

LC03 – CHIMIE DURABLE

1^{er} juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : Lycée

Bibliographie

- ✦ *TS Hachette* p438
- ✦ *Manipulation commentée de chimie orga* Synthèse de la chalcone p330
- ✦ *Florilège de chimie pratique, Daumarie* Ester de poire

Prérequis

- Catalyse
- Notion de solvant
- Nomenclature, formules topologiques et de Lewis

Placement :

Terminale S, début de la section AGIR, début du dernier trimestre.

Extraits du programme de TS

- Économiser les ressources et respecter l'environnement Apport de la chimie au respect de l'environnement Chimie durable : – économie d'atomes ; – limitation des déchets ; – agro ressources ; – chimie douce ; – choix des solvants ; – recyclage. Valorisation du dioxyde de carbone. Extraire et exploiter des informations en lien avec : – la chimie durable, – la valorisation du dioxyde de carbone pour comparer les avantages et les inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement

Expériences

- ✦ Synthèse de la chalcone sans solvant
- ✦ Synthèse au micro-onde d'un ester
- ✦ Mesures de rendement de l'ester

Table des matières

1 La théorie	2
1.1 Principes de la chimie verte	2
1.2 Économie d'atomes	3
1.3 Rendement	3
2 Procédés de chimie durable	4
2.1 Utilisation de ressources renouvelables	4
2.2 Choix du solvant	4
2.3 Chimie et énergie	7
3 Les déchets	8
3.1 Biodégradabilité	8
3.2 Valorisation des déchets : l'exemple du CO ₂ supercritique	9
4 Exemple concret et complet	10

Introduction

La chimie a pour mission de répondre aux besoins grandissants des populations en matériau (métallurgie, polymères), médicaments ou en produits cosmétiques par exemple. Cependant, les dernières décennies ont été marquées par la prise de conscience de l'impact de l'Homme sur l'environnement (pesticides, émissions de gaz à effet de serre...).

En résumé : consommer moins, recycler plus, être plus sûr. Il ne faut pas que nos actions présentes soient néfastes pour les générations futures.

1 La théorie

Cette section serait, en pratique face à une vraie classe, abordée en analyse documentaire, sous la forme d'un tableau collaboratif des 12 principes.

1.1 Principes de la chimie verte

C'est dans l'optique de limiter cet impact qu'en 1998, les 12 principes de la chimie verte ont été énoncés :

- 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 : Eviter d'utiliser des groupements temporaires tels que des groupements protecteurs, activateurs, auxiliaires chiraux ou autres.
- P9 : Utiliser des catalyseurs sélectifs plutôt que des réactifs stoechiométriques.
- 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.

Source : *Paul T. Anastas et John C. Warner, Green Chemistry : Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998.*

Projeter et résumer. Ces principes sont définis par l'UNESCO. Il peut être intéressant de les classer en fonction de catégories : "avant, pendant, après", ou "pour qui c'est dangereux".

1.2 Économie d'atomes

Principes appliqués : 2

Pour la réaction $aA + bB = pP + dD$ où pP sont les produits et dD les déchets, on nomme économie d'atome

$$E_a = \frac{pM_P}{aM_A + bM_B}$$

On veut que cette économie d'atome soit de 1. Cela quantifie les pertes d'atomes, *i.e.* la production de déchets.

Exemple :

Synthèse de l'Aspirine, ou acide acétilsalicylique.

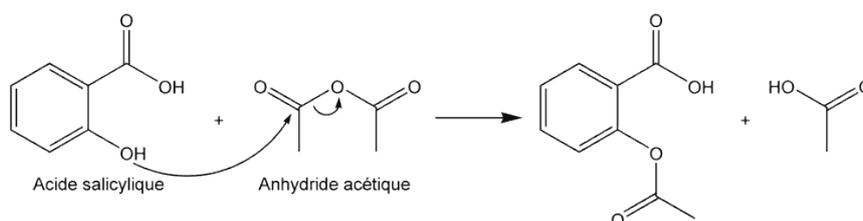
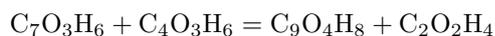


FIGURE 1 – Synthèse de l'aspirine.



