

Chimie verte

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 25 juin 2020

Merci à Bénédicte Grebille et Martin Vérot pour leur précieuse aide.

Mots-clés : chimie verte, facteur E, économie d'atomes, synthèse de l'ibuprofène.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Chimie organique (réaction de Wittig, acylation de Friedel-Crafts) [L2-L3]
- Pratique de la synthèse organique (traitements et purification d'un produit, solvants) [L1-L3]
- Catalyses homogène et hétérogène [L3]
- Chimie industrielle (introduction) [L3]

Bibliographie :

- Augé, *Chimie verte - Concepts et applications* [Niveau : **]
- Les douze principes de la chimie verte, UNESCO [Niveau : *]
- Malacria, *Techniques de l'ingénieur K1200 v1* [Niveau : **]
- "Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène", CultureSciences Chimie [Niveau : *]
- Ibuprofène, Société chimique de France [Niveau : *]

Plan proposé

I - Les concepts de la chimie verte	1
A/ Les douze principes	1
B/ Les indicateurs de chimie verte	3
C/ Les outils de la chimie verte	4
II - Etude d'une synthèse industrielle : la synthèse de l'ibuprofène	5
A/ Le procédé Boots	5
B/ Le procédé BHC	6

Introduction pédagogique

Ce cours s'inscrit dans une séquence sur la chimie industrielle. Il permet de redéfinir dans un même cours des concepts de chimie verte que les élèves ont pu voir au cours de leurs études et d'étudier un cas concret en comparant deux procédés.

Difficultés :

- déconstruire les idées reçues sur l'industrie chimie en termes de développement durable ;
- adopter un regard critique sur une synthèse, même si elle semble plus verte que le procédé historique.

Exemples de TD : analyse d'articles pour comparer différents procédés aboutissant à la même molécule.

Exemples de TP :

- synthèse multicomposante (Biginelli) ;
- réaction sans solvant (synthèse d'une chalcone, réaction de Bayer-Villiger) ;
- synthèse activée par les micro-ondes (estérification, réaction de Cannizzaro).

Introduction

Le développement durable est un enjeu majeur du XXI^{me} siècle, dans la vie quotidienne mais aussi en chimie. Il est fondamental de développer des procédés plus sûrs et moins polluants pour éviter certaines catastrophes (boues rouges en Méditerranée, incendie de l'usine Lubrizol à Rouen en 2019, ...).

Définition – Chimie verte : (*définition énoncée par Anastas en 1991*) prévention de la pollution en concevant les produits et les procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer à la source l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

Ce concept s'appuie sur douze principes que nous allons énoncer dans ce cours et que nous illustrerons par la même occasion.

Objectifs – Déterminer quels principes de la chimie verte une synthèse industrielle respecte.
Comparer deux procédés industriels en termes de chimie verte.

I - Les concepts de la chimie verte

A/ Les douze principes

En 1998, Anastas et Warner proposent douze principes de la chimie verte, afin de donner des lignes directrices pour les chimistes et faire en sorte de réduire les risques et la pollution. Plus une synthèse respecte de principes, plus elle pourra être considérée comme verte.

Enoncé des douze principes

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

| **Exemples** – Consulter le *Tech Ingé* (pp. 3-7).

B/ Les indicateurs de chimie verte

Définition – Facteur E ou facteur environnemental de Sheldon : indicateur de la proportion de déchets produits par le procédé par rapport au produit d'intérêt :

$$E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse du produit}} \quad (1)$$

On considère comme déchets tout ce qui n'est pas recyclé ou utilisé pour une autre synthèse. Ainsi, en chimie organique, les solvants de traitement, les supports de chromatographie d'adsorption, ... doivent être comptés dans les déchets.

Secteur	Production (tonnes)	Facteur E
Raffinage	10^6 - 10^8	environ 0,1
Chimie de spécialités	10^4 - 10^6	< 1-5
Chimie fine	10^2 - 10^4	5-50
Produits pharmaceutiques	10 - 10^3	25-100

Tableau 1 – Valeur du facteur E pour différents secteurs industriels de la chimie (Source : Augé (p. 5)).

L'eau n'est pas prise en compte dans ces valeurs.

On remarque que le facteur E est d'autant plus important que les produits chimiques synthétisés sont complexes. Ainsi, une industrie que l'on aurait pu penser très polluante, à savoir la raffinerie, génère assez peu de déchets relativement à la chimie pharmaceutique qui a une image plus propre.

