# LP03 – Chimie durable (Lycée)

 $28~\mathrm{juin}~2020$ 

Laura Guislain & Pascal Wang

# Niveau: TermS

# **Bibliographie**

△ Hachette termS	>
▲ Belin TermS	>
🗷 Nathan TermS	>

# **Prérequis**

# ➤ Cinétique et catalyse

- > Procédés de synthèse organique, estérification
- ➤ Solvants

# **Expériences**

- 🛎 Ester de poire au micro onde
- 🛎 Synthèse d'une chalcone sans solvant

# Table des matières

	loix des produits chimiques utilises
	Réactifs renouvelables
	Solvants
2	noix des procédés
	Chimie douce
	Maximiser le rendement en économisant l'énergie
	Economie d'atome
	estion des déchets
	Recyclage, dégradation
	$\mathrm{CO}_2$ supercritique

# **Biblio**

- Manuels de TS: Microméga, Sirius, Hachette (Dulaurans-Durupthy).
- Manip: kit Jeulin, JFLM 2, Daumarie, Drouin
- BUP 829 (déc. 2000) p.2023 : traitement de résidus de réaction
- Chimie verte Chimie durable, Antoniotti
- Quelles sont les ressources de la chimie verte?, Sarrade, EDP Sciences, 2008 (Très bien renseigné sur le CO2 supercritique. Des exemples intéressants
- L'extraction par fluides supercritiques, Mathis, BUP 799.
- Chimie Verte, concepts et applications, Augé et Scherrmann, edp sciences. Un peu trop technique.
- https://pedagogie.ac-orleans-tours.fr/fileadmin/user\_upload/physique/lycee/terminale/EEI/10-Orleans\_ TS\_AGIR\_Chimie\_durable.pdf
- Culture-sciences ibuprofène

# **Préparation**

Préparation : lancer les manips, transparents des différents principes à superposer à chaque changement de partie, illustrer les applications avec des images sur le diapo, bétonner les questions (surtout sur les manips). estimer l'énergie utilisée par le microonde vs chauffage traditionnel au chauffe ballon??

Plan : on peut montrer une vidéo de recristallisation pour la chalcone, pour donner un aspect expérimental

Manip:

Questions : mécanisme de la condensation aldolique (aldolisation+crotonisation), ester de poire, nomenclature, polymères : sac plastique, pulls polaires

### **Placement**

Terminale S, début de la section AGIR, début du dernier trimestre. Activités possibles : comparer de manière critique deux méthodes de synthèse d'ester de poire. Sorties possibles : centrale de tri de déchets.

# Introduction

Vers la chimie durable La chimie est la science qui étudie la structure, les propriétés et les transformations de la matière. La révolution industrielle du XIX siècle a vu apparaître la chimie industrielle dont l'objectif est de fournir à l'humanité des matériaux et substances à partir de matières premières prélevées dans la nature. À la suite de prises de conscience écologiques depuis la fin du XX siècle, un nouveau modèle de développement a été pensé sur le long terme : la chimie durable.

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 du développement durable est :

Répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs

Principes de la chimie verte Qu'est-ce-que cela veut dire pour un chimiste? La chimie verte est donc l'utilisation de la chimie qui tend à limiter l'impact négatif de la chimie sur l'environnement et l'Homme. 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 allons donc les découvrir au fur et à mesure de cette leçon et les classer selon 6 axes : risques, matières premières, solvants, énergie, déchets et produits finis.

Ne pas les énoncer d'un coup afin d'éviter le côté barbant. Utiliser 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.

- 1. Il est préférable d'éviter la formation de déchets plutôt que de les traiter ou de dépolluer une fois qu'ils sont formés.
- 2. 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.
- 3. 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.
- 4. Concevoir des produits chimiques moins toxiques à propriétés égales (ou meilleures).
- 5. Limiter l'utilisation et la dangerosité des substances chimiques auxiliaires.
- 6. Minimiser la dépense énergétique.
- 7. Quand c'est techniquement et économiquement réalisable, il faut utiliser des matières premières renouvelables plutôt qu'épuisables.
- 8. Eviter d'utiliser des groupements temporaires tels que des groupements protecteurs, activateurs, auxiliaires chiraux ou autres.
- 9. Utiliser des catalyseurs sélectifs plutôt que des réactifs stœchiométriques.
- 10. Concevoir des produits chimiques qui se dégradent après utilisation.
- 11. Analyser en continu pour éviter la pollution inutile.
- 12. Limiter les risques d'accident.

Principes non abrodés dans la leçon Commençons par citer ceux sur lesquels on ne s'attardera pas beaucoup dans cette leçon ceux liés aux risques (P12).

**Objectif** Pourquoi voit-on cela dès le lycée : c'est parce que c'est sujet de plus en plus pressant et que c'est l'occasion de réinvestir 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).

**Problématique** Quelles sont les alternatives proposées par la chimie verte? Comment analyser un protocole et voir des pistes d'amélioration du point de vue de la chimie verte. Découvrir beaucoup d'avancées, avec implications socio-économiques, écologiques.

# 1 Choix des produits chimiques utilisés

### **Objectifs**

- 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 Réactifs renouvelables

Matières premières en chimie Il y a trois types de matières premières en chimie : houille (charbon), pétrole et biomasse. Afin de préserver les ressources fossiles (houille et pétrole) qui prennent des temps géologiques pour se former, on préfère s'orienter vers l'utilisation de la biomasse, ressource renouvelable. La houille est une roche carbonée sédimentaire provenant de la carbonisation d'organismes végétaux et pouvant servir de combustible fossile. L'appellation courante de charbon désigne généralement la houille.