$E_A = 75\%$, ce qui veut dire que 25 pourcent des atomes sont gâchés. Cependant ici le déchet est de l'acide éthanoïque, peu dangereux et très utile dans de nombreuses situations. Il peut d'ailleurs être recyclé en anhydride éthanoïque et resservir à la même synthèse.

1.3 Rendement

Principes appliqués : 2, 6, 9

Rappel : On définit le rendement comme le rapport de l'avancement final sur l'avancement maximal (par rapport au réactif limitant donc). Le but traditionnel de la chimie est de maximiser le rendement, afin de minimiser les pertes de réactif et de maximiser la quantité de produit. En chimie verte il faut aussi le maximiser, mais en tenant compte des enjeux environnementaux.

Ainsi une compétition peut exister entre le rendement et l'énergie à fournir, ou le rendement et la quantité de réactif non-limitant à introduire, et donc avec l'économie d'atome. La chimie de la vraie vie est toujours une compétition entre les enjeux environnementaux et les enjeux économiques.

Un autre rendement peut être défini, il s'agit du rendement énergétique, conformément au principe 6. 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/atmosphériques.

2 Procédés de chimie durable

2.1 Utilisation de ressources renouvelables

Principes appliqués : 7

En chimie, on utilise entre autres 3 types de matières premières : la houille, le pétrole et la biomasse. La houille et le pétrole sont des ressources fossiles qu'il est important de préserver, c'est pourquoi la biomasse présente un intérêt crucial. Ainsi, le but du jeu serait de remplacer progressivement le pétrole et la houille par la biomasse dans la synthèse des produits sur lesquelles toute l'industrie se base. Par exemple, la synthèse d'un carburant à partir de la biomasse et non pas du pétrole serait un pas en avant colossal dans la crise énergétique que nous traversons.

Les biocarburants constituent une solution intéressante à cet enjeu économique et environnemental. Cependant, il s'agirait de ne pas entrer en compétition avec l'industrie agro-alimentaire. Les biocarburants de première génération, issus de produits alimentaires comme le biodiesel (huiles de colza, tournesol, soja) ne sont donc pas une solution parfaite.

Petit calcul

On consomme en France 50 milliards de litres de carburant par an. Un hectare de colza permet de produire 1000 litres de biocarburant. La France fait 50 millions d'hectares. Il faudrait donc à peu près la surface de la France en colza pour subvenir à ses besoins en biocarburants uniquement.

Une autre solution serait donc de développer des biocarburants de seconde génération, fabriqués à partir de résidus agricoles et forestiers. Cependant, ils nécessitent une mobilisation importante des sols et donc ne sont pas viables. Une troisième génération de biocarburants, issus d'algues, pourrait être la solution mais elle est encore en développement.

2.2 Choix du solvant

Principes appliqués : 5, 1, 4, 7, 12

Mis à part l'eau, aucun solvant n'est sans danger, que ce soit pour la santé humaine ou pour l'environnement. On veut donc choisir un solvant qui soit adapté à la réaction que l'on veut réaliser, mais aussi aux enjeux environnementaux et médicaux.

Par exemple, le cyclohexane et le benzène sont tous les deux des solvants organiques apolaires aprotiques, de propriétés physico-chimiques très proches, comme projeté sur la présentation. Cependant quand on compare les risques pour la santé de ces deux solvants, on voit que le Benzène est BEAUCOUP plus dangereux, puisqu'il est ce que l'on appelle CMR (cancérogène, reprotoxique, mutagène). Ainsi quand on peut on a tout intérêt à remplacer le benzène par du cyclohexane.

