



Fiche : Chimie Verte

Table des matières

1	Introduction	2
2	Positionnement du problème	2
2.1	Quelques catastrophes iconiques	2
2.1.1	Incident de Minamata	2
2.1.2	Le thalidomide	2
2.1.3	L'accident de Bhopal	3
2.1.4	L'accident de Beyrouth	3
2.2	Quelques chiffres sur l'industrie chimique	3
3	Vers une prise de conscience des problématiques environnementales	3
3.1	Quelques dates importantes	3
3.2	Les 12 principes de la chimie verte	4
3.2.1	Principe de prévention des déchets	4
3.2.2	Principe d'économie d'atomes	4
3.2.3	Toxicité et écotoxicité (3) + (4)	4
3.2.4	Solvants et auxiliaires	4
3.2.5	Principe d'efficacité énergétique	4
3.2.6	Utilisation de matières renouvelables	4
3.2.7	Groupes protecteurs (8)	4
3.2.8	Principe de catalyse	6
3.2.9	Principe de biodégradabilité	6
3.2.10	Analyse en temps réel	6
3.2.11	Diminution des risques chimiques	6
3.3	Principes d'ingénierie verte	6
4	Comment contrôler ? Mesurer ? Quels outils ?	6
4.1	La métrique	6
4.2	Analyse du cycle de vie	7
4.3	Aspects Réglementaires	8
5	Exemple d'une synthèse ayant évolué pour devenir plus verte : synthèse de l'ibuprophène (Lise)	8
6	Exemple de l'extraction de minerais de cuivre	8
7	Conclusion	9

1 Introduction

La chimie verte est un point qui peut être abordé à la fois en **leçon de chimie** et en **montage**. Le **MC9 : Règles de sécurité au laboratoire et impact environnemental** traite tout particulièrement de ces problématiques et il faut avoir quelques connaissances préalables pour bien se situer dans le thème, avec des chiffres ou autre. Exemples de questions ayant été posées :

- Énoncer les 12 piliers de la chimie verte ?
- Quelle année pour la conférence fondatrice de la chimie verte ? Qui est derrière ?
- Chiffres associés à la chimie verte ?
- Pour une réaction donnée (Biginelli dans mon cas) en quoi c'est vert ? Quelles sont les limites ?
- Limites de la chimie verte ?
- Valeurs utilisées pour mesurer l'impact d'une réaction ?

Il ne faut pas négliger non plus cette approche "verte" dans les autres montages. En effet, c'est un principe qui tire toute l'industrie de la chimie. En leçon, ça peut également faire l'objet d'une partie. Nous allons ici essayer de donner une vue assez large en reprenant les points importants et quelques chiffres.

2 Positionnement du problème

La chimie est la science qui s'intéresse à la structure, aux propriétés et aux transformations de la matière. Bien que qualifiée de science "jeune", parce que sa compréhension et rationalisation est assez récente, c'est une pratique ancienne retrouvée dans de nombreuses civilisations antiques (parfums, encens, distillation, travail des métaux). Avec le temps, ce savoir s'est organisé, hiérarchisé, développé, menant à la naissance de la pharmacie et finalement de la chimie industrielle. C'est une science maintenant à la base du développement économique et social de nos sociétés modernes. La chimie est partout dans notre quotidien, comme le montre un article de Nature recoupant tous les domaines où la chimie n'est pas : c'est à dire aucun. L'avènement de la chimie a permis une hausse significative du niveau de vie, qui se traduit par une espérance de vie 60% plus longue et une augmentation de la population sur Terre [2]. En effet, l'utilisation de médicaments, permettant de nous maintenir en vie, ou de produits phytosanitaires pour obtenir de meilleurs rendements de culture par exemple ont largement contribué à cela. Néanmoins, la chimie continue à pâtir d'une mauvaise réputation auprès du grand public. En effet, elle est souvent vue comme une entreprise polluante, dangereuse et contre-nature [2].

2.1 Quelques catastrophes iconiques

L'objectif ici n'est pas d'être exhaustif mais de donner quelques exemples pouvant être ré-utilisés aussi bien chimie organique qu'en chimie inorganique.

