

CHIMIE VERTE

CONCEPTS ET APPLICATIONS



JACQUES AUGÉ ET
MARIE-CHRISTINE
SCHERRMANN

Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann

Chimie verte

Concepts et applications

SAVOIRS ACTUELS

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Image de couverture: Arête des Dômes de Miage, Massif du Mont Blanc, © Dean Moriarty/fotolia.

Imprimé en France

© 2016, EDP Sciences, 17 avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf, 91944 Les Ulis Cedex A

et

CNRS Éditions, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'oeuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences: 978-2-7598-0976-9

ISBN CNRS Éditions: 978-2-271-09167-3

Préface

Depuis la prise de conscience des problèmes de santé humaine liés à la pollution, aux rejets toxiques, au dégagement dans l'atmosphère de gaz à effet de serre, mais aussi en raison des difficultés de plus en plus grandes rencontrées lors de l'extraction des matières premières du sous-sol, l'attitude scientifique la plus responsable est de complètement revoir les produits industriels et les procédés qui les produisent afin de concevoir de nouveaux composés utiles à l'Homme en englobant tous les paramètres d'un développement durable, alliant les aspects économiques, environnementaux et sociétaux lors de leur production et de leur élimination. La chimie verte constitue alors un excellent moyen pour atteindre ces objectifs.

Le but de cet ouvrage édité par le CNRS dans la très réputée collection *Savoirs Actuels* est de comprendre les concepts et les objectifs de la chimie verte, de connaître les indicateurs dont elle s'est dotée pour l'évaluation de la « vertitude » d'un produit ou d'un procédé, de prendre conscience des avancées récentes dans tous les domaines de la chimie, en insistant plus spécialement sur les procédés permettant de limiter les déchets, la toxicité des produits et la dangerosité des procédés de production et d'élimination.

Formellement, la chimie verte est née à la fin du xx^{e} siècle avec l'énoncé des douze principes qui constituent réellement la feuille de route des chimistes engagés dans cette voie. Ces douze principes de chimie verte ont ensuite été complétés par les douze principes d'ingénierie verte plus généraux. Le chapitre 1 rappelle l'ensemble de ces principes en expliquant leur portée. Il propose des critères et des indicateurs de chimie verte, permettant de comparer rapidement différents procédés et de mettre en valeur ceux qui sont les plus vertueux. Compte tenu de l'urgence concernant les gaz à effet de serre, l'accent est mis sur le recyclage chimique du CO_2 permettant de nouvelles approches.

Le chapitre 2 est consacré à « l'économie d'atomes » qui constitue la pierre angulaire de toute transformation chimique, tant du point de vue matière que du point de vue énergie. En effet, toute perte d'atomes lors d'une transformation chimique est une perte de matière et corollairement un gâchis d'entropie, qui nuit à l'organisation de la matière que l'on désire habituellement créer en chimie. Outre les réactions à économie d'atomes de 100 %, englobant les réactions multi-composants et les réactions domino, sont décrites également les réactions d'oxydation sur lesquelles des progrès

considérables ont été réalisés récemment, puisqu'on peut se limiter souvent à une simple perte d'eau.

Le chapitre 3 décrit un grand nombre de processus de catalyse, hétérogène et homogène, avec des catalyseurs enzymatiques, métalliques, acido-basiques ou organiques. S'il reprend parfois des réactions décrites au chapitre précédent, il s'attache essentiellement à décrypter les mécanismes, permettant de comprendre comment on peut accéder aux produits énantiomériquement purs, qui sont d'une importance considérable dans l'industrie pharmaceutique. Ce chapitre est donc plus précisément axé sur la catalyse asymétrique.

Partant des problèmes de toxicité, et donc de sécurité, liés à l'usage intensif des solvants en chimie, le chapitre 4 est consacré aux solvants alternatifs et aux procédés multiphasiques. Les propriétés uniques de l'eau sont bien décrites afin de comprendre les potentialités d'une nouvelle chimie dans et sur l'eau. Parmi les fluides supercritiques, mention particulière est faite au CO₂ supercritique qui présente de multiples avantages. D'autres solvants alternatifs tels que les liquides ioniques, parfois à tâche spécifique, les solvants fluorés, les polyéthylène glycols sont étudiés et évalués en termes de chimie verte. Enfin, en lien avec le chapitre 6 sur la biomasse, sont décrits de nouveaux solvants bio-sourcés.

