme on a pu voir avant). Ici, on va voir une autre manière (amusante?) de faire des économies d'énergie en chimie, on va utiliser un micro-onde.

Les ondes produites dans les fours à micro-ondes sont de fréquences 2450 MHz, qui permet d'agiter thermiquement au sein de tout le matériau contrairement à la conduction thermique. Cela permet une activation thermique de façon très rapide.

expérience: synthèse avec un micro-onde: synthèse d'un ester de poire.

Conclusion

En conclusion, on a vu et illustré pas mal de principes de la chimie durable (matière première renouvelables, ne pas trop utiliser de substances toxiques, ne pas gaspiller) dans l'espoir d'éveiller l'esprit critique des élèves par rapport aux choix des protocoles et aussi par rapport à ce qui se dit dans les media et la vie courante.

La chimie durable est un sujet vaste, on aurait pu également parler d'autres solvants alternatifs comme les liquides ioniques (se renseigner) ou des problèmes de recyclages, comme la cémentation en chimie RedOx ou etc...

On aurait également pu parler du problème du stockage de l'énergie etc...

AGIR

Introduction

Cette leçon se met facilement en rapport avec la **compétence 1**: *Agir en fonctionnaire de l'État et de façon éthique et responsable*, notamment au travers de la **connaissance 3**, *connaître des actions dans le cadre du développement durable (analyse des risques...)*: par exemple, le recours aux biocarburants et le risque de concurrence avec l'alimentation.

Séance de TP

Cette leçon permet également d'illustrer l'**attitude 13** (*prendre en compte la dimension civique de l'enseignement*), notamment en insistant sur le fait que le développement durable est un des enjeux actuels de la République française (et du monde entier plus ou moins), et qu'il consiste en l'un des défis du XXIème siècle. On peut aussi susciter l'esprit civique des élèves en instaurant efficacement les règles de sécurité (sécurité pour soi et pour les autres). Par exemple, au travers d'une séance de TP sur la synthèse d'un ester. Avant la séance, parler des risques, de la nécessité de mettre une blouze, des gants, des lunettes, d'être sous la hotte. Pendant le TP, on fera une synthèse dite "traditionnelle" d'un ester de poire (avec montage à reflux, etc...) et la synthèse au micro-onde. Je demanderais un compte-rendu de TP, où il sera notamment demandé de comparer les deux protocoles expérimentaux afin d'éveiller l'esprit critique des élèves. La fin de séance de ce TP sera l'occasion de parler du traitement des déchets. De plus, je susciterais l'esprit civique des élèves en disant que les produits ménagers sont également des produits chimiques, et qu'il faut être prudent dans leurs utilisations, notamment dans la manière de les jeter en rapport avec le développement durable.

Ce discours sur le traitement des déchets sera une introduction d'une visite d'un centre de recyclage qui permettra de répondre à la question que peuvent se poser les élèves sur l'avenir des bidons de tri.

Visite d'un centre de tri

Note: EPLE=Établissement public local d'enseignement.

Aux travers des **connaissances 6 & 7**, (*organisation administrative et budgétaires des EPLE et projet d'établissement*), sera organisé une visite du partenaire collectant les bidons de tri du laboratoire de chimie, *i.e.* une visite d'un centre de recyclage. Un dossier sera monté, prenant en compte le fonctionnement budgétaire de la visite (location d'un bus etc...), avec l'appui du conseil d'administration, tout en essayant de s'inclure dans le projet d'établissement.

En amont de la visite, la séance de TP aura permis d'introduire la notion de tri en chimie et de recyclage. Ceci permet de mettre en oeuvre la **capacité 11**, (*instaurer un climat relationnel favorable aux apprentissages*).

Au cours de la visite, une coordination avec le guide permettra de réinvestir les notions vues en cours. Les élèves devront répondre à un QCM qui sera corrigé en classe. Ceci permet également d'illustrer la **capacité 10**, (*coopérer avec les partenaires de l'établissement*).

En aval, je demanderai aux élèves de faire un exposé en binôme ou trinôme avec création de poster ou ppt, sur le sujet du développement durable et notamment du recyclage. Je coopérerai également avec le documentaliste pour permettre aux élèves d'organiser leurs recherches documentaires. Je demanderai l'appui du professeur de français afin de structurer la présentation de l'exposé.

Conclusion

Cette leçon a permis d'illustrer diverses connaissances, capacités et attitudes de la compétence 1. Elle permet également d'illustrer d'autres compétences demandées à l'enseignant:

- 3: Maîtriser les disciplines et avoir une bonne culture générale
- 4: Concevoir et mettre en oeuvre son enseignement
- 5: Organiser le travail de la classe
- 8: Maîtriser les technologies de l'information et de la communication
- 9: Travailler en équipe et coopérer avec les parents et partenaires de l'école

et bien sûr, la 2, Maîtriser la langue française pour enseigner et communiquer