**Biocarburants** En particulier, la synthèse de carburant avec une utilisation moindre de matière fossile est un enjeu majeur du XXIème siècle. **ODG:** 50 millions de mètres cubes en France en 2017. La synthèse de biocarburants est une solution répondant à cet enjeu économique et environnemental. Il en existe trois types ou générations :

- Biocarburants de 1ère génération : synthétisé à partir de produits alimentaires. Exemple : le biodiesel (huiles de colza, tournesol, soja) incorporé à 7% en volume au diesel et l'éthanol d'origine biologique incorporé à 10% à l'essence (SP95-E10). Problème : concurrence avec les cultures vivrières.
- Biocarburants de 2ème génération : synthétisé à partir de parties non comestibles de plantes cultivées (bois, les feuilles et les tiges des plantes ou celles issues de déchets), destinés à ne pas entrer en concurrence avec les cultures vivrières par l'utilisation de résidus agricoles et forestiers, ou de cultures dédiées de plantes à croissance rapide. Problème : mobilisations des sols, estimée à 3% de la surface agricole française globale de céréales et de plantes sucrières..
- Biocarburants de 3ème génération : synthétisé à partir d'algues et de CO2 que l'on fait barboter. Toujours en expérimentation. Cette génération permettrait de limiter les problématiques d'usage des sols et de concurrence avec les débouchés alimentaires.

Les biocarburants présentent l'avantage d'utiliser des matières renouvelables et le carbone rejeté dans l'atmosphère lors de l'utilisation du carburant est une restitution du CO2 fixé lors de la croissance de la plante cf. diapo.. Un tel carburant ne participe donc pas à l'augmentation de l'effet de serre.

net |

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

#### 1.2 Solvants

Intérêt de réduire l'utilisation des solvants Dans une réaction chimique, le solvant sert à stabiliser des réactifs ou les faire se rencontrer pour qu'elles réagissent. Mais il en faut souvent de grandes quantités par rapport à celles effectivement en jeu pour la transformation chimique réalisée. Les solvants représentent 56% des déchets de l'industrie pharmaceutique.

Objectifs de la chimie verte 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.

Chalcone Les chalcones ont un rôle important en biologie grâce à leurs propriétés antibactériennes, fongicides, antitumorales et anti-inflammatoires. On peut la synthétiser avec : 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. C'est une aldolisation crotonisation donc une condensation aldolique aka réaction de Claisen-Schmidt.. Ecrire la réaction au tableau, avec des couleurs sur les liaisons, cf. diapo

2 CHOIX DES PROCÉDÉS LP03 – CHIMIE DURABLE (LYCÉE)

#### Synthèse sans solvant de la chalcone

△ Drouin, Martinand-Lurin, Wiki pour le mécanisme de l'aldolisation-crotonisation.

Préparation Dans un mortier en porcelaine, placer 680 mg (0,60 mL, 5,0 mmol) de 4-méthoxybenzaldéhyde, 670 mg (0,65 mL, 5,0 mmol) de 4-méthylacétophénone et 200 mg (5,0 mmol) de NaOH solide on peut augmenter les quantités. La catalyse est basique avec NaOH, qui permet de déprotoner la cétone pour former un énolate, qui va attaquer l'aldéhyde pour former une liaison C-C. Ensuite, la crotonisation est aussi favorisée en milieu basique. Broyer le mélange pendant environ 5-10 min d jusqu'à ce que le mélange se solidifie et se morcelle en petits fragments. Ajouter 10 mL d'eau distillée et mélanger le tout intimement en délogeant le solide se trouvant sur les parois du mortier à l'aide du pilon ou d'une spatule. Réaliser très soigneusement la filtration décrite ci-dessous afin d'obtenir la solution à titrer. Préparer un second mortier pour la leçon qui servira à faire la filtration en direct. Au choix, broyer également en direct ou non. Le mélange doit rapidement devenir jaune et pâteux. Ne pas s'arrêter trop tôt sinon on obtient une substance pâteuse.

Efficacité accrue sans solvant La synthèse de chacones 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.

**Présentation** Décrire ce qu'on a fait en préparation. En live, on peut broyer un peu, puis dire qu'on a filtré et recristallisé en préparation et on va contrôler la pureté.. L'absence de solvant dans cette synthèse permet une réaction plus rapide, plus sélective et un meilleur rendement.

Recristallisation Si on est la aaaarge en temps on peut commenter l'étape de recristallisation (avec les commentaires et la vidéo de la LC 01.

Température de fusion au banc Kofler On contrôle la pureté. On s'attend à trouver 98°C.

Conclusion sur la chimie verte On utilise quand même des solvants pour le post-traitement : eau pour le lavage, éthanol pour la recristallisation, essorage et un séchage à l'étuve que l'on ne présente. Mais c'est pas grand chose. **ODG:** de l'éthanol utilisé pour la recri : 6mL/g)

Complément : le Me-THF En chimie organique, on utilise par souvent le tétrahydrofurane (THF) pour la synthèse des organognésiens par exemple. C'est un solvant inflammables et irritant. C'est aussi un petrosolvant car il est obtenu à partir des composés du pétrole. Dans le cadre de la chimie durable, un autre solvant de même nature (chimique) existe désormais : le 2-méthyl-tetrahydrofurane (noté Me-THF). Il est aussi inflammable mais n'irrite pas les voies respiratoires et est obtenu à partir de la canne à sucre ce qui fait de lui un agrosolvant. De plus, il présente de meilleures capacités d'extraction (donc on utilise moins de volume) que le THF pour des composés polaires, son isolement est plus facile et son recyclage aussi. Il améliore aussi les rendements de réaction.

