

LC 11 : CHIMIE VERTE

El : Métriques de la chimie verte

Timothée AUDINET, Gabriel BALAVOINE

La chimie pour le développement...



Figure 1: Industrie textile

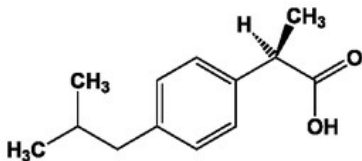


Figure 2: L'ibuprofène : un antiinflammatoire

...durable



Figure 3: Usine Seveso, Italie, 1976



Figure 4: Usine AZF, Toulouse, 2001

Développement durable et chimie verte

Développement durable (1987) :

Capacité des générations présentes à subvenir à leurs besoins sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs.

Chimie verte (1991) :

Chimie pour le développement durable : prévenir 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.

Noyori (Prix Nobel 2001) : "Green chemistry is not just a mere catch phrase; it is the key to the survival of mankind"

Les douzes principes de la chimie verte

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

Les douzes principes de la chimie verte

5. **Solvants et auxiliaires moins polluants** : Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou en choisir des inoffensifs.
6. **Recherche du rendement énergétique** : La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit 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.
8. **Réduction du nombre de dérivés** : Éviter la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux.

Les douzes principes de la chimie verte

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 pour se décomposer en déchets inoffensifs biodégradables.
11. **Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution** : Surveillance et 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.

Les douzes principes de la chimie verte

Tableau 1 - Acylation de l'anisole	
<p>Procédé homogène AlCl₃ > 1 équiv.</p>	<p>Procédé hétérogène H-β catalytique et recyclable</p>
<p>Solvant Hydrolyse des produits Séparation de phase Distillation de la phase organique Recyclage du solvant Rendement = 85 à 95 % 4,5 kg d'effluents aqueux par kg de produit</p>	<p>Pas de solvant Pas d'hydrolyse - Distillation de la phase organique - Rendement > 95 % 0,035 kg d'effluents aqueux par kg de produit</p>

Les métriques de la chimie verte

Le facteur environnemental de Sheldon :

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

Les métriques de la chimie verte

L'économie d'atomes :

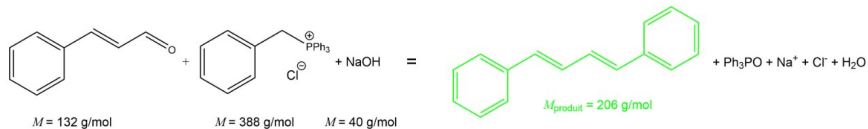


Figure 5: Réaction de Wittig

Les outils de la chimie verte



Figure 6: Analyse du cycle de vie d'un produit

Procédé Boots

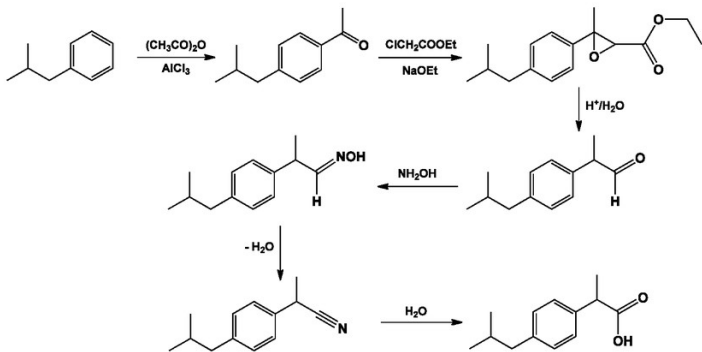


Figure 7: Synthèse de l'ibuprofène : procédé Boots

Procédé BHC

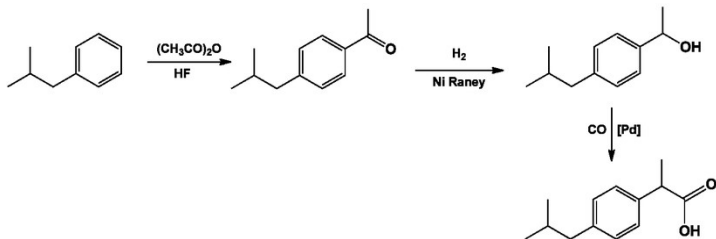


Figure 8: Synthèse de l'ibuprofène : procédé BHC

Société Chimique de France, Ibuprofène

Un procédé plus vert ?

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

Figure 9: Amélioration de la vertitude du procédé de synthèse de l'ibuprofène

Conclusion et ouverture

Common Green Chemistry Process Metrics	Common Abbreviation	Formula	Unit of Measure	Waste?	Yield?	Consideration for Stoichiometry?	Solvents?	Water?	Optimum Value	Inventor
Chemical Yield	CY	$\frac{m(\text{Product}) \times MW(\text{Raw Material}) \times 100}{m(\text{Raw Material}) \times MW(\text{Product})}$	%	✔	✔	✘	✘	✘	100%	
Atom Economy	AE	$\frac{MW(\text{Product}) \times 100}{\sum MW(\text{Raw Materials}) + \sum MW(\text{Reagents})}$	%	✔	✘	✘	✘	✘	100%	Trost (1991)
Environmental Impact Factor	E-Factor	$\frac{\sum m(\text{Input Materials}) - m(\text{Product})}{m(\text{Product})}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	✔	✔	✔	✔	✘	0	Sheldon (1992)
Mass Intensity	Mi	$\frac{\sum m(\text{Input Materials})}{m(\text{Product})}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	✔	✔	✔	✔	✘	1	Constable, Curzons (2001)
Process Mass Intensity	PMI	$\frac{\sum m(\text{Input Materials incl. Process Water})}{m(\text{Product})}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	✔	✔	✔	✔	✔	1	ACS GCI Pharmaceutical Roundtable (2007)
Process Mass Efficiency	PME	$\frac{m(\text{Product}) \times 100}{\sum m(\text{Input Materials incl. Process Water})}$	%	✔	✔	✔	✔	✔	100%	EPA & Hanson (2006)
Mass Productivity	MP	$\frac{m(\text{Product}) \times 100}{\sum m(\text{Input Materials})}$	%	✔	✔	✔	✔	✘	100%	Constable, Curzons (2001)
Reaction Mass Efficiency	RME	$\frac{m(\text{Product}) \times 100}{\sum m(\text{Raw Materials})}$	%	✔	✔	✔	✘	✘	100%	Constable, Curzons (2001)
Effective Mass Yield	EMY	$\frac{m(\text{Product}) \times 100}{\sum m(\text{Raw Materials}) + \sum m(\text{Reagents})}$	%	✔	✔	✔	✘	✘	100%	Hudlicky (1999)
Reaction Mass Intensity	RMI	$\frac{\sum m(\text{Raw Materials}) + \sum m(\text{Reagents})}{m(\text{Product})}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	✔	✔	✔	✘	✘	1	Senanayaka (2012)
Carbon Efficiency	CE	$\frac{m(\text{Carbon in Product}) \times 100}{\sum m(\text{Carbon in Raw Materials})}$	%	✔	✔	✔	✘	✘	100%	Constable, Curzons (2001)
Solvent Intensity	SI	$\frac{\sum m(\text{Solvents})}{m(\text{Product})}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	✔	✘	✘	✔	✘	0	Constable, Curzons (2001)
Wastewater Intensity	WWI	$\frac{\sum m(\text{Process Water})}{m(\text{Product})}$	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$	✔	✘	✘	✘	✔	0	Constable, Curzons (2001)

Figure 10: Efficacité de différentes métriques en fonction de différents principes de chimie verte