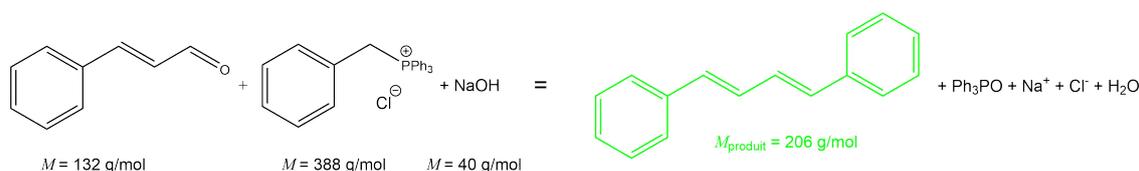
On pourra également rencontrer le **quotient environnemental** Q qui attribue à une molécule un indice entre 1 et 1 000 fonction de sa toxicité. On pourra ainsi relativiser le facteur E en considérant le facteur $Q \times E$: ce n'est pas si grave de relâcher des sous-produits peu dangereux comme l'eau. Ça l'est beaucoup plus si les sous-produits sont très toxiques mais en quantités moindres. Néanmoins, les valeurs de Q sont très subjectives et non tabulées, c'est pourquoi on le rencontre beaucoup moins que le facteur E.

Définition – Economie d'atomes : indicateur quantifiant le nombre d'atomes présents dans les réactifs et se retrouvant dans le produit d'intérêt. Les autres sont considérés comme "perdus" :

$$AE = \frac{\nu_{\text{produit}} M_{\text{produit}}}{\sum_{\text{réactifs}} \nu_i M_i} \quad (2)$$

Plus l'économie d'atomes sera proche de 1, plus on pourra considérer que la synthèse est verte. On va ainsi chercher à éviter les réactions de substitution et d'élimination dont le groupe partant est trop lourd.

| Exemple – Réaction de Wittig



On peut calculer l'économie d'atomes pour cette réaction :

$$AE = \frac{206}{132 + 388 + 40} = 0,37 \quad (3)$$

Cette synthèse a une mauvaise économie d'atomes, malgré le fait que les réactifs et sous-produits utilisés ne soient pas très dangereux et que la synthèse soit faite dans l'eau. Cela est dû au fait que l'on élimine des atomes assez lourd (P, Na et Cl) dans les sous-produits.

C/ Les outils de la chimie verte

Pour concevoir une synthèse verte, il faut réfléchir au cycle de vie du produit, des matières premières jusqu'à sa fin de vie.



Figure 1 – Analyse du cycle de vie d'un produit (Source : Augé (p. 21)).

Si la chimie intervient sur chacune des étapes du cycle de vie, on se focalise dans ce cours sur l'étape de fabrication, la synthèse en elle-même.

Pour réaliser une synthèse verte, on peut utiliser différents leviers dont voici une liste non exhaustive :

- utilisation d'un solvant "vert" : eau, fluide supercritique, solvant biosourcé, liquides ioniques et à eutectique profond, solvants fluorés, ...
- utilisation de méthodes "alternative" : travailler sans solvant, utiliser des sources d'activation peu coûteuses (micro-ondes, ultrasons, photochimie), ...
- privilégier les étapes catalysées ;

- éviter les étapes de traitement et de purification utilisant beaucoup de solvant (extractions liquide-liquide, colonne de chromatographie, ...).

II - Etude d'une synthèse industrielle : la synthèse de l'ibuprofène

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire non stéroïdien, dont la production atteint 15 000 t/an.

A/ Le procédé Boots

La première synthèse industrielle de l'ibuprofène fut mise au point dans les années 1960 par les laboratoires Boots.

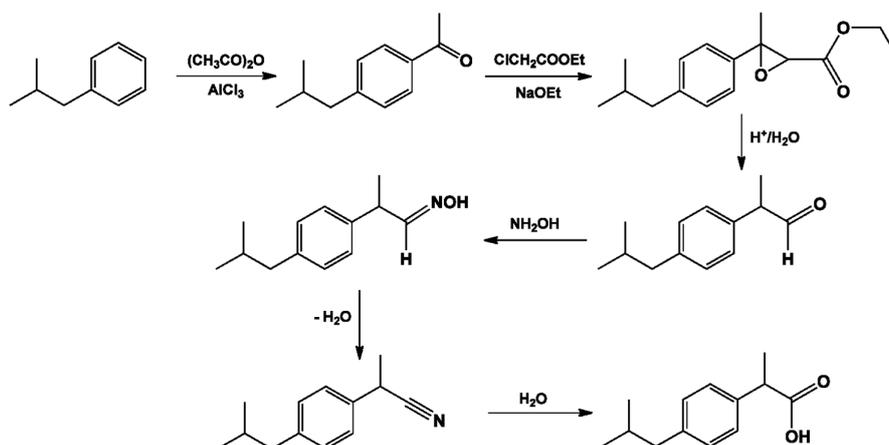


Figure 2 – Etapes de synthèse du procédé Boots (Source : Société chimique de France).

On note six étapes dans la synthèse pour lesquelles on peut calculer l'économie d'atomes. Pour cela, on note les masses molaires des réactifs pour chaque étape, en considérant des stœchiométries égales à 1 :

1. $M = 368 \text{ g/mol}$;
2. $M = 190 \text{ g/mol}$;
3. $M = 19 \text{ g/mol}$;
4. $M = 33 \text{ g/mol}$;
5. $M = 0$;
6. $M = 36 \text{ g/mol}$.