Après avoir choisi les réactifs, il faut choisir le procédé de synthèse.

# 2 Choix des procédés

# 2.1 Chimie douce

Chimie douce Pour que les réactions chimiques se déroulent à des vitesse appréciables, il faut souvent chauffer le milieu ou le maintenir sous pression ODG: 9.2 % de l'énergie totale consommée en France est due aux procédés chimiques (cf. réf). Afin d'économiser l'énergie utilisée dans les synthèses, on veut travailler un maximum dans à température et pression ambiante (300 K, 1 bar) et utiliser des catalyseurs : c'est la chimie douce. Le problème, c'est que ce n'est pas toujours faisable, le produit thermodynamique nécessitant parfois des hautes températures, sinon nous obtiendrions le produit cinétique. L'une des solutions est alors d'utiliser la catalyse : permet de réaliser des réactions difficiles d'accès dans des conditions bien plus favorables.

# 2.2 Maximiser le rendement en économisant l'énergie

Ester de poire 🗷 Daumarie, JFLM 2. Les esters volatils sont souvent utilisés comme additifs alimentaires pour leur odeur fruitée. On veut préparer un ester dont la saveur et l'odeur sont ceux de la poire. Cet ester est l'éthanoate

de 3-méthylbutyle.

Déplacement d'équilibre C'est plutôt hors-programme Nous réalisons une catalyse acide et nous chauffons afin d'augmenter la vitesse de réaction. Mais cette réaction atteint un rendement maximal de 67%. Regardons les propriétés des espèces mis en jeu pour voir comment l'améliorer :

Espèce	Téb (°C)	$M \left( \text{gmol}^{-1} \right)$	$\mu(D)$	$d(20^{\circ}C)$
Acide éthanoique	117, 0	60, 0	1, 4	1,049
3-méthylbutan-1-ol	130, 0	88, 2	_	0,815
Éthanoate de 3-méthylbutyle	142, 0	130, 2	_	0,876
Eau	100, 0	18,0	1,86	1,00

L'eau a la température d'ébullition la plus basse. Chauffer plus que pour simplement augmenter la vitesse de réaction permet donc de la vaporiser et l'évacuer du milieu réactionnel. *Il ne faut pas trop chauffer pour garder les réactifs et le produit recherché*. Ainsi, en retirant l'eau formée, l'équilibre de la réaction d'estérification est déplacé vers la formation de l'ester. Le rendement maximal n'est plus limité à 63%.

Chauffage au micro-ondes L'eau et l'acide éthanoïque possèdent un moment dipolaire non nul. Il est alors possible de chauffer le milieu réactionnel par micro-ondes. Le principe du chauffage est simple : les micro-ondes produites sont un champ électromagnétique, selon lequel s'orientent les dipôles de molécules polaires. Les frictions intermoléculaires qui en résultent sont à l'origine du chauffage.

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

△ JFLM 2 (Daumarie). Modification: pour ne pas que le composé brûle, effectuer environ 8 chauffages de 30 secondes à 100 W. On introduit le catalyseur acide sulfurique à la pipette de 1mL pour le dosage en retour. Ouvrir le four et vérifier à l'odeur caractéristique de l'ester formé que la réaction est bien terminée (sinon, une odeur désagréable d'acide éthanoïque persiste). On aurait pu utiliser de l'APTS, plus couteux mais plus dangereux. Contrairement à l'acide sulfurique il ne présente pas de caractère oxydant et peut avantageusement le remplacer lorsque la solubilité en phase organique est recherchée. De plus, sa base conjuguée l'anion tosylate (TsO-) n'est pas nucléophile ce qui limite les réactions secondaires.

Intérêt du chauffage au micro-ondes À plus haute température, les réactifs aussi sont retirés du milieu réactionnel, ce qui est contre-productif. Pour s'assurer que cela ne se produit pas, il faudrait pouvoir maintenir la température à une valeur inférieure ou égale à 117 C, ce qui n'est pas possible avec les fours domestiques. On suppose seulement que le temps de réaction est trop court pour atteindre une température trop élevée. **ODG:** énergie utilisée par le microonde vs chauffage traditionnel au chauffe ballon.

#### Rendement/avancement de la synthèse par dosage

△ JFLM 2, adapté du paragraphe 5.1.2.

**Préparation** On introduit le catalyseur acide sulfurique à la pipette de 1mL. On utilise la même pipette pour prélever 1mL et effectuer un dosage, pour connaître précisément la quantité de catalyseur et effectuer en live le dosage en retour.

Objectif Pour le titrage, on veut déterminer la quantité d'acide acétique restante après estérification à l'aide d'un titrage par la soude (dosage en retour). 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 phénolphtaléine (zone de virage 8.2-10, CMR mais utilisé en petite quantité) afin de repérer l'équivalence. En préparation, nous avions dosé la quantité d'acide sulfurique que nous avions introduit dans le bécher (et qui est toujours présente après estérification). La relation à l'équivalence donne :

$$n_F = V_{eq}C_{NaOH} - n_a$$

Avec  $n_F$  la quantité de matière d'acide acétique restante,  $C_{NaOH}$  la concentration molaire de la solution titrante de soude (préparée vers 1 mol/L 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  $V_{eq} = (\pm 0.2)$ mL et on en déduit  $n_F = (\pm 0.4)$ mmol.