2.1.1 Incident de Minamata

En **1907**, Chisso, une usine pétrochimique s'installe à Minamata au Japon. Elle fabriquait de l'acétaldéhyde en utilisant des oxydes de Mercure comme catalyseurs. A partir de **1932**, l'usine déverse dans la mer de grandes quantités de métaux lourds dont le mercure. Cela aura pour conséquences de voir l'apparition dans les populations alentours de maladies liées à la consommation de Mercure. Le bilan estimé est de l'ordre du millier de décès lié à cela.

2.1.2 Le thalidomide

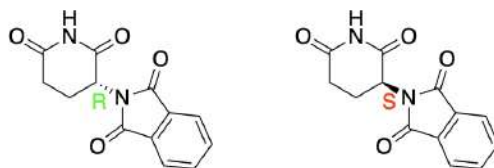


FIGURE 1 – Thalidomide (R) et (S)

C'est un exemple classique (qui peut être utilisé pour parler également de l'importance de contrôler la stéréosélectivité et l'obtention de composés énantiopurs) de scandale chimique. C'est une molécule mise sur le marché en 1957 avant la fin des essais cliniques aux USA, Allemagne et GB principalement. Il était utilisé pour traiter les nausées chez les femmes enceintes. En effet, l'isomère R de la molécule active est un sédatif. Le problème venant du fait que le médicament contenait également l'énantiomère S qui lui a des effets tératogènes. Cela a donc entraîné un nombre incalculable de malformations chez des bébés. Il est retiré du marché en 1961.

2.1.3 L'accident de Bhopal

En 1984, en Inde, une usine de fabrication de pesticide utilisant notamment les isocyanate de méthyle voit s'échapper un nuage toxique. Ce sont plus de 3800 personnes qui meurent sur le coup et 25000 à plus long terme.

2.1.4 L'accident de Beyrouth

Plus récemment, en 2020, le port et la ville de Beyrouth ont été dévastés par l'explosion de 2750 tonnes de nitrate d'ammonium. Les conséquences sont colossales : 215 morts et 6500 blessés ainsi que plusieurs milliards d'euros de dégâts matériels. L'explosion a eu une énergie équivalente à un séisme de magnitude 4,5 (ou 1/10 de l'énergie libérée par la bombe d'Hiroshima).

2.2 Quelques chiffres sur l'industrie chimique

On va s'intéresser ici à quelques chiffres utiles. En France en 2020 le chiffre d'affaire de l'industrie chimique est de l'ordre de 68 milliards d'euros (conséquent) et correspond à 219 000 salariés d'après les données du gouvernement. C'est une industrie très demandeuse en énergie avec en 2014 une consommation estimée à 16.6 millions de tep (tonnes équivalent pétrole). Elle libère également environ 1.2 millions de tonnes de déchets dangereux par an. C'est une industrie qui est très dépendante des dérivés du pétrole. Elle utilise en effet majoritairement des dérivés de celui-ci pour fabriquer des substances de base ou les produits finis.

3 Vers une prise de conscience des problématiques environnementales

3.1 Quelques dates importantes

La prise de conscience de l'impact des activités humaines sur l'environnement a mené à la première conférence mondiale pour l'environnement en **1972** à Stockholm.

Une année particulièrement importante dans la prise de conscience de l'enjeu écologique est l'année **1987** et le rapport *Brundtland* publié par la Commission mondiale sur l'environnement et le développement des Nations Unies. Ce rapport intitulé *Notre avenir à tous* introduit la notion de développement durable [2](#) et alerte pour la première fois sur le danger climatique.



FIGURE 2 – Piliers du développement durable - Par VIGNERON — Travail personnel, CC BY-SA 3.0, Wikipedia

La Définition du Développement durable (DD) donnée est : *la capacité des générations présentes à subvenir à leurs propres besoins sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs.*

En 1991 Paul Anastas énonce pour la première fois le principe de la "Chimie Verte" ou "Green Chemistry". Cette chimie aurait pour objectif de prévenir la pollution en concevant des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer à la source l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. En 1998, Anastas et Warner publient un livre intitulé "*Green Chemistry*" dans lequel ils présentent les 12 principes de la chimie verte.