Le chapitre 5 a trait aux méthodes alternatives d'activation en chimie, telles que la mécanochimie, la chimie sous micro-ondes, la sonochimie, la photochimie. Ces procédés sont évalués et comparés par rapport aux procédés conventionnels. Mention toute particulière est faite aux procédés en flux continu qui commencent à être utilisés avec succès dans l'industrie pour réduire les coûts, les temps de réaction, les dangers intrinsèques liés aux effets d'échelle, pour améliorer la sélectivité des produits, réduire les quantités de catalyseurs nécessaires et pour suivre en temps réel le déroulement des réactions.

Quant au chapitre 6, il est entièrement consacré à la biomasse, essentiellement d'origine végétale encore aujourd'hui. La composition chimique de celle-ci est analysée de façon à comprendre comment elle peut être disséquée pour un usage en chimie. Si la biomasse est dégradée, notamment sous forme de déchets, il peut être avantageux de l'utiliser à des fins énergétiques. En revanche, pour la chimie fine, on a intérêt à utiliser la biomasse déjà élaborée, à la modifier éventuellement car elle est déjà polyfonctionnelle (par exemple, elle possède des groupements oxygénés, ou comprenant des atomes d'azote). Cette nouvelle approche que les auteurs appellent « végétalochimie » peut permettre de s'affranchir de la pétrochimie qui nécessite des étapes d'oxydation toujours problématiques (car ne répondant souvent pas aux principes de la chimie verte) pour mettre sur le marché des produits de spécialité.

Des exercices sont proposés dans tous les chapitres. Placés dans le corps du texte, ils permettent au lecteur de s'assurer de la bonne compréhension des concepts au moment où ceux-ci sont abordés. Les solutions de ces

25 exercices sont données dans les annexes qui regroupent aussi quelques rappels de chimie étudiés classiquement en master.

Enfin, l'intérêt de l'ouvrage, qui s'attache à mentionner les publications originales parfois anciennes, réside dans le fait que toutes les affirmations, toutes les démonstrations, tous les exemples, s'appuient sur la littérature scientifique comprenant près de 1 000 publications académiques et industrielles, ainsi que brevets et données Internet. Parmi celles-ci, la grande majorité est extrêmement récente et issue des journaux internationaux à fort indice d'impact, montrant par là les innovations fortes de la chimie, reconnues par l'ensemble de la communauté des chimistes.

Le lecteur appréciera donc tout particulièrement la vue d'ensemble qu'aborde ce livre unique sur la chimie verte en ce début du XXI^e siècle. La prise en compte d'une approche chimie verte dans des procédés de production de composés retrouvés dans tous les aspects de la vie humaine (santé, numérique, matériaux, énergie, etc.) est devenue une obligation morale, au vu des accidents majeurs survenus au cours du XX^e et au début du XXI^e siècle, mais surtout une obligation économique dès lors que l'on veut bien se placer à l'échelle du développement durable et du devenir de notre planète. À ce titre, les procédés en microréacteurs à flux continus sont particulièrement innovants et seront source d'inspiration sans aucun doute pour les chimistes, qu'ils soient jeunes ou confirmés, ainsi que pour nos hommes politiques et régulateurs.

Dr Bruno Figadère
Directeur de recherche au CNRS

Les auteurs remercient les experts nommés par le CNRS ainsi que Dr Florian Gallier et Dr Jacques Uziel de l'Université de Cergy Pontoise et Prof. Alberto Marra de l'Université de Montpellier pour leurs relectures attentives.