Le rendement  $\eta$  est défini par  $\eta = 1 - n_F/n_0$  Avec n 0 la quantité de matière initiale d'acide acétique introduite. **Rendement** On attend 80% de rendement, c'est plus que le rendement classique de 67%?

Et si on pouvait changer d'étapes?

#### 2.3 Economie d'atome

△ Microméga, Culturesciences Ibuprofène

**Ibuprofène** L'ibuprofène (RS)-2-(4-(2-méthylpropyl)phényl) propanoïque) est un analgésique (anti-douleur) et anti-inflammatoire en vente libre et très utilisé (**ODG**: environ 13 000 tonnes par an) [formule topologique] L'ibuprofène fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'OMS. L'action analgésique et anti-inflammatoire de l'ibuprofène repose sur l'inhibition de la synthèse des médiateurs chimiques de la douleur et de l'inflammation. L'ibuprofène présente à ce jour une contre-indication chez l'enfant de moins de 15 ans : il ne doit pas être utilisé en cas de varicelle ou de suspicion de varicelle.

**Procédé Boots** La molécule a été découverte par la société Boots dans les années 1960, qui a breveté une synthèse en 6 étapes, qui a longtemps été la méthode de choix pour la production industrielle. Cette synthèse a permis de produire annuellement des milliers de tonnes d'ibuprofène mais elle s'est accompagnée de la formation d'une quantité encore plus importante de sous-produits non utilisés et non recyclés qu'il a fallu détruire ou retraiter La synthèse originale débute par l'acylation selon Friedel-Crafts de l'isobutylbenzène. La réaction avec le chloroacétate d'éthyle (réaction de Darzens) conduit à l' $\alpha$ ,  $\beta$ -époxyester qui est hydrolysé et décarboxylé en l'aldéhyde. La réaction de cet aldéhyde avec l'hydroxylamine conduit à l'oxime, qui est converti en nitrile, lequel est hydrolysé en l'acide désiré. La quantité de sous-produits formés est importante, liée en grande partie à la mise en œuvre de réactions stæchiométriques.

**Procédé BHC** Dans les années 1990, la société BHC à mis au point un procédé "vert", en 3 étapes seulement, catalysées et sans déchet. c'est à dire reposant sur les principes de la chimie verte : une chimie qui réduit la pollution à la source et qui est plus respectueuse de l'environnement. Après une réaction d'acylation analogue, mais catalysée par l'acide fluorhydrique (qui est recyclable), l'hydrogénation catalysée par le nickel de Raney (cf. Nickel) conduit à l'alcool qui est soumis à une réaction de carbonylation catalysée par le palladium.

Economie d'atomes L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique, sans tenir compte de la quantité de sous-produits formés. Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. Lors d'une synthèse chimique, chaque espèce est désormais classée en deux catégories

- les produits valorisés : ce sont les produits d'intérêt qui seront utilisés directement par la société ou bien qui seront réinvestis ultérieurement dans un autre procédé chimique;
- les produits non valorisables : ce sont les déchets de la réaction, c'est-à-dire toutes les espèces chimiques qui sont inutiles à l'issue du processus et qui ne peuvent être utilisées d'une autre manière, et seront donc jetées (ce sont des déchets)

On utilise comme indicateur de l'efficacité d'un procédé son utilisation atomique et l'économie d'atome (EA), 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-bilan.

$$EA = \frac{\sum_{i} a_{i} M_{i}(produits \ valoris\acute{e}es)}{\sum_{j} b_{j} M_{j}(r\acute{e}actifs)}$$

Avec  $a_i, b_i$  les coefficients stochiométriques et  $M_i$  les masses molaires. Des exemples de réactions à EA=1: hydrogénation, cycloaddition (Diels-Alder)

Application pour la comparaison des procédés Le calcul est sur diapo Le calcul de l'économie d'atomes (EA) 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!

Valorisation de l'acide éthanoique De plus, le seul sous-produit de la synthèse pas BHC est l'acide éthanoique qu'on peut valoriser. C'est en particulier un précurseur de l'acétate de vinyle  $CH_3COOCH = CH_2$  dont le polymère est utilisé pour fabriquer des peintures et des adhésifs. De plus, il a été utilisé dans cette leçon pour synthétiser un

ester de poire/banane, qui permet de réaliser de délicieux bonbons au goût on ne peut plus naturel.

Conclusion sur la comparaison des procédés La nouvelle voie de synthèse est beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle : le nombre d'étapes est réduit, la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé. Cependant, le procédé vert coûte certainement cher à cause des catalyseurs utilisés (Pd, Ni), et il faut utiliser de l'acide fluorhydrique (très toxique, complexe le calcium des os et les rend inactifs). Ce procédé vert produit moins de déchets, donc nécessite moins de retraitement. De plus, les coûts sont réduits, ce qui intéresse aussi les industries. Les procédés verts sont donc conçus pour être à la fois respectueux de l'environnement et économiquement viables.

Bonus : économie d'atomes dans la synthèse de l'asparatame On a réduit le nombre d'étapes et augmenté EA de la synthèse de l'aspartame en passant par la catalyse enzymatique.

Retour sur le transparent afin d'afficher les principes que l'on vient de voir et d'annoncer la prochaine partie. L'économie d'atomes ne fait que réduire les déchets, qu'il faut savoir gérer.

# 3 Gestion des déchets

# 3.1 Recyclage, dégradation

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. C'est un plastique avec des additifs pour qu'ils se dégradent plus vite. Un plastique est dit biodégradable (au sens des normes de l'UE) s'il se dégrade d'au moins 90% en 6 mois. Ils peuvent être issus du pétrole, ou des biosourcés.