3.2 Les 12 principes de la chimie verte

La Figure 3 reprend les 12 principes de la chimie verte.

3.2.1 Principe de prévention des déchets

Il vaut mieux ne pas avoir de déchets que d'avoir à les traiter. C'est avant tout un principe de prévention. On veut éviter au maximum la formation de sous-produits. Le traitement des rejets peut atteindre 40% du coût global d'un procédé. Ce principe peut être quantifié par le facteur E (ou facteur environnemental de Sheldon défini dès 1992 :

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

On peut l'estimer dans différents domaines (voir Figure 4)

3.2.2 Principe d'économie d'atomes

Tous les atomes entrant dans la composition chimique des réactifs doivent nécessairement se retrouver dans celle des produits formés. Sinon, les atomes sont dits perdus. Ce principe est largement contenu dans la loi d'action des masses de Lavoisier. Soit la réaction :



L'économie d'atomes est définie comme :

$$AE = \frac{\nu_P M_P}{\nu_A M_A + \nu_B M_B} \quad (3)$$

3.2.3 Toxicité et écotoxicité (3) + (4)

Le principe (3) postule que les méthodes synthétiques doivent autant que possible utiliser des substances peu ou pas toxiques vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement.

Le principe (4) se focalise lui sur le produit. Il doit remplir le rôle pour lequel il est conçu mais n'est pas toxique. Il existe des tests et des bases de données : ESIS, QSAR.

3.2.4 Solvants et auxiliaires

En chimie, les solvants permettent d'homogénéiser la composition du milieu réactionnel. Cela favorise les transferts de masse et de chaleur et également facilite les traitements post-réactionnels. Néanmoins, leur recyclage est souvent problématique et aux mieux ils sont brûlés. Le principe (5) requiert la minimisation de l'utilisation des solvants et des auxiliaires (utilisés pour la neutralisation ou autres).

3.2.5 Principe d'efficacité énergétique

Il faut privilégier les procédés ayant lieu à température et à pression ambiante. La tep est une unité de mesure couramment utilisée pour comparer les énergies entre elles. La combustion d'une tonne de pétrole moyen correspond à 41.86 GJ ou 11.66 MWh. 1 litre de pétrole correspond à 10 kWh.

3.2.6 Utilisation de matières renouvelables

Il est recommandé de développer une nouvelle chimie non dépendante de la pétrochimie et utilisant des matières renouvelables telles que la biomasse (attention, peu également être un problème). Particulièrement devant les difficultés croissantes à trouver du pétrole.

3.2.7 Groupes protecteurs (8)

Cela rentre dans les points (1) et (2). En effet, le problème des groupes protecteurs est de former des intermédiaires en plus et de créer des déchets. On utilise plus de réactifs et il y a plus d'étapes.



FIGURE 3 – 12 Piliers de la chimie verte

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

FIGURE 4 – Facteur E dans différents domaines de la chimie [2]

3.2.8 Principe de catalyse

Le catalyseur a pour but d'augmenter la vitesse d'une réaction, donc de limiter la température de chauffage nécessaire. Il est introduit en petite quantité et peut être régénéré pendant la réaction. Il n'intervient pas dans le bilan.

3.2.9 Principe de biodégradabilité

Il faut penser au devenir des produits après leur usage. S'ils ne peuvent être recyclés, il faut qu'ils puissent se dégrader sans nuire à l'environnement. Le cycle de vie : from the cradle to the grave doit être maîtrisé.

3.2.10 Analyse en temps réel

Les méthodes de suivi des réactions doivent également être en accord avec les principes de la chimie verte et ils doivent également pouvoir suivre en temps réel les transformations pour suivre les évolutions du milieu.

3.2.11 Diminution des risques chimiques

Ce principe s'applique à la prévention du risque d'accidents par diminution des risques chimiques. On cherche à éviter tout problème : incendie, explosions etc. Tout risque doit être pris en compte.