Préférables	Utilisables	Indésirable
Eau	Cyclohexane	Pentane
Acétone	Heptane	Hexane(s)
Ethanol	Toluène	Ether diéthylique
Acétate d'éthyle	Méthylcyclohexane	Dichlorométhane
Acétate d'isopropyle	Acide acétique	1,2-Dichloroéthane
Méthanol	Tétrahydrofurane	Pyridine
Butanol	Toluène	Benzène

FIGURE 2 – De manière générale, voici un tableau des solvants classiques, en fonction de leur taux d'utilisabilité en chimie verte. Remarque : l'acétique est plus safe que le méthanol. L'éther diéthylique est remplacé par le THF dans la vraie vie. La raison de sa dangerosité est son haut taux d'inflammabilité.

	benzene	cyclohexane
masse molaire	78.11 g/mol	84.16 g/mol
densité	876 kg/m ³	779 kg/m ³
polarité	non	non
proticité	non	non
miscibilité à l'eau	non	non
T _{eb}	80.1°C	80.7°C
T _{liq}	5.5°C	6°C

Etiquette



BENZÈNE

Danger

- H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
- H350 - Peut provoquer le cancer
- H340 - Peut induire des anomalies génétiques
- H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
- H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
- H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
- H315 - Provoque une irritation cutanée

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
200-753-7

Etiquette



CYCLOHEXANE

Danger

- H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
- H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
- H315 - Provoque une irritation cutanée
- H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges
- H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.
203-806-2

FIGURE 3 – Benzene ou cyclohexane ? Remarque : polarité ≈ 0 .

On peut également choisir de ne pas utiliser de solvant, comme par exemple dans la synthèse de la chalcone.

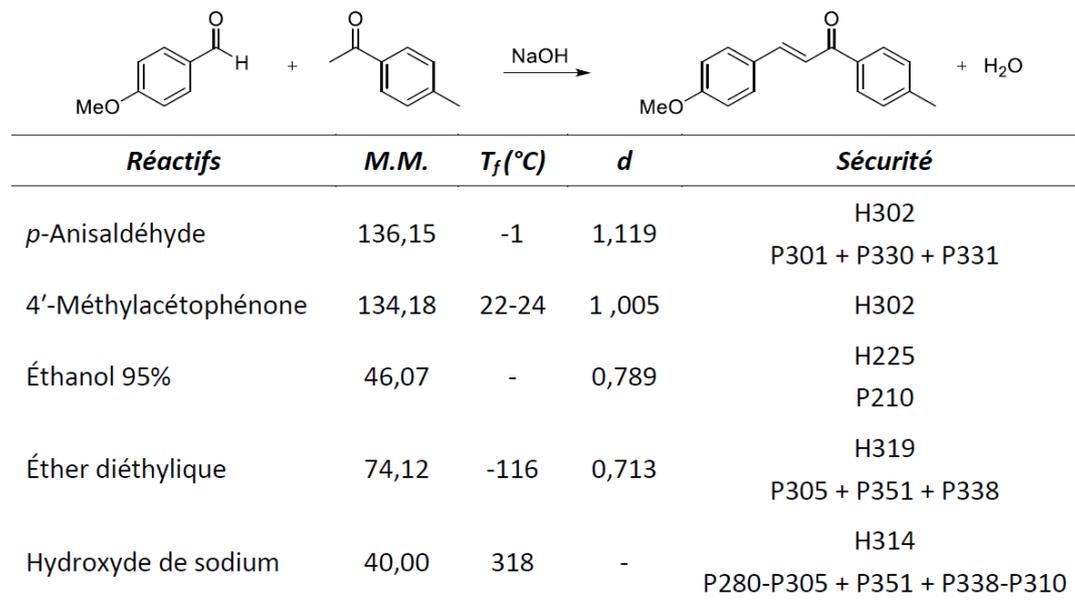


FIGURE 4 – Synthèse de la chalcone

Synthèse sans solvant d'une chalcone et purification

⚡ Drouin, manip 90

⌚ 1 heure

Matériel :

- mortier + pilon (et/ou spatule)
- 680 mg (5,0 mmol) de p-anisaldéhyde
- 670 mg (5,0 mmol) de 4'-méthylacétophénone
- 200 mg (5,0 mmol) de NaOH solide
- filtre à verre fritté
- tampon pour tasser le solide sur le filtre
- Büchner
- montage à reflux + évaporateur rotatif
- éthanol à 95%

Allumer un banc Kofler pour la caractérisation. **Synthèse** : Dans un mortier, déposer la p-anisaldéhyde, la 4'-méthylacétophénone et la soude. Broyer le mélange pendant une dizaine de minute. Ajouter 10 mL d'eau distillée et mélanger le tout soigneusement en délogant le solide se trouvant sur les parois du mortier à l'aide du pilon ou d'une spatule. Filtrer la suspension à l'aide d'un verre fritté. Rincer le mortier et le pilon avec 5 mL d'eau distillée qui sont aussi filtrés. Laver le solide avec une nouvelle portion de 5 mL d'eau distillée, tasser à l'aide d'un tampon et laisser sécher sous pression réduite pendant 10 min.