Exemples : sac plastique en amidon.

Le PET Les bouteilles en matières plastiques destinées à contenir des boissons alimentaires sont fabriquées à partir de polytéréphtalate d'éthylène (PET) attention, c'est un polyester!. Ce matériau flexible et résistant ne casse pas comme le PVC qu'il a remplacé depuis les années 1990. Plus legère que le verre, une bouteille de contenance égale à 1,5 litre ne pèse que 30 grammes. La production mondiale de bouteilles en PET a dépassé en 2010 les 200 milliards d'unités. La France en produit environ 240 000 tonnes, dont la moitié est recyclée. Pour produire 1 kilogramme de matière plastique en PET, il faut environ 2 kilogrammes de pétrole brut. On comprend la nécessité de recycler ce matériau.

Cycle de vie d'une bouteille en PET Le cycle de vie d'une bouteille en PET va être le suivant ≠ Nathan p191.

- Tri sélectif, où l'on met la bouteille dans les fameuses poubelles jaunes;
- Collecte, les camions poubelle en prennent le contenu pour l'acheminement vers la prochaine étape;
- Centre de tri, on sépare les différents matériaux en fonction de leur nature (carton, aluminium, PET...) Les additifs colorés peuvent nuire aux propriétés de recyclage.
- Centre de régénération : c'est ici que la transformation se fait. On commence par laver les bouteilles, pour éliminer tout résidu de nourriture par exemple ; on broie ensuite les bouteilles pour en faire des copeaux. Comme le PET est thermoplastique, on peut le ramollir par chauffage et lui donner la forme de granules et copeaux, qui sont envoyés aux industriels.
- Industries : on peut alors former de nouveaux produits comme des pulls ou de nouvelles bouteilles, grâce à des moules qui peuvent leur donner une nouvelle vie! **ODG:** il faut 27 bouteilles de 1.5L pour faire un pull.

On peut également éviter les déchets et le stockage en créant des polymères biodégradables.

3 GESTION DES DÉCHETS LP03 - Chimie durable (Lycée)

### Polymère soluble dans l'eau

Vidéo: https://youtu.be/9Z1PHS-TWDA?t=5

Consitution du sac Le plastique est obtenu à partir de dérivées de roche calcaire. Plus précisément, le matériau est réalisé à base d'alcool polyvinylique (PVA), une utilisation. Ce polymère est soluble dans l'eau : il peut former des liaisons hydrogène.

Utilisation Étant soluble dans l'eau, le PVA a été utilisé pour des produits « jetables » tels les fume-cigarettes, les tees de golf ou les sachets en plastique. Cette solution est faussement écologique car, dissous dans l'eau, l'alcool polyvinylique pollue la nappe phréatique. Il existe des bactéries en mesure de le dégrader, mais celles-ci ne sont pas communes dans l'environnement et sont souvent strictement présentes dans les milieux contaminés au PVA.

# Dégradation d'un film plastique biodégradable dans l'eau

#### ▲ Kit Jeulin

**Préparation** 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. Ensuite, on en met à l'étuve. Pendant la présentation, si on a du temps on peut faire le mélange et montrer comment c'est hyper facile. L'intérêt principal est de montrer la biodégradabilité, et ça prend longtemps : il est conseillé de montrer le polymère, ses propriétés, et d'en mettre directement un bout à dissoudre sur la paillasse (erlenmeyer, agitation magnétique + chauffage) avant de faire la synthèse en direct.

**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.

Présentation Pour ce polymère, on a utilisé de l'amidon de maïs et du glycérol, avec simplement un peu d'acide et un peu de base. Le polymère obtenu est thermodurcissable (on montre la différence avant et après étuve), élastique, et évidemment biodégradable : en en mettant un morceau dans l'eau il va se dissoudre pour redonner de la fécule de maïs et du glycérol, non dangereux pour l'environnement. Il reste que sa fabrication nécessite des matières premières issues de l'agroalimentaire, et qu'on ne revalorise pas les produits. Il faut donc comparer judicieusement le fait que l'on ait pas de déchets et le coût énergétique dû à leur fabrication.

Compléments Ce n'est pas une polymérisation car le polymère est déjà fait (l'amidon). Attention, il n'y a pas réaction avec le glycérol qui sert surtout de plastifiant. L'amidon (du latin amylum, non moulu) est un glucide (sucre) complexe (polysaccharide ou polyoside) composé de chaînes de molécules de D-glucose (sucre simple)

Kit Jeulin Pour réaliser ce polymère, on utilise la capacité de l'amidon à se ramifier dans un milieu acidifié et sous l'action du chauffage. Le glucose est le monomère de l'amylose et de l'amylopectine. Ces deux homopolymères, l'amylose (20%) et l'amylopectine (80%), forment l'amidon. L'amidon est peu soluble en milieu aqueux dans les conditions normales de température et de pression. C'est pourquoi, il est nécessaire de chauffer cette solution pour modifier les conditions normales et obtenir un mélange visqueux exploitable. Le chauffage et l'ajout d'acide chlorhydrique permettent de désorganiser la structure de l'amidon et favorisent l'obtention de chaîne ramifiée. Ces chaînes ramifiées d'amylopectine sont fragiles et doivent être renforcées. Dans le cas présent, l'augmentation de la résistance à la tension et à la flexion du film est assurée par le propan1-2-3-triol. Celui-ci s'insère entre les molécules d'amylopectine pour augmenter les chaînes carbonées. Cette molécule non-nocive permet de conserver le caractère biodégradable de ce film plastique.