3.3 Principes d'ingénierie verte

4 Comment contrôler ? Mesurer ? Quels outils ?

La mesure de l'impact d'une réaction chimique n'est pas une chose aisée parce que de multiples critères rentrent en jeu. Néanmoins plusieurs indicateurs ont été développés pour essayer de quantifier au mieux. Pour des exemples concrets on pourra se référer à : [1] et Actualité chimique Mai 2009 Réaction de Biginelli, qui donnent des exemples pour la réaction de Biginelli et pour une réaction avec les organométalliques avec un très bon niveau de détail. Ici on abordera juste les principes.

4.1 La métrique

Un indicateur important est le facteur E qu'on a déjà introduit plus tôt. Il s'agit du facteur environnemental introduit par Sheldon en 1992 :

$$E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse du produit}} \quad (4)$$

L'objectif est de faire tendre ce chiffre vers 0. Attention, ce chiffre ne prend pas en compte la dangerosité des réactifs et des produits. Il peut donc être pondéré ce qui donne le facteur Q ou quotient environnemental.

D'autres facteurs peuvent être calculés :

- L'économie d'atomes
- L'efficacité massique de réaction
- Economie de matière globale

Il y en a plein d'autres, pour plus de détails se référer à [2] et [1]

4.2 Analyse du cycle de vie

L'analyse de cycle de vie est une méthode d'évaluation des impacts environnementaux qui peut s'appliquer à différents secteurs. Cela correspond à faire un bilan d'énergie entrant et sortant à chaque étape de la vie d'un produit depuis l'extraction jusqu'à l'élimination. Plusieurs modèles existent, néanmoins le plus courant est celui : "du berceau à la tombe" ("from the cradle to the grave") comme présenté à la Figure 5.

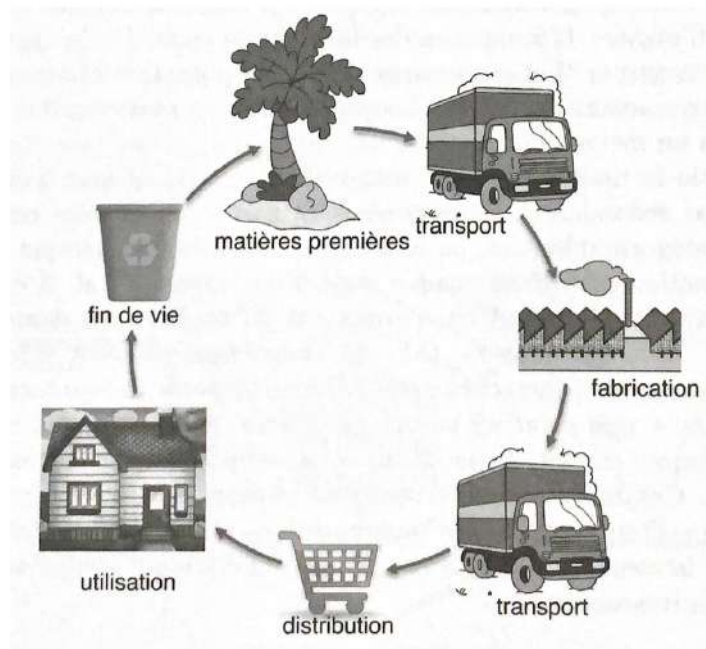


FIGURE 5 – Analyse de cycle de vie [2]

Un autre type de cycle de vie, qui correspond plus aux objectifs d'une chimie ou d'une industrie verte est un ACV type cradle to cradle : "du berceau au berceau". Cette idée repose sur le principe que les déchets doivent être entièrement et indéfiniment réutilisables ou neutres pour l'environnement. Cela s'applique à des produits entièrement réutilisables, dont la valeur restera la même ou augmentera. Le principe est présenté Figure 6

