

LC 4 – CHIMIE DURABLE

16 janvier 2018

Guillaume Jung & Bastien Gili-Tos

"J'adore l'eau, dans 20/30 ans il n'y en aura plus"

JEAN-CLAUDE VAN DAMME

Niveau : Lycée

Commentaires du jury

Jusqu'en 2015, le titre était : *Chimie et développement durable* (Lycée)

Pas vraiment de retour du jury pour cette leçon. Néanmoins, les remarques récurrentes sont que cette leçon est assez ouverte et les choix faits se doivent de pouvoir être justifiés. Et un catalogue de la chimie durable n'est pas très apprécié, mais on a trouvé quand même difficile de ne pas faire quelque chose qui ressemblait à un catalogue...

Bibliographie

- ♣ *Chimie verte, chimie durable*, **Antoniotti** → Cela semblait une évidence
- ♣ *Physique-chimie Terminale S*, **Hachette (Dulaurans)**, → Programme 2012, pas mal de petites informations par-ci par-là sur la chimie durable/verte dans les activités documentaires.
- ♣ *Manipulations commentées de chimie organique*, **Drouin** → Synthèse de la chalcone (chap. VIII, manip. 90, p. 330)
- ♣ *Florilège de chimie pratique*, **Daumarie** → Synthèse de l'ester de poire au four à micro-ondes (chap. II.1, p. 13)
- ♣ *BUP 799*, → Fluides supercritiques
- ♣ *JFLM 2*, **JFLM** → Informations sur le fonctionnement d'un four à micro-ondes
- ♣ *Notice du kit polymère biodégradable*, **Jeulin** → Pour synthétiser le film polymère biodégradable

Prérequis

- Chimie organique (niveau lycée)
- Déplacement d'équilibre
- Cinétique (notion de catalyse)

Expériences

- ☞ Dégradation d'un polymère dans l'eau
- ☞ Synthèse de l'ester de poire au micro-onde (en préparation)
- ☞ Détermination du rendement de l'estérification par titrage de l'acide éthanoïque restant par la soude
- ☞ Synthèse sans solvant de la chalcone (en préparation) et CCM/Banc Kofler devant le jury si possible

Table des matières

1	Matières premières et produits finis	3
1.1	Biocarburants	3
1.2	Bioplastiques	3
2	Faire des économies...	4
2.1	... d'énergie	4
2.2	... d'atomes	5
3	Vers des solvants "verts"	5
3.1	Synthèse sans solvant	5
3.2	Fluides supercritiques	6
3.2.1	Traitement des déchets	6
3.2.2	Extraction de la caféine	6

Il y aura pas mal de transparents dans cette leçon. Nous ne savions pas si c'était une bonne idée ou non (*on attend le retour du jury en fin de leçon*) mais on trouvait cela intéressant, pour gagner du temps déjà, mais surtout au niveau des transitions afin de se raccrocher à l'élément central de la leçon : les 12 principes.

Introduction

La chimie durable s'inscrit dans le cadre du développement durable, qui regroupe à la fois le côté économique, environnemental et social du progrès. Une définition est : *Répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs.*

La chimie verte est l'utilisation de la chimie qui tend à limiter l'impact négatif de la chimie sur l'environnement et l'homme.

Pourquoi voit-on cela dès le lycée : c'est parce qu'il y a urgence ! Nous sommes de plus en plus nombreux sur Terre : nous consommons les ressources qui nous sont utiles à vitesse grand V, tout en polluant notre environnement. Nous devons donc nous adapter en changeant notre mode de vie, de consommation et notre mode de production, et ce au plus vite. Aujourd'hui, nous allons voir ce que nous pouvons faire du point de vue de la chimie verte.

La chimie verte est récente. En effet, c'est en 1998 que Paul Anastas et John Warner publient *Green chemistry theory and practice*, article dans lequel ils énoncent les 12 principes sur lesquels reposent la chimie verte. Nous avons fait le choix de ne pas les énoncer d'un coup afin d'éviter le côté barbant. Nous allons donc les découvrir au fur et à mesure de cette leçon et les classer selon 6 grandes catégories : risques, matières premières, solvants, énergie, déchets et produits finis.

Nous avons utilisé des transparents que nous superposons afin d'afficher les 12 principes découverts petit à petit. Ces transparents resteront en place tout au long de la leçon afin de créer le *noyau central* de la leçon.

P1 : Il est préférable d'éviter la formation de déchets plutôt que de les traiter ou de dépolluer une fois qu'ils sont formés.

P2 : Les méthodes de synthèse doivent être conçues de façon à maximiser l'incorporation de toutes les substances utilisées au cours du procédé dans le produit final.