Comment valoriser des déchets?

### 3.2 $CO_2$ supercritique

▲ Sirius, Microméga, BUP799

3 GESTION DES DÉCHETS LP03 - Chimie durable (Lycée)

Enjeu du traitement du CO2 Le CO2 n'est pas toxique mais c'est un gaz à effet de serre qui contribue au réchauffement climatique. Il faut donc en minimiser les rejets anthropiques. On montre le graphe d'augmentation du taux de CO2 dans l'air. La biomasse en rejette inévitablement, et c'est normal : c'est le cycle du CO2.

Valorisation du CO2 par hydrogénation L'hydrogénation du CO2 est la réaction de CO2 avec H2 qui donne le méthane et l'eau (réaction de Sabatier). A l'inverse, le dihydrogène vient du vaporeformage à partir d'hydrocarbures comme le méthane, CH4+H2O=CO+3H2 ou de l'électrolyse de l'eau de mer. Le méthane peut servir de combustible (ou carburant mais cela rejette le CO2). L'hydrogénation du CO2 peut aussi produire du méthanol qui sert à la synthèse d'autres produits chimiques, plastique...

Le CO2 supercritique comme solvant : extraction de la caféine Dans les domaines agroalimentaire et pharmacologique, l'extraction est une opération industrielle importante. Elle peut être réalisée selon trois procédés :

- extraction à l'eau (la moins efficace, peut dénaturer le goût)
- extraction par solvant organique (attention à la toxicité pour les aliments)
- extraction par solvant supercritique

Pour la fabrication de café décaféiné, la caféine [formule] a longtemps été extraite par le dichlorométhane (ou l'hexane), des raisons de santé (traces résiduelles du solvant, toxique), d'impact sur l'environnement, de coût et de saveur, ont motivé la recherche d'un nouveau procédé.

Fluide supercritique Un fluide est dit supercritique lorsqu'il est placé dans des conditions de pression et de température au-delà de son point critique. On montre un diagramme de phases Pour le CO2: (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. La pression est donc bien plus élevée que la pression atmosphérique, en revanche la température est presque la température ambiante, ce qui présente l'avantage de ne pas dégrader certaines molécules à extraire comme elles pourraient l'être lors d'une hydrodistillation. Pour l'eau: (P=221 bar, T=374 C). https://www.youtube.com/watch?v=GEr3NxsPTOA

Avantages 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. L'utilisation du dioxyde de carbone comme solvant d'extraction dans l'industrie agro-alimentaire présente plusieurs avantages : non toxique, bactéricide (tue l'odeur du liège dans les bouchons de liège), non inflammable, utilisable à des températures peu élevées (31 C) ce qui permet de traiter des produits sensibles à la chaleur.

Extraction au CO<sub>2</sub> supercritique Le dioxyde de carbone supercritique permet de solubiliser la plupart des espèces organiques de faible masse moléculaire, comme la caféine. Pour cela, en suivant la vidéo: https://www.youtube.com/watch?v=oJa8dzE0LqE, on introduit l'espèce à traiter dans l'extracteur, le CO2 est acheminé vers l'extracteur après avoir été comprimé et chauffé (p>73 bar, T entre 30 et 40 C) pour qu'il atteigne un état supercritique. Dans l'extracteur, le fluide supercritique se charge en espèce extraites, qu'il solubilise. Puis on détend le CO2, qui est sous forme de gaz et perd ses propriétés de solvant. L'extrait tombe sous forme de gouttelettes et est récolté. Une fois l'extraction réalisée, une diminution de pression permet au fluide de se transformer en gaz, laissant ainsi la caféine pure. Le dioxyde de carbone supercritique, avec une masse volumique de 0,9 g/cm3 a un pouvoir solvant comparable au benzène, toluène et chloroforme. Lorsque sa masse volumique est de 0,6 g/cm3 le pouvoir solvant est comparable à celui du diéthylether ou du pentane

Application : bouchons de liège 7 à 8% des bouteilles sont dites bouchonnées c'est-à-dire qu'elles présentent un goût de bouchon. Ce sont des microorganismes vivant naturellement dans le liège qui produisent une molécule, le trichloroanisole responsable de ce goût. Or, 10 nanogrammes de cette molécule dans 1 g de liège suffisent pour avoir ce goû de liège. Ce précédé d'extraction est également utilisé pour débarrasser le houblon de son amertume ou le liège des chlorophénols et des chloroanisoles, responsables du goût de bouchon dans le vin. Ce type de procédé présente également l'avantage de valoriser le CO2 , ce qui limite sa libération dans l'atmosphère.

Bonus : culture d'algues Lorsqu'elles sont éclairées, des microalgues consomment du CO2 lors de la photosynthèse et synthétisent des glucides, lipides, qui peuvent servir pour produire des biocarburants. Ainsi, la culture de microalgues comme carburants. Une autre application en agroalimentaire et en cosmétique est la purification des arômes et des phytoproduits.

**Médicaments** Micronisation des médicaments. **ODG:** 1 mg sur 1000 mg de paracétamol atteint la cicle dans l'organisme. La micronisation augmente la biodisponibilité.

Bonus : Eau supercritique Avec l'eau supercritique, O2 et les composés organiques sont solubilisés. Les réactions d'oxydation sont favorisées (deviennent rapides et quasi-totales) augmentant ainsi la production de CO2. L'eau, une fois ramenée à l'état liquide présente des hétéroatomes qui pourront être traités en phase acqueuses par la suite.