Table des matières

1	Problématique du développement durable et chimie	1
1	Introduction	1
2	Aspects énergétiques	2
3	Principes de chimie verte	4
3.1	Énoncé des 12 principes de chimie verte	4
3.2	Principe de prévention des déchets	5
3.3	Principe d'économie d'atomes	6
3.4	Toxicité et écotoxicité	6
3.5	Solvants et auxiliaires	7
3.6	Principe d'efficacité énergétique	7
3.7	Utilisation des matières renouvelables	8
3.8	Groupes protecteurs	8
3.9	Principe de catalyse	8
3.10	Principe de biodégradabilité	9
3.11	Analyse en temps réel	9
3.12	Diminution des risques chimiques	9
4	Principes d'ingénierie verte	9
4.1	Énoncé des 12 principes d'ingénierie verte	9
4.2	Principe de limitation du danger intrinsèque	10
4.3	Principe d'optimisation des opérations de séparation et purification	10
4.4	Principe d'efficience	11
4.5	Tirer plutôt que pousser	11
4.6	Principe de conservation de la complexité	11
4.7	Durable plutôt que pérenne	11
4.8	Principe d'adaptation	12
4.9	Principe d'uniformisation	12
4.10	Principe d'intégration des flux	12
4.11	Principe de récupération	12
5	Critères de chimie verte	13
5.1	Au niveau sociétal	13
5.2	Au niveau d'une infrastructure	13
5.3	Au niveau d'une compagnie	13
5.4	Au niveau des procédés	14
6	Indicateurs de chimie verte liés aux masses	14
6.1	Économie d'atomes	14
6.2	Indicateurs liés aux déchets	16
6.3	Indicateurs liés aux entrants	16
6.4	Économie de matière	18

6.5	Outils d'évaluation de l'économie de matière	20
7	Analyse de cycle de vie	21
7.1	Définition des objectifs et du champ de l'étude	21
7.2	Inventaire du cycle de vie	22
7.3	Évaluation des impacts environnementaux.	22
7.4	Interprétation de l'analyse de cycle de vie	22
7.5	Représentation multicritères de la vertitude.	23
8	Cycle anthropique du CO ₂	23
8.1	Principe de calcul du facteur d'émission de CO ₂	24
8.2	Les différentes méthodes pour réduire le taux de CO ₂	26
8.3	Recyclage chimique du CO ₂	28
9	Matières premières critiques.	30
10	Aspects réglementaires	30
10.1	Réglementation REACH (<i>Register, Evaluation, Authorization, Chemicals</i>)	30
10.2	Réglementation CLP (<i>Classification, Labellisation, Packaging</i>)	32
10.3	Directive européenne 2009/28/CE	32
	Références	33
2	Réactions à économie d'atomes optimale	35
1	Hydrogénation	36
1.1	Réduction	36
1.2	Alkylation réductive	37
2	Oxydation	38
2.1	Oxydation par l'oxygène moléculaire.	39
2.2	Oxydation par H ₂ O ₂	47
2.3	Couplage oxydatif.	51
3	Économie redox	60
3.1	Économie redox par isomérisation.	61
3.2	Économie redox par transfert d'hydrogène.	62
3.3	Économie redox par dismutation	65
4	Addition de HY (Y = O, N, S) sur double et triple liaisons	66
4.1	Hydratation	66
4.2	Hydroalcoylation	67
4.3	Hydrocarboxylation	68
4.4	Hydroamination	70
4.5	Hydrocarbamoylation	73
4.6	Hydrothiolation	73
5	Création de liaisons C-C <i>via</i> des transpositions prototropiques	75
5.1	Réactions mettant en œuvre un complexe π-allylique	75
5.2	Hydro <i>versus</i> carbaméallation.	75
5.3	Alcynylation.	85
5.4	Création de liaisons C-C <i>via</i> un vinylidène métal	86
5.5	Réactions du méthylène activé	88
6	Carbonylation	88
6.1	Carbonylation des alcools	89
6.2	Amidocarbonylation	90
6.3	Carbonylation de Reppe	91