P3 : Concevoir des synthèses chimiques faisant appel à des réactifs et conduisant à des produits les moins dangereux possibles pour l'humanité et pour l'environnement.

P4 : Concevoir des produits chimiques moins toxiques à propriétés égales (ou meilleures).

P5 : Limiter l'utilisation et la dangerosité des substances chimiques auxiliaires.

P6 : Minimiser la dépense énergétique.

P7 : Quand c'est techniquement et économiquement réalisable, il faut utiliser des matières premières renouvelables plutôt qu'épuisables.

P8 : Éviter d'utiliser des groupements temporaires tels que des groupements protecteurs, activateurs, auxiliaires chiraux ou autres.

P9 : Utiliser des catalyseurs sélectifs plutôt que des réactifs stœchiométriques.

P10 : Concevoir des produits chimiques qui se dégradent après utilisation.

P11 : Analyser en continu pour éviter la pollution inutile.

P12 : Limiter les risques d'accident.

Commençons par citer ceux sur lesquels on ne s'attardera pas beaucoup dans cette leçon : les principes liés à la catégorie des déchets (P1 et P8) ainsi que ceux liés aux risques (P3, P11 et P12).

L'objectif de cette leçon est ici de réutiliser les connaissances de chimie organique et de catalyse au niveau lycée pour critiquer et comparer des protocoles de synthèse du point de vue des aspects écologiques (la chimie verte).

1 Matières premières et produits finis

L'idée de cette partie est de traiter les deux catégories ci-dessus mentionnées.

Pour cela, nous avons plusieurs buts devant nous :

- Utiliser des matières premières renouvelables (biomasse)
- Ne pas utiliser de matière fossile (pétrole, houille)
- Former des produits non toxiques et si possible biodégradables.

1.1 Biocarburants

Le but serait ici de pouvoir synthétiser des carburants sans utiliser de pétrole. On peut classer les différents biocarburants en trois catégories :

Biocarburants de 1^{ère} génération

Biocarburant synthétisé à partir de produits alimentaires tels que de l'huile de colza de tournesol ou encore de soja. ⚠ Concurrence avec la nourriture.

Biocarburants de 2^{ème} génération

Biocarburant synthétisé à partir de parties non comestibles de plantes cultivées. ⚠ Concurrence avec la culture alimentaire au niveau des sols.

Biocarburants de 3^{ème} génération

Biocarburant synthétisé à partir d'algues et de CO_2 que l'on fait barboter. ⚠ Toujours en expérimentation.

Les biocarburants présentent l'avantage d'utiliser des matières renouvelables et le CO_2 rejeté effectue un cycle : il ne contribue donc pas à l'effet de serre.

1.2 Bioplastiques

On distingue deux grandes catégories de bioplastiques :

Bioplastiques biosourcés

Plastiques issus de matières végétales (maïs, colza, ricin).

Les avantages sont que ce sont des matières renouvelables et que le bilan carbone est réduit.

Les inconvénients sont que cela concurrence l'alimentation, et il faut faire attention à l'impact que la production pourrait avoir ainsi qu'à leur fin de vie si non dégradables.

Bioplastiques biodégradables

Un plastique est dit biodégradable s'il se dégrade d'au moins 90 % en 6 mois.

Ils peuvent être issus du pétrole, ou des biosourcés.



Dégradation d'un film plastique biodégradable dans l'eau

🔗 Jeulin

⌚ 5 minutes

En préparation, on fait la synthèse de ce film plastique biodégradable et en partie biosourcé. Pour cela il faut utiliser le kit JELIN, composé d'amidon de maïs (composé de 2 homopolymères issus du glucose : l'amylose à 20 % et non ramifié, et l'amylopectine à 80 % et ramifiée) ; de glycérol et de différents acides (dont j'ai oublié les noms en tapant le poly).

Principe :

Le chauffage et les acides permettent de désorganiser la structure de l'amidon et de favoriser la ramification. Le glycérol n'interagit pas chimiquement : il s'insère entre les chaînes de polymères pour diminuer les interactions entre elles et ainsi favorise le mouvement. C'est un plastifiant. On passe donc des grains de maïzena rigides à un plastique.

Devant le jury, on introduit un peu de ce film polymère (qui est très joli d'ailleurs : bien bleu) dans un bécher contenant de l'eau chaude. La dégradation se fait en quelques minutes. Il faut donc passer à la suite et revenir dessus afin de ne pas perdre de temps.

⬇ Retour sur le transparent afin d'afficher les principes que l'on vient de voir et d'annoncer la prochaine partie.

2 Faire des économies...

2.1 ... d'énergie

Faire des économies de tout type est toujours un bon point industriellement. Afin d'économiser l'énergie utilisée dans les synthèses, plusieurs choix s'offrent à nous :

- Chauffer moins et moins longtemps
- Travailler avec de basses pressions
- Catalyser les réactions

Ces trois items forment la **chimie douce**.