# **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 interconnecté, 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. La société change, la chimie aussi. Noyori, Nobel 2001, a dit : "La chimie durable n'est pas juste une phrase d'accroche, c'est la clé à la survie de l'espèce humaine". Comment alimenter un nombre croissant de personnes en ressources diverses et variées tout en baissant son empreinte et en assurant la sécurité de tout un chacun? Pan entier de la recherche, et des avancées massives sur le sujet sont à attendre.

Ouverture :On aurait pu parler par exemple d'agrosolvants (solvants d'origines végétales) et de chimie douce bio-inspirée ( Sirius TS, fabrication de silice par des microorganismes photosynthétiques au lieu du procédé de purification du silicieum à 1000 C).

Plus loin que les piliers de la chimie verte : économie locale, éducation du consommateur. Pile à combustible.

# Compléments/Questions

# **Compléments**

**Protocoles** Dates du protocole de Kyoto 1997 (limitation des gaz à effet de serre), Montreal protection de la couche d'ozone 1985 (limitation des CFC).

#### Questions

- Quel est le devenir des déchets de TP? On récupère ce qu'on peut (métaux). On brûle ce qui est dangereux/trop coûteux à traiter. Faire attention au dichlore.
- Chalcone et la condensation aldolique. Quel type de réaction? Premier intermédiaire? Mécanisme? Comment caractériser une chalcone? Qu'est-ce qu'on attend? Pourquoi Tfusion(brut) < Tfusion(pur)? Pourquoi révélation CCM sous UV?
- Synthèse de l'ester de poire : Pourquoi utilisé acide sulfurique? Définition catalyseur? Pourquoi pas HCl? Risque de nucléophilie de Cl<sup>-</sup>. Pourquoi éliminer l'eau? Comment faire sans micro-onde avec montage de chimie orga? Dean(Stark. omment ça marche? Pourquoi le sulfate de cuivre anhydre devient bleu en présence d'eau? Pourquoi bleu? Quel niveau?
- Polymère : Structure nylon ? Quel mécanisme de formation ? Polymère des sacs plastiques ? Polymère des pulls polaires ?
- Est-ce que CO2 est un polluant? C'est un gaz à effet de serre donc un polluant. 400 ppm aujourd'hui.
- Gaz à effet de serre? Les gaz à effet de serre (GES) sont des composants gazeux qui absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface terrestre et contribuent ainsi à l'effet de serre. Un gaz ne peut absorber les rayonnements infrarouges que si il a un moment dipolaire :).
- Autres gaz à effet de serre? Monoxyde de carbone CO, méthane CH<sub>4</sub>, l'eau H<sub>2</sub>O.
- Est ce que CO2 est le plus grand gaz à effet de serre? Non, c'est l'eau qui est responsable de 72% de l'effet de serre. Mais le CO<sub>2</sub> est le plus grand gaz à effet de serre produit par l'homme.
- Qu'est ce qu'un polluant? Le polluant est une espèce qui, au-delà d'un certain seuil, développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général.
- Distinction entre chimie verte et chimie durable? Chimie durable comprend aussi enjeux sociétaux et économiques.

- Question sur le nylon : ce n'est pas LE polyéthylène. C'est un polyamide. Formule du Nylon.
- Question sur le ricin. Il a pas donné la formule car elle est très compliquée.
- Est ce que il y a un seul type de biocarburant? Biocarburants de 1 ère génération : 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 2ème génération : synthétisé à partir de parties non comestibles de plantes cultivées. Concurrence avec la culture alimentaire au niveau des sols. Biocarburants de 3ème génération : synthétisé à partir d'algues et de CO2 que l'on fait barboter. Toujours en expérimentation.
- Question sur la synthèse de la chalcone : groupes caractéristiques présents dans les réactifs. Pourquoi on s'arrête pas au beta-cétol et on forme une CC et donc une alpha-énone : délocalisation de la liaison CC avec la cétone et les cycles. Que peut-on déduire de la délocalisation? Les énergies de la HO et BV se rapprochent, le solide est alors coloré.
- A quoi sert le lavage? Principe d'une recristallisation. Que faire si la recristallisation ne marche pas? Mettre du produit pur pour créer des sites de nucléation/germination ou gratter le verre. Pour une recristallisation à chaud (impureté solubles, produit non), il faut chauffer le matériel du Buchner pour éviter la recresitallisation du produit. Il existe des Buchner que l'on peut chauffer, sinon au lycée on utilise des sèchesy cheveux.
- Différence entre nombre et coefficient stoechiométrique? Les nombres stoechiométriques (IUPAC) sont algébriques. Les coefficients steochiométriques (non IUPAC) sont positifs.
- Autre nombre que celui avec le nombre d'atomes. QE (?) qui prend en compte la dangerosité des produits.
- Lien/différence entre le rendement et le taux d'avancement ? L'avancement maximal est donné par  $\tau_f = \xi_f/\xi_{max}$ . On doit retrancher les pertes expérimentales (mauvais lavage...) pour obtenir le rendement. Le rendement est plus petit que l'avancement maximal.
- Qu'est-ce qu'on lit comme indication sur une pipette? Toutes les pipettes à deux traits sont EX. Les pipettes à un trait peuvent être IN ou EX. Si elle est EX : le volume affiché correspond à celui qui s'écoule à l'extérieur de la pipette. IN : le volume affiché correspond à celui qui est contenu à l'intérieur de la pipette, il faut donc expulser la dernière goutte restant à la pointe de la pipette qui fait partie du volume mesuré. On lit la tolérance et le temps d'attente pour que la graduation soit respectée.
- Comment on aurait pu caractériser l'ester de poire (attention, l'alcool sent aussi la poire)? IR, réfractométrie, CCM Dates des 12 principes?
- Bioplastiques c'est quoi finalement?
- Formule chimique EMAG?
- Nom des réactifs de la réaction sans solvant? Nom de la réaction? Role de la soude? Comment montrer sa régénération?
- Etalonnage du Kofler? Nettoyage apres étalonnage?
- Nom de l'alcool dans la réaction d'esterification? Vous titrez quoi? Équation de titrage? Nom du produit?
- Difference entre simple/double flèche, et signe égale? Caractéristique réaction de titrage?
- Mécanisme esterification? Caractéristique thermique? Pourquoi légérement exothermique? Comment faire la réaction autrement? Le microonde ça marche toujours? Classiquement on utilise quoi? Qu'est-ce qu'on peut utiliser à la place de l'acide pour améliorer le rendement?
- L'économie d'atome privéligie quel type de réaction? Les additions
- Différence chimie verte et chimie durable?
- Niveau de la leçon? Idée de sortie scolaire? Comment se passe une sortie scolaire? C'est obligatoire?
- Comment on trie les déchets au lycée? On jette tous les métaux dans le bidon bleu? On en fait quoi des bidons?