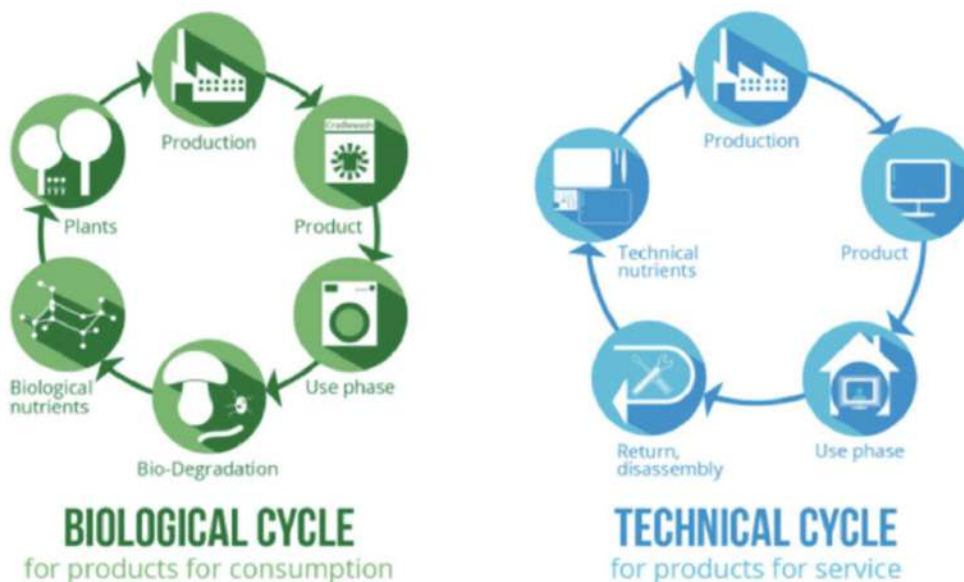


FIGURE 6 – Analyse de cycle de vie cradle to cradle (source Sempergreen)

La méthodologie de l'ACV se découpe en 4 étapes :

1. Définition des objectifs et du champs de l'étude
2. Analyse de l'inventaire
3. Evaluation de l'impact
4. Interpretation

Attention, l'acv est un outil d'aide à la décision et répond à des normes. Il faut bien comprendre à quoi ça sert et ce à quoi ça ne sert pas. C'est un outil particulièrement utile et répandu.

4.3 Aspects Réglementaires

Une réglementation importante (bien que certaines zones aies des réglementations encore plus restrictives donc qui la rende inutile) est la réglementation REACH (Register, Evaluation, Authorization, Chemicals). Cela comprend plus de 30000 produits chimiques. Tous les produits commercialisés doivent être enregistrés et validés. L'entreprise doit fournir des études toxicologiques et environnementales complètes sur le produit ce qui peut être un frein important.

D'autres réglementations existent (CLP, Directive européenne ...).

5 Exemple d'une synthèse ayant évolué pour devenir plus verte : synthèse de l'ibuprophène (Lise)

La molécule a été découverte en 1960 par la société Boots et la synthèse brevetée reposait sur 6 étapes stoechiométriques qui a permis de produire des milliers de tonnes d'ibuprofène par an pendant des années mais qui produisait encore plus de déchets. En 1990 la société BHC a créé une synthèse bien plus respectueuse de l'environnement qui réduit grandement les sous produits et utilise des procédés catalysés. La comparaison des utilisations atomiques permettent de montrer que le procédé Boots a une UA de 40% quand le procédé BHC a une UA de 77%, de plus son seul déchet peut être retraité et purifié facilement ainsi on peut considérer que l'UA est de 100%. Les procédés verts sont recherchés par les entreprises car ils permettent non seulement de polluer moins mais ils permettent aussi de diminuer les coûts car ils diminuent les frais de retraitement de déchets ainsi que la diminution du nombre d'étapes et donc une augmentation de la capacité de production. L'idée d'un procédé vert est donc de cumuler la non dangerosité du procédé et la rentabilité de celui-ci.