Synthèse de l'ester de poire au four à micro-ondes.

✍ Daumarie

⌚ 5 minutes

Faire la synthèse en direct ne serait pas très pratique voire impossible. En effet, le four à micro-ondes doit être placé sous hotte, déjà là ça pose un problème... On se contentera de titrer la solution obtenue en préparation afin de déterminer le rendement.

La réaction mise en jeu est :

Acide éthanoïque + 3-méthylbutan-1-ol donne éthanoate de 3-méthylbutyle et eau, en présence d'acide sulfurique.

Cette réaction n'étant pas quantitative, nous allons déplacer l'équilibre en évaporant l'eau formée à l'aide d'un four à micro-ondes. Le principe d'un four à micro-ondes est le suivant : on envoie des ondes électromagnétiques ($\nu = 2.5 \text{ GHz}$, $E = 10 \mu\text{eV}$, $\lambda = 12 \text{ cm}$) dans l'enceinte du four à micro-ondes grâce à des magnétrons. On crée ainsi un champ alternatif, selon lequel s'orientent les moments dipolaires des molécules polaires. Il y a donc agitation et friction et la température augmente alors par effet Joule.

Le four à micro-ondes permet donc de chauffer directement les molécules, contrairement à un chauffage classique qui va chauffer la verrerie puis la solution. Ainsi, le temps de réaction est très réduit et cela évite la formation de sous-produit (même si c'était ici de l'eau). De plus, mais cela dépasse le niveau lycée, le four à micro-ondes permet d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction.

Le protocole est décrit dans la référence. En revanche, ne suivez pas l'instruction sur le chauffage car sinon votre échantillon va tout simplement brûler en environ 20 secondes. En préparation, nous avons fait des chauffages de 30 secondes à 100 W que nous répétons plusieurs fois (8 fois et on a obtenu environ 80 % de rendement).

Pour le titrage, on veut déterminer la quantité d'acide acétique restante après estérification à l'aide d'un titrage par la soude. Il faut cependant faire attention car la soude ne va pas seulement réagir avec l'acide acétique : il y a de l'acide sulfurique dans l'erlenmeyer. En vue de la différence des pKa (1.9 et 4.76) la mesure du pH lors de ce titrage donne deux sauts. Le deuxième (celui qui nous intéresse) saute entre pH = 6 et 12, on utilise alors de la phénolphthaléine (zone de virage 8.2-10) afin de repérer l'équivalence.

En préparation, nous avons dosé la quantité d'acide sulfurique que nous avons introduit dans le bécher (et qui est toujours présente après estérification). La relation à l'équivalence donne :

$$n_F = V_{eq}C_{NaOH} - n_a \quad (1)$$

Avec n_F la quantité de matière d'acide acétique restante, C_{NaOH} la concentration molaire de la solution titrante de soude (nous l'avons préparée à 0.997 mol.L^{-1} ici pour avoir un volume équivalent de l'ordre de 10 mL) et n_a la quantité de matière d'acide sulfurique introduite au départ.

En direct, on obtient $V_{eq} = (\pm 0.2) \text{ mL}$ et on en déduit $n_F = (\pm 0.4) \text{ mmol}$.

Le rendement η est défini par :

$$\eta = 1 - \frac{n_F}{n_0} \quad (2)$$

Avec n_0 la quantité de matière initiale d'acide acétique introduite.

On trouve ici $\eta = (\pm 3) \%$

2.2 ... d'atomes

Intéressons-nous maintenant à la synthèse de l'ibuprofène : un analgésique et anti-inflammatoire en vente libre et très utilisé (environ 13 000 tonnes par an). Découvert en 1960 par la société *Boots*, qui a breveté une synthèse en 6 étapes. Mais en 1990, la société *BHC* met au point un procédé *vert* en 3 étapes seulement, catalysées et sans déchet.

△ La question que l'on se pose ici est : comment peut-on quantifier l'efficacité d'un procédé ? Pour cela, nous introduisons la notion d'économie d'atomes, ou encore l'utilité atomique.

Utilité atomique (UA)

$$UA = \frac{\sum_i a_i M_i(\text{produits})}{\sum_j b_j M_j(\text{réactifs})} \quad (3)$$

Avec a_i , b_j les coefficients stœchiométriques et M_i les masses molaires.