3 GESTION DES DÉCHETS LP03 - CHIMIE DURABLE (LYCÉE)

# **Passage**

#### Introduction

Introduction : incendie de l'usine à Rouen.

1998 : Warner et 12 principes de la chimie verte 1990. (sur diapo) Chimie verte / chimie durable : chimie verte vient de "green chemistry", mais en vrai ce sont des enjeux bien plus que seulement environnementaux. Il y aussi des aspects social et économique.

4 axes : choix des espèces chimiques, sureté, chimie douce, gestion des déchets. (sur diapo, couleurs avec les principes correspondants).

#### Choix des réactifs

- Pétrochimie. Important pour la production des plastiques du quotidien. Pour produire 1kg de plastique, il faut 2kg de pétrole. Or le pétrole est une ressource limitée et polluante, dégagement de dioxyde de carbone.
- Polymères à base de nylon, polyéthylène. Polymère de ricin, avantages : biodégradable, effectue le cycle carbone.
- Conclusion : utiliser des réactifs renouvelables et qui polluent peu.
- Exemple : SP95 qui est devenu E10, 10 pourcents d'éthanol venant de l'agriculture. Mais il faut se poser des questions : sur ? coût de production ? rendu énergétique ? Rentre dans les principes (1), (7) et (12).
- Qu'en est-il des solvants? Importance des solvants (mise en contact des réactifs, favorisation des réactions, transport de chaleur, à éliminer du milieu). Les solvants représentent 56% des déchets de l'industrie pharmaceutique. Les solvants posent souvent des problèmes (eau ça passe des fois, mais même éthanol est inflammable). Les principes de la chimie verte par rapport au solvant (3), (5), (?), (12). Solution: la chimie sans solvant.
- Application : synthèse d'une chalcone, molécule du vivant. Crotonisation, écrire la réaction au tableau. On doit utiliser un solvant pour le traitement quand même : filtration sur Buchner et recristallisation mais en proportion c'est du mL/g ce qui est peu. Vérification de la pureté du produit formé en préparation.

### **Processus chimique**

- 1) Efficacité. Optimiser le **rendement**: changer les conditions expérimentales, réduire le nombre d'étapes. **Economie du nombre d'atomes** (notion très importante et introduite avec la chimie verte).  $EA = \nu_p M_p / \sum \nu_{ri} M_{ri}$ . Exemple avec la synthèse de la chalcone : 93% des atomes mis en "solution" sont utilisés pour former la chalcone.
- 2) Chimie douce. Déf : chimie qui s'inspire du monde vivant. Les conditions expérimentales sont 300K et 1bar. Pour la chalcone : mortier (énergie mécanique). Utilisation d'UV, d'ultrasons, ... Exemple : la synthèse de l'ester de poire au micro-onde. Estérification : réaction à l'équilibre, mauvais rendement. Utilisation du micro-onde : agit sur les molécules polaires, fait chauffer les espèces (100deg), élimine l'eau au fur et à mesure. Autre méthode : catalyse. (pot catalytique dans les pots d'échappement)
- Synthèse de l'ibuprofène en 6 étapes (Boots) ou 3 étapes (BHC). Comparaison de l'économie d'atomes, de la proportion d'étapes catalysées, du rendement (tout est meilleur :) ).

#### Gestion des déchets

- Valorisation des sous-produits. Dans le meilleur des cas, réutilisés ou dégradés par des molécules du vivant.
- On peut dégrader le polyester choisi par ajout d'eau chaude.
- Sûreté des sous-produits.
- $\bullet$  CO supercritique. Extraction de la cafféine. Remplace le chloroforme.

Ouverture : PN 2001 qui a dit que chimie verte n'est pas une phase d'accroche. Microchimie, pile à combustible.

### **Commentaires**

Proposition de plan : 3 axes Matière premiere, energie, dechet.

Manque une manip quantitative. Par exemple dosage de l'ester. Problème : acide sulfurique en quantités quatalitique. Voir les bouquins apparemment faisable. Pour gagner du temps, se concentrer sur les exemples où on manipule. Si le produit est pas pur, on peut faire un rendement, mais l'appeler rendement "brut".

Idées de manip : extraction du diiode des algues Hachette terminale (spé) 572 (algues formation de diiode).