Purification : Recristalliser le solide dans l'éthanol à 95%. Peser la masse de réactif obtenue. Calculer le rendement.



Caractérisation de la chalcone

↗ Drouin

⊖ 1 min

Déterminer la température de fusion du produit. On attend un température d'environ 94°C.

Cette synthèse sans solvant est donc possible, cependant il m'a fallut 10 minutes de pilonnage avec un mortier pour la réaliser. La question de l'énergie à dépenser pour faire la réaction se pose.

2.3 Chimie et énergie

Principes appliqués : 6 et 9, 3, 5, 8.

La chimie douce consiste à se placer dans des condition réactionnelles proches des conditions ambiantes/atmosphériques, en respectant les règles suivantes :

- Chauffer le moins possible, et le moins longtemps possible
- Travailler avec de basses pressions (typiquement à pression atmosphérique)
- Catalyser les réactions

Un exemple de pratique innovante de la chimie douce est l'utilisation d'un four à micro-ondes pour chauffer un milieu réactionnel.



Synthèse de l'ester de poire avec un micro-ondes

↗ JFLM 2

⊖ 6 min

Matériel :

- micro-ondes (500 W)
- erlenmeyer de 10 mL
- 2 pipettes graduées de 5 mL
- pipette Pasteur
- thermomètre
- 1.5 mL d'acide éthanoïque glacial
- 3.0 mL de 3-méthylbutan-1-ol
- acide sulfurique concentré

Prélever 1,5 mL d'acide éthanoïque glacial et 3,0 mL d'alcool, les mettre dans l'erlenmeyer. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et placer dans le four à micro-ondes pendant 30 s à 100 W plusieurs fois (4 fois?). 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 a formé de l'acétate de 3-méthylbutyle.

Calcul de rendement énergétique

Un protocole classique de synthèse d'ester de poire donne un temps de chauffe de 30 minutes à reflux au chauffe ballon pour une quantité dix fois plus grande. Un chauffe ballon a une puissance typique de 100W. Nous avons effectué 4 chauffages de 30 secondes à 100W. Ainsi notre montage a consommé $30 \times 100 / 2 \times 100 \times 2 \simeq 7.5$ fois moins d'énergie pour la même synthèse.

Montage à reflux

On utilise le montage à reflux suivant (on chauffe 30 minutes). On ajoute d'abord dans le ballon 5 mL d'acide sulfurique concentré, 3 pierres ponce, 12,8 g d'éthanol pur et 16,8 g d'acide éthanoïque pur.

On a vu jusqu'ici des synthèses avec peu de déchets, mais il arrive que l'on soit obligé de produire des déchets, ou que les produits deviennent des déchets après utilisation, comme pour le cas des plastiques d'emballage. Que faire des déchets ?

3 Les déchets

Objectif : 100% biodégradables ou recyclables, 100% recyclés.