Le calcul de l'utilité atomique (UA) donne 40 % pour la synthèse imaginée par Boots, et 77.4 % pour la synthèse de BHC. Pour Boots, avec 13 000 tonnes d'ibuprofène produites par an, cela représente près de 20 000 tonnes de déchets ! Pour BHC, cela ne représente qu'environ 4 000 tonnes ! De plus, le seul sous-produit de la synthèse pas BHC est l'acide éthanoïque qui est très utilisé ! Si on sépare donc l'ibuprofène de l'acide éthanoïque, on arrive à une UA = 100 % !

Avantages d'un procédé vert :

- Produit moins de déchets (donc moins de retraitement, donc moins d'argent dépensé etc)
- Réduction des coûts

↓ Retour sur le transparent afin d'afficher les principes que l'on vient de voir et d'annoncer la prochaine partie.

3 Vers des solvants "verts"

En chimie organique, les solvants sont très couramment utilisés mais malheureusement ils sont généralement très volatils, cela entraîne donc des pertes ainsi que des risques supplémentaires d'incendie, d'irritations, de toxicité, etc...

L'idée de cette partie est alors d'utiliser des solvants non toxiques, non polluants et en utiliser le moins possible (l'idéal étant pas du tout, mais ce n'est pas toujours possible). La première idée qui nous vient à l'esprit est d'utiliser de l'eau mais cela n'est pas toujours possible car de nombreux produits réagissent avec l'eau, et les composés organiques n'y sont pas très solubles.

3.1 Synthèse sans solvant



Synthèse sans solvant de la chalcone

🔪 Drouin, Martinand-Lurin

⌚ 5 minutes

Les chalcones ont un rôle important en biologie grâce à leurs propriétés antibactériennes, fongicides, antitumorales et anti-inflammatoires. L'absence de solvant dans cette synthèse permet une réaction plus rapide, plus sélective et un meilleur rendement. Le protocole est décrit dans Drouin.

La réaction mise en jeu est :

4-méthylacétophénone + 4-méthoxybenzaldéhyde donne du (E)-3-(4-méthoxyphényl)-1-(4-méthylphényl)-prop-2-ène-1-one et de l'eau en présence de soude [ET OUI J'AI GALERE A L'ECRIRE!! Mais Bastien a dû galéré à le trouver ce foutu nom!] sinon on l'appelle aussi Chalcone...

Afin de vérifier le produit obtenu, on mesure la température de fusion au banc Kofler. On s'attend à trouver $T_f \simeq 98^\circ\text{C}$. Ici, on mesure $T_{f,exp} = (\quad \pm 2)^\circ\text{C}$

3.2 Fluides supercritiques

Cette partie, bien qu'intéressante, sert de paragraphe tampon. Nous n'aurons très certainement pas le temps d'en discuter durant la leçon...

Un fluide est dit supercritique lorsqu'il est placé dans des conditions de pression et de température au-delà de son point critique. Pour l'eau : ($P = 221$ bar, $T = 374$ C). Pour le CO_2 : ($P = 74$ bar, $T = 31$ C).

Ces fluides ont la particularité d'avoir une viscosité proche de celle d'un gaz mais une densité proche de celle d'un liquide donc une grande diffusivité.

3.2.1 Traitement des déchets

Avec l'eau supercritique, O_2 et les composés organiques sont solubilisés. Les réactions d'oxydation sont favorisées (deviennent rapides et quasi-totales) augmentant ainsi la production de CO_2 .

L'eau, une fois ramenée à l'état liquide présente des hétéroatomes qui pourront être traités en phase aqueuses par la suite.

L'avantage de l'utilisation de tels fluides est que cela ne produit pas d'oxydes d'azote ni d'oxydes de soufre qui sont des composés toxiques, polluants et qui contribuent à l'effet de serre.

3.2.2 Extraction de la caféine

Au début des années 1970 est apparu le café décaféiné (vous m'expliquerez la logique là...). La caféine était extraite par l'hexane ou le dichlorométhane, laissant des résidus toxiques. Aujourd'hui, on utilise le CO_2 supercritique. Dans cet état, il extrait sélectivement la caféine. Une fois l'extraction réalisée, on diminue la pression afin de transformer le fluide en gaz.

L'avantage de cette manipulation est qu'on valorise le CO_2 alors qu'on se bat généralement contre lui.

Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons étudié et illustré certains principes de la chimie durable. Bien sûr, tous les principes ne sont pas sans liens les uns aux autres mais sont au contraire interconnectés, si bien qu'il faut souvent faire des compromis entre différents aspects de la chimie durable. Mais le but (à retenir!) est de faire des économies sur les ressources utilisées, sur l'énergie utilisée ainsi que sur la minimisation de la pollution.

Evidemment, nous n'avons pas pu tout traiter dans cette leçon. On aurait pu parler par exemple d'agrosolvants (solvants d'origines végétales) et de chimie douce bio-inspirée.

Remarques et questions