7	Réactions péricycliques	92
7.1	Cycloadditions [4+2]	92
7.2	Cycloadditions [2+2]	94
7.3	Cycloadditions [3+2]	94
7.4	Cycloadditions [2+2+2]	97
7.5	Réaction ène, réaction et cyclisation de Prins	98
8	Réactions d'aldolisation	100
9	Additions conjuguées	102
10	Réactions domino	103
10.1	Réactions domino biocatalysées	103
10.2	Réactions domino catalysées par un métal de transition	103
10.3	Réactions domino radicalaires	106
10.4	Réactions domino Michael- α -alkylation et Michael-aldolisation	107
10.5	Réaction domino Knoevenagel-hétéro Diels-Alder	108
10.6	Réactions multicomposants <i>via</i> imine ou iminium	108
10.7	Réactions multicomposants à base d'isonitrile	114
10.8	Réactions multicomposants de Hantzsch et de Biginelli	122
10.9	Réaction de Gewald	124
	Références	125
3	Catalyse	133
1	Introduction	133
2	Catalyse hétérogène	134
2.1	Choix du catalyseur	136
2.2	Solides minéraux à caractère acido-basique	136
2.3	Hétéropolyacides (HPA)	137
2.4	Solides à porosité contrôlée	139
2.5	Catalyseurs métalliques	147
2.6	Chimie organométallique de surface	153
3	Catalyse organométallique homogène	154
3.1	Réduction	155
3.2	Oxydation	163
3.3	Création de liaisons C-C ou C-N <i>via</i> un complexe π -allylique	178
3.4	Création de liaisons C-C par couplage organométallique	180
3.5	Création de liaisons C-C par couplage organométallique avec transfert d'hydrogène	185
3.6	Création de liaisons C-C par hydrométallation asymétrique	193
3.7	Métathèse des alcènes et des alcynes	198
3.8	Autres réactions de création de liaison C-C <i>via</i> un métal-carbène	204
3.9	Création de liaison C-C par cycloaddition asymétrique	208
4	Catalyse par des acides de Lewis et des acides de Brønsted	210
4.1	Hydrolyse des dithioacétals	210
4.2	Cycloadditions énantiosélectives	211
4.3	Réduction énantiosélective du groupe carbonyle	213
4.4	Réactions d'aldolisation énantiosélectives	214
4.5	Réactions de Friedel-Crafts énantiosélectives	215
4.6	Activation de la liaison C-H sp^3	216
4.7	Catalyse par les sels d'or	217

5	Catalyse enzymatique	218
5.1	Cinétique enzymatique	219
5.2	Inhibition.	220
5.3	Spécificité enzymatique	221
5.4	Hydrolases	222
5.5	Oxydo-réductases	228
5.6	Lyases	240
5.7	Transférases	246
5.8	Isomérases	249
6	Organocatalyse.	250
6.1	Organocatalyseurs	250
6.2	Additions nucléophiles sur une double liaison C=O	253
6.3	Additions conjuguées.	255
6.4	Additions nucléophiles sur la double liaison C=N.	261
6.5	Fonctionnalisation en α des composés carbonyles	262
6.6	Cycloadditions	264
	Références	265
4	Solvants alternatifs	277
1	Introduction.	277
1.1	Sécurité, cycle de vie et paramètres écologiques	277
1.2	Propriétés des solvants	280
2	L'eau.	282
2.1	Structure et propriétés de l'eau	282
2.2	Solutions aqueuses	283
2.3	Hydratation hydrophobe	285
2.4	Interactions hydrophobes.	288
2.5	Réactivité dans et sur l'eau	288
3	Fluides supercritiques	304
3.1	Propriétés des fluides supercritiques	304
3.2	Réactivité dans les fluides supercritiques.	305
4	Solvants bio-sourcés ou agrosolvants.	310
4.1	Généralités et exemples	310
4.2	Glycérol.	312
4.3	2-Méthyltétrahydrofurane	313
5	Liquides ioniques	314
5.1	Structures et propriétés des liquides ioniques.	314
5.2	Liquides ioniques comme milieu réactionnel.	318
6	Solvants fluorés et techniques associées.	324
6.1	Propriétés des solvants fluorés	324
6.2	Solvants fluorés comme milieu réactionnel.	324
7	Polyéthylène glycols	329
7.1	Propriétés des polyéthylène glycols.	329
7.2	Polyéthylène glycols comme milieu réactionnel.	330
	Références	333
5	Méthodes alternatives en synthèse	339
1	Introduction.	339
2	Chimie sans solvant	339
2.1	Principe.	339
2.2	Exemples	341