3.1 Biodégradabilité

Principes appliqués : 3, 4, 10

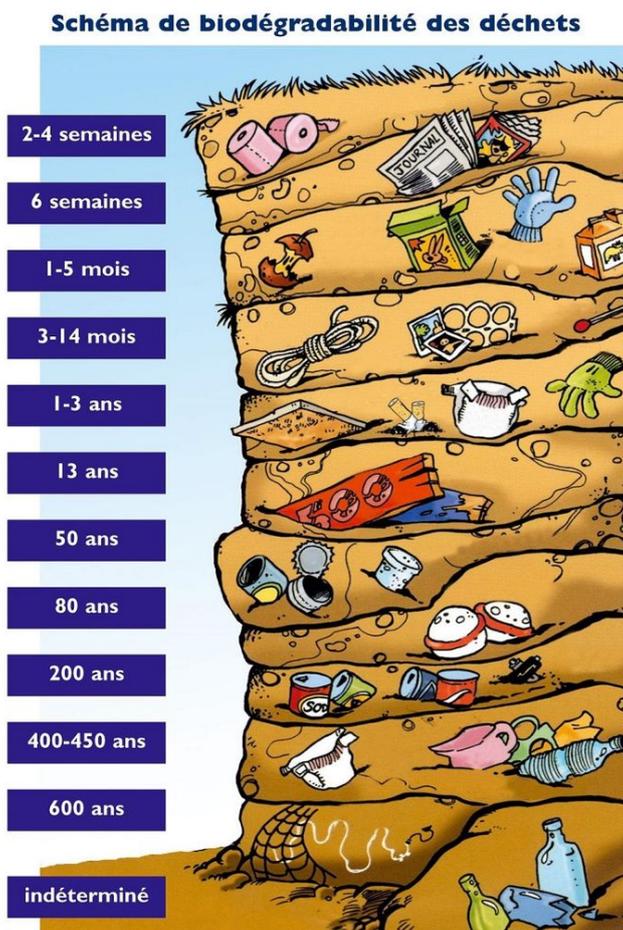


FIGURE 5 – Temps de dégradation des déchets humains.

Les plastiques biodégradables sont un enjeu majeur de la chimie moderne, puisque les plastiques usuels mettent des centaines d'années à se dégrader dans les sols, et que leur usage est monnaie courante. La chimie du plastique s'est donc tournée rapidement vers les plastiques biodégradables, basés par exemple sur l'amidon de maïs.



Polymère biodégradable

🔗 Le livre de TP

⌚ n minutes

Matériel :

- Bain-marie (cristalliseur avec plaque chauffante)
- Bécher de 100mL
- Agitateur magnétique
- 2,5g d'amidon de maïs (Maïzena)
- Glycérol
- Acide chlorhydrique à 0.1 M
- Hydroxyde de sodium à 0.1 M
- Boîte de Pétri
- Graisse

Préparer un bain-marie à une température de 90 °C. Dans un bécher de 100 mL, peser 2,5 g d'amidon de maïs. Ajouter 2 mL de glycérol. Ajouter trois gouttes de colorant alimentaire liquide, 20 mL d'eau distillée et 3 mL d'acide chlorhydrique 0.1 M tout en agitant. Chauffer la préparation au bain-marie à une température de 90 °C jusqu'à épaississement (15 min environ). Ajouter hors du bain-marie 3 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0.1 M sous agitation, puis verser le contenu du bécher dans une boîte de Pétri en verre *préalablement graissée* qui sera placée 1 h à l'étuve.

Ce plastique ici a les propriétés d'un plastique usuel et pourrait être thermoformé pour faire des sacs ou autres objets. Son gros avantage est qu'une fois au contact de l'eau, il se désagrège. Étant formé principalement d'amidon de maïs et de glycérol, il n'est pas dangereux pour l'environnement.

3.2 Valorisation des déchets : l'exemple du CO₂ supercritique

Principes appliqués : 1, 5, 7

Il est tout à fait possible que les déchets d'une réaction puissent être réutilisés pour d'autres réactions. Par exemple, le CO₂ est un gaz à effet de serre nocif et très souvent indésirable. Cependant, il est possible de l'utiliser sous sa forme supercritique dans l'extraction de la caféine.

Un fluide supercritique est un fluide se comportant à la fois comme un liquide et un gaz. Un tel fluide est obtenu à des températures et pressions supérieures à celle d'un point particulier appelé point critique. Pour le CO₂, ce point critique est situé à $P_C = 73.8$ bar et $T_C = 31^\circ\text{C}$, ce qui a l'avantage d'être à température quasiment ambiante et donc de diminuer les chances de dégrader le produit voulu, même si la pression nécessaire est relativement élevée.

L'idée est de solubiliser la caféine dans le CO₂ supercritique et, une fois l'extraction réalisée, de diminuer la pression pour transformer le CO₂ en gaz et libérer la caféine. Ainsi, l'extraction est bien plus facile, rapide et sûre qu'avec l'utilisation du dichlorométhane en tant que solvant, qui est toxique.