6 Exemple de l'extraction de minerais de cuivre

L'extraction et le traitement de minerais peut être particulièrement problématique et peut en l'état actuel difficilement être qualifiée de procédé vert. En effet, on a pu récemment avec différents exemples : l'extraction de l'or en Guyane en utilisant de l'acide et du mercure qui détruit la biodiversité (cf projet Montagne d'or en 2018), les problèmes des boues rouges liés à l'extraction de l'aluminium et leur rejet dans l'environnement. Les boues rouges sont issues du procédé Bayer de séparation de l'aluminium de la Bauxite. Ce sont des solutions très basiques pH = 11-14 qui contiennent une grande quantité de métaux lourds. Le problème venant du fait qu'elles ont penant longtemps été larguées en mer.

Intéressons nous ici au cas de l'extraction du cuivre (pour aller avec la **Lixivation du cuivre**) [3]. Le cuivre est principalement présent dans la croute terrestre sous forme de Cu-S-Fe minéraux, on peut citer la chalcopryrite (CuFeS_2) et la chalcocite (Cu_2S). La concentration de cuivre dans les minéraux est faible et en constante diminution (épuisement des gisements de grande concentration) autour de 0.5%. La production totale de cuivre en 2010 était autour de 20 million de tonnes. Environ 20% de la production provient de l'hydrométallurgie tandis que 80% provient de la pyrométallurgie. Dans les deux cas, il y a utilisation d'une électrolyse. C'est une industrie qui nécessite beaucoup d'eau et d'énergie. Néanmoins pour essayer de la rendre plus verte, les procédés de pyrométallurgie sont petit à petit abandonnés (la fonte du minerais est très énergivore) au profit de l'hydrométallurgie. Ce n'est pas non plus un procédé très vert qui utilise de grandes quantités d'eau, d'acides et de bases donc toujours à tempérer. La pureté obtenue par ces procédés est de l'ordre de 99.99% ce qui fait que le métal produit peut aller dans toutes les applications.

Les mines de cuivre se trouvent principalement en Amérique du sud (40% du total). C'est un minerai qui est

énormément utilisé, notamment pour ses propriétés conductrices électrique. Le prix augmente (de 1000 dollars en 1956 à environ 8000 dollars la tonne en 2010) à cause de la hausse de la demande et de la raréfaction de la ressource. Attention à la sur-exploitation. Ne pas oublier néanmoins que 4 millions de tonnes peuvent être recyclés chaque année faisant qu'on arrive à en récupérer toujours plus. C'est peut être la clé pour une industrie plus propre.

7 Conclusion

Nous avons parcouru dans cette fiche différents principes et exemple d'application de la chimie verte. Il y a bien d'autres choses à discuter, notamment en chimie organique par exemple sur les "bons" et "mauvais" types de réaction, sur les solvants et les alternatives mais cette première approche permet d'avoir de quoi répondre aux questions les plus basiques sur la question. Deux points importants à souligner sont :

- la recherche de la réaction verte est un idéal, il n'existe pas de réaction parfaitement verte. C'est un idéal vers lequel tendre pour rendre la chimie plus responsable et plus durable. Ce n'est pas une recette miracle.
- Il ne faut pas non plus se tromper sur l'objectif, certes respecter l'environnement est dans l'intérêt de tous mais l'adoption de procédés verts est coûteux pour les entreprises. Il faut faire particulièrement attention au Greenwashing des entreprises qui mettent en avant l'étiquette "vert". L'adaptation de l'industrie chimique à la chimie verte relève avant tout à un objectif économique qu'à une logique philanthropique.

Finissons par une citation du Ryoji Noyori (PN 2001) qui résume bien l'importance de la chimie verte : "*Green chemistry is not just a mere catch phrase; it is the key to the survival of mankind*"

Références

- [1] John Andraos and Murtuzaali Sayed. On the Use of "Green" Metrics in the Undergraduate Organic Chemistry Lecture and Lab To Assess the Mass Efficiency of Organic Reactions. *Journal of Chemical Education*, 84(6) :1004, June 2007. Publisher : American Chemical Society.
- [2] Jacques Audebert and Marie-Christine Scherrmann. *Chimie verte : Concepts et applications*. EDP Sciences, April 2017.
- [3] William G. Davenport, Matthew King, Mark E. Schlesinger, and A. K. Biswas. *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier, September 2002. Google-Books-ID : VdILLpCu9ooC.