3	Microondes	345
3.1	Principe	345
3.2	Exemples	347
4	Ultrasons	351
4.1	Principe	352
4.2	Exemples	353
5	Photochimie	359
5.1	Principe	359
5.2	Exemples	361
6	Microréacteurs et flux continu	372
6.1	Principe	372
6.2	Exemples	378
	Références	400
6	Biomasse	407
1	Généralités	407
1.1	Composition chimique de la biomasse	408
1.2	Propriétés physico-chimiques des principaux constituants	410
1.3	Dépolymérisation de la matière lignocellulosique	411
2	Biogaz	413
2.1	Biohydrogène	413
2.2	Biométhane	414
3	Biocarburants	416
3.1	Généralités sur les biocarburants et les bioliquides	416
3.2	Biocarburants de première génération	416
3.3	Biocarburants de deuxième génération	420
3.4	Biocarburants de troisième génération	425
4	Bioproduits et biomatériaux	427
4.1	Produits issus de la fermentation des sucres	427
4.2	Produits issus de la transformation fonctionnelle des sucres	432
4.3	Produits issus de la dégradation des sucres	437
4.4	Produits issus de la dégradation de la lignine	442
4.5	Produits issus de la filière huiles végétales	442
4.6	Terpènes	445
	Références	446
	Annexes	451
1	Annexes du chapitre 1	451
1.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 6.1)	451
1.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 6.4)	452
1.3	Calcul de l'économie de matière pour un ensemble de séquences réactionnelles	454
1.4	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 8.1)	469
1.5	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 8.1)	469
1.6	Corrigé de l'exercice 5 (paragraphe 8.1)	470
2	Annexes du chapitre 2	470
2.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.1.4)	470
2.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 4.3.2)	471
2.3	Interactions entre molécules ou fragments de molécules	472

2.4	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 7.1)	473
2.5	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 7.3)	475
3	Annexes du chapitre 3.	475
3.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 3.1.1)	475
3.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 3.2.1.4)	477
3.3	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 5.1)	477
3.4	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 5.6.2)	479
4	Annexes du chapitre 4	479
4.1	Constantes physiques des solvants	479
4.2	Paramètres empiriques pour la classification des solvants	480
4.3	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.2)	482
4.4	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 2.4)	482
4.5	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 4.3)	483
4.6	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 5.2)	484
4.7	Corrigé de l'exercice 5 (paragraphe 5.2)	484
5	Annexes du chapitre 5.	485
5.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.2)	485
5.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 6.1)	485
5.3	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 6.2.7)	486
6	Annexes du chapitre 6.	488
6.1	Corrigé de l'exercice 1 (paragraphe 2.2)	488
6.2	Corrigé de l'exercice 2 (paragraphe 3)	488
6.3	Corrigé de l'exercice 3 (paragraphe 4.1.1)	489
6.4	Corrigé de l'exercice 4 (paragraphe 4.5.2)	490
	Références	491

Chapitre 1

Problématique du développement durable et chimie

1. Introduction

La chimie est à la base du développement économique et social des sociétés modernes. La gamme de produits chimiques que nous utilisons au quotidien est extrêmement diverse et ces produits apportent une contribution inestimable à la qualité de nos vies. Dans le domaine de la santé, la conception et la synthèse de produits pharmaceutiques (antibiotiques, anticancéreux, antirétroviraux...) a permis de guérir de nombreuses maladies ou de changer notre mode de vie (contraceptifs...). La découverte et l'utilisation raisonnée de produits phytopharmaceutiques ont permis d'augmenter la quantité des denrées alimentaires de façon spectaculaire et d'en améliorer la qualité. La création de nouveaux matériaux a modifié notre habillement (fibres textiles synthétiques), l'hygiène (détergents, produits de soins), l'habitat (isolants, polymères, peintures), les transports (pots catalytiques, piles à combustible), l'électronique (circuits imprimés, cristaux liquides), le sport et les loisirs (matériaux ultralégers, composites). Toutes ces avancées ont amélioré nos conditions de vie, ce qui a contribué à l'augmentation de l'espérance de vie d'environ 60 %, parallèlement à une augmentation de la population mondiale de 1,6 à 6 milliards d'individus au cours du xx^e siècle (le chiffre de 7 milliards a été atteint en 2011). Malgré toutes ces avancées, l'image de la chimie auprès de la majeure partie de la population est celle d'une industrie polluante et dangereuse, en raison principalement d'un certain nombre de catastrophes industrielles et de rejets nocifs.

Depuis la prise de conscience des répercussions des activités humaines sur les systèmes naturels qui a conduit à la première conférence mondiale sur l'environnement en juin 1972 à Stockholm, divers programmes pour l'environnement ont été mis en place.