4 Exemple concret et complet

➤ [ibuprofene.pdf](#)

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/un-exemple-de-chimie-verte-la-synthese-industrielle-de-libuprofene-787>

Conclusion

Comme beaucoup de disciplines, la chimie se doit de réduire son impact sur l'environnement. La chimie durable, présentée dans cette leçon, a pour but de satisfaire à cet objectif. Pour cela, chaque réactif, chaque produit, chaque condition expérimentale d'une réaction est soigneusement étudié afin que celle-ci puisse s'inscrire dans cette notion de chimie durable.

Commentaires issues de l'oral blanc du 4 mai 2020

- Il peut être une bonne idée de catégoriser les 12 principes en plusieurs groupes afin de les présenter succinctement et de montrer leurs intérêts (exemples : avant la réaction/pendant la réaction/après la réaction ou bien économie/limiter l'impact sur la réaction/limiter le risque)
- Comment récupérer l'acide éthanoïque dans la synthèse de l'aspirine ? Via une distillation fractionnée ou bien en isolant l'aspirine avec de l'acétate d'éthyle pour solvant
- Maximiser le rendement c'est bien pour économiser des réactifs, des solvants (pour la réaction ET la purification), de l'énergie, de l'argent et pour limiter l'utilisation d'espèces toxiques
- Un solvant est indésirable pour diverses raisons : sa toxicité sur l'Homme, sa dangerosité pour l'environnement (exemple : trou dans la couche d'ozone à cause du monoxyde de carbone), ou parce qu'il est explosif (exemple : l'éther diéthylique a un point flash assez bas)
- De manière générale, on préfère un solvant toxique à un solvant volatile et/ou inflammable/explosif.
- Autres exemples de solvants préférables : isopropanol, DMSO
- Le méthanol est un solvant pas hyper bien car son ingestion engendre des troubles du système nerveux pouvant mener à la perte de la vue. On peut se dire que tout va bien si on l'ingère pas mais le contact cutané ou bien l'inhalation de méthanol sous forme de vapeur peut être dangereuse
- Comment caractériser une chalcone ? Kofler, spectro UV-visible (la chalcone est jaune), spectro IR (liaison C=O plus faible à cause de la conjugaison avec d'autres liaisons doubles, en vrai c'est un effet faible), spectro RMN, CCM ou chromatographie liquide haute performance (HPLC)
- Comment mélanger des solides en industrie ? Avec un broyeur à bille dans un récipient en rotation. Dans tous les cas, l'économie de solvants se paie par une dépense d'énergie mécanique.
- La notion de "chimie douce" est très spécifique et concerne les conditions de polycondensation dans la synthèse des verres, il faut donc parler de "source alternative d'énergie en chimie" quand on aborde la partie avec la synthèse de l'ester au micro-ondes
- Un micro-ondes excite les modes rotationnels de la molécule d'eau (et pas les modes vibratoires qui sont dans le bas infrarouge et non pas dans le domaine des ondes micrométriques)
- Deux notions à différencier : biosourcé (qui vient de réactifs bios) et biodégradable. Le polymère à base d'amidon est les deux à la fois, mais c'est pas toujours le cas comme par exemple l'acide polylactique
- D'ailleurs la réaction entre l'amidon et le glycérol n'en est pas vraiment une : l'amidon est déjà un polymère et le glycérol a le rôle du plastifiant, *i.e.* il empêche l'agrégation des chaînes de polymère et il empêche la formation de liaisons H

- On peut discuter de la place dans la leçon de la partie sur le CO₂ supercritique. En effet, ça peut rentrer dans une partie 'solvants alternatifs' à laquelle on peut rajouter les exemples des solvants perfluorés mais surtout de **liquides ioniques** (anions+cations organiques encombrés, quasiment aussi importants que l'eau en tant que solvant en chimie durable). Nous justifions dans cette leçon la place du CO₂ supercritique en tant que déchet revalorisé en disant que pour un lycéen, le CO₂ est perçu comme un déchet.
- Il est intéressant d'aborder la place de l'eau en tant que denrée rare dans certaines régions pour nuancer son utilisation en chimie durable. Le mieux, c'est quand il n'y a pas de solvant.