On en déduit la valeur de l'économie d'atomes : $AE = 0,32$. On en déduit que pour 1 tonne d'ibuprofène synthétisé, on forme au moins 2 tonnes de déchets que sont les sous-produits. A cela, il faut ajouter les solvants qui ne sont pas précisés, les étapes de traitement et de purification, ...

B/ Le procédé BHC

Dans les années 1990, la synthèse industrielle de l'ibuprofène a été repensée. Le nouveau procédé présente moins d'étapes et toutes sont catalysées. On peut ainsi considérer que le catalyseur est recyclé pour un grand nombre d'étape et n'intervient pas dans le calcul de l'économie d'atomes.

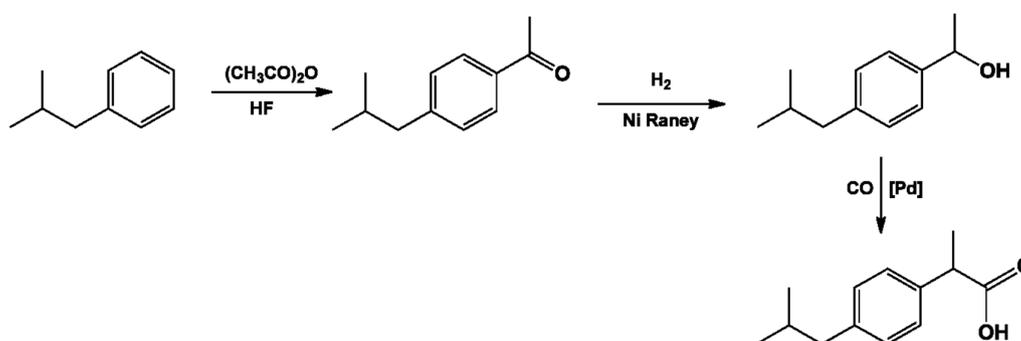


Figure 3 – Etapes de synthèse du procédé BHC (Source : Société chimique de France).

La première étape est également une acylation de Friedel-Crafts, mais le catalyseur utilisé est moins lourd que celui du procédé Boots. Si le second intervient dans le calcul car introduit en proportions stœchiométriques, ce n'est pas le cas du second, introduit en proportions stœchiométriques. De plus, l'acide acétique produit au cours de cette étape peut être purifié et devenir également un produit d'intérêt : il est courant que les usines de production d'ibuprofène soient couplées à des usines de production d'acide acétique.

Les masses molaires des réactifs à considérer sont donc :

1. $M = 236 \text{ g/mol}$;
2. $M = 2 \text{ g/mol}$;
3. $M = 28 \text{ g/mol}$.

Alors, l'économie d'atomes de ce nouveau procédé vaut $AE = 0,77$.

Puisque ce procédé implique deux fois moins d'étapes de synthèse, on peut supposer qu'elle implique deux fois moins d'étapes de traitements et de purification.

On peut faire le bilan des principes respectés par ce nouveau procédé, en comparaison avec l'ancien (tableau 2).

Dans l'ensemble, le procédé BHC est bien plus vert que le procédé Boots.

Les deux principes non respectés par cette synthèse sont dus au fait que la synthèse utilise une étape de catalyse hétérogène, pour laquelle il est probable que les pressions utilisées sont très grandes par rapport à la pression atmosphérique. En outre, les gaz H2 et CO sont assez dangereux s'ils sont libérés à la suite d'un accident dans l'usine de production. Il faut donc que les nouvelles usines soient bien protégées pour éviter tout risque.

n °	Enoncé	Respecté ?
1	Prévention	oui
2	Economie d'atomes	oui
3	Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses	-
4	Conception de produits chimiques plus sûrs	-
5	Solvants et auxiliaires moins polluants	nd
6	Recherche du rendement énergétique	non
7	Utilisation de ressources renouvelables	-
8	Réduction du nombre de dérivés	oui
9	Catalyse	oui
10	Conception de produits en vue de leur dégradation	nd
11	Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution	nd
12	Une chimie fondamentalement plus fiable	non

Tableau 2 – Considération des principes de la chimie verte respectés par le procédé BHC par rapport au procédé Boots.

- : pas de changement notable ou risques semblables ; nd : non déterminé.

Conclusion

Mettre au point des synthèses vertes devient indispensable aujourd'hui si l'on souhaite mettre en œuvre un nouveau procédé. Pour cela, on peut utiliser les indicateurs et les outils de la chimie verte.

Ainsi, dans la suite du cursus universitaire et après, il pourra être demandé un esprit critique sur les synthèses organiques rencontrées et des pistes de réflexion pour les rendre plus vertes.