Le concept de développement durable a été élaboré en 1987 par la Commission mondiale sur l'environnement et le développement, présidée par le Premier ministre norvégien, Mme Brundtland. Ainsi le développement durable est défini comme étant la capacité des générations présentes à subvenir à leurs propres besoins sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux

leurs. Dès lors il s'agit d'être socialement Équitable, Écologiquement durable, Économiquement viable (les 3 E en français ou les 3 P en anglais pour *People, Planet, Profit*). Pour atteindre ce but, la chimie verte apparaît comme un outil privilégié, la plaçant au cœur même du développement durable.

D'autres concepts où la chimie verte joue un rôle central concernent l'écologie industrielle, issue de l'analogie avec les écosystèmes naturels [1], et définie classiquement comme l'ensemble des pratiques industrielles destinées à réduire la pollution. Il s'agit en fait d'un ensemble d'opérations de rationalisation de la production permettant une réduction importante des consommations d'énergie et de matière, une minimisation des déchets, une réutilisation des rejets pour servir de matières premières à d'autres processus de production. Plus large encore est le concept d'économie circulaire fondé sur sept principes : l'éco-conception en amont pour minimiser les impacts environnementaux, l'écologie industrielle, l'économie de fonctionnalité (il s'agit de privilégier l'usage plutôt que la possession), le réemploi des produits, leur réparation, la réutilisation de certains éléments, le recyclage.

2. Aspects énergétiques

Durant toute la deuxième moitié du xx^e siècle, le développement économique s'est appuyé essentiellement sur les ressources d'origine fossile (pétrole, charbon, gaz naturel) peu chères durant toutes ces années. Dès l'instant où ces matières sont brûlées pour des besoins énergétiques, la combustion engendre du gaz carbonique avec des conséquences non maîtrisées sur le climat et les océans (1 tonne de carbone donne 3,7 tonnes de CO₂). Rappelons qu'il revient à un chimiste, Arrhenius, prix Nobel en 1903, d'avoir dès 1896 lié l'utilisation industrielle des combustibles fossiles à l'effet de serre et à l'augmentation de la température terrestre [2].

Un autre aspect du problème vient du fait que les ressources conventionnelles d'origine fossile ne sont pas inépuisables, même si des progrès sont faits continuellement pour leur extraction. Il est vrai que les réserves en méthane sont immenses dans les océans et les glaces polaires, celui-ci étant emprisonné sous forme de clathrate, mais son exploitation est *a priori* difficile. De même, l'existence du gaz de schiste dans les roches peu perméables est connue depuis très longtemps, leur exploitation intensive ayant débuté en 2005 en adaptant la technique de fracturation hydraulique à un forage horizontal, technique qui permet aussi l'exploitation du pétrole de schiste. Ces ressources non conventionnelles, qui ont, en quelques années seulement, bouleversé la géopolitique [3], posent aujourd'hui de graves problèmes environnementaux. Faire face à ces problèmes pour les résoudre au plus vite et développer d'autres sources d'énergie sont des axes de recherche où la chimie peut jouer un grand rôle.

Toutes les formes d'énergie ne se valent pas et il est nécessaire d'établir une hiérarchie et une équivalence. Odum, prix Crafoord en 1987, définit une hiérarchie liée à un facteur de qualité énergétique, encore appelé

transformité [4]. L'énergie solaire étant considérée comme de moindre qualité (*a contrario* du pétrole, elle ne peut à elle seule être utilisée pour créer un travail mécanique, sans dispositif sophistiqué), elle sert de référence. D'un produit, d'un flux, d'un service, on pourra tirer une énergie, appelée encore exergie. D'autre part, ce produit, ce flux, ce service a emmagasiné de l'énergie à partir de la source initiale du Soleil, appelée émergie (pour *Embedded enERGY*) exprimée alors en seJ (*solar emergy joule*). La transformité est le rapport entre l'émergie et l'exergie, exprimé en seJ/J. Ce rapport est en général élevé. Par exemple, pour le bois, il est de 40 000 seJ/J, alors que pour l'électricité (qui a nécessité plus de transformations pour l'obtenir), il est environ cinq fois supérieur [5]. Ainsi, récupérer 1 joule en brûlant du bois a nécessité au préalable que ce bois ait emmagasiné, au cours de la photosynthèse, 40 000 joules. Cette déperdition naturelle est la conséquence d'un grand nombre de transformations chimiques qui ont eu au final un coût entropique important. Nous verrons en quoi cette notion d'entropie, introduite dès 1865 par Clausius, sert à comprendre le 6^e principe d'ingénierie verte lorsque ce sera l'Homme et non plus la Nature, qui aura à en supporter le coût (paragraphe 4.6).

Une autre distinction entre les différentes formes d'énergie a une grande importance ; c'est celle qui existe entre l'énergie primaire disponible directement sur Terre et l'énergie finale issue de l'énergie primaire. Les énergies primaires sont par ordre d'importance économique actuelle :

- les énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) ;
- les énergies fissiles (uranium, thorium) ;
- les énergies renouvelables (force mécanique des éléments *i.e.* eau et vent, biomasse, rayonnement électromagnétique du Soleil, géothermie).

La transformation des énergies primaires en énergies finales, directement utiles se fait avec un rendement qui est loin d'être égal à 100 %. Il dépend de nombreux facteurs (pertes énergétiques lors des échanges de chaleur, pertes lors des transports, pertes par rayonnement électromagnétique et effet Joule pour le réseau électrique...).

Les énergies fossiles donnent comme énergies finales, directement disponibles, du charbon purifié, des produits pétroliers (essence, gazole et kérosène) et du gaz naturel purifié avec des rendements énergétiques de l'ordre de 50-60 % pour le charbon, de 90 % pour le pétrole et le gaz naturel. Dans ce dernier cas, en dehors des gazoducs, le gaz est liquéfié pour être transporté dans des méthaniers, puis regazéifié dans les ports méthaniers, diminuant d'autant le rendement énergétique.

Les énergies fissiles participent pour une large part en France à la production de l'électricité, énergie finale, directement disponible grâce à un réseau très dense. Ce réseau engendre des pertes, le rendement énergétique en France (en considérant que l'électricité est à peu près de 80 % d'origine nucléaire) étant de l'ordre de 30 %. L'électricité est le cas typique d'énergie finale issue d'une transformation énergétique, essentiellement à partir d'énergie thermique (issue de ressources fossiles, fissiles, biomasse), mais aussi d'énergie mécanique (hydraulique, éolien, hydrolien...) ou photovoltaïque.

3. Principes de chimie verte

En 1991, Anastas qui était alors le responsable de la Direction générale de la Chimie industrielle à l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis, a énoncé le concept de Green Chemistry. L'objectif de la chimie verte, également nommée « chimie en faveur du développement durable » ou « chimie éco-compatible » ou encore « chimie durable », est de 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. En 1998, Anastas et Warner ont proposé douze principes pour mettre en pratique la chimie verte, une chimie moderne respectueuse de l'environnement [6]. Tous ces principes visent à diminuer les rejets, la quantité de matière utilisée, en particulier les ressources non renouvelables, la dépense énergétique ainsi que les risques et les dangers [7].

Pour être vraiment verte, la chimie doit satisfaire complètement les douze principes. Si un seul est satisfait, on peut être très loin de la chimie verte. On s'en approche si la grande majorité des principes sont satisfaits, mais il est clair qu'il faudra se munir d'indicateurs précis pour évaluer la « vertitude » (une verte attitude, *greenness* en anglais) des procédés chimiques.

Dans une industrie chimique idéale, les produits seraient conçus pour avoir le minimum d'impact sur l'environnement, les matières premières seraient d'origine renouvelable (biomasse), les réactions seraient faites avec des catalyseurs recyclables et non des promoteurs stœchiométriques, les procédés n'utiliseraient aucun solvant ou des solvants n'ayant pas d'impact sur l'environnement et recyclables, les synthèses se feraient dans des réacteurs de petites dimensions afin de minimiser tout risque, la dépense énergétique serait maîtrisée, les sous-produits seraient minimisés et si possible recyclés, enfin, les produits seraient manufacturés au voisinage de leur lieu d'utilisation pour minimiser les transports.

Les potentialités de la chimie verte sont immenses, ce qui fait dire à Ryoji Noyori, prix Nobel de chimie en 2001 : « *Green chemistry is not just a mere catch phrase; it is the key to the survival of mankind* » [8].

3.1. Énoncé des 12 principes de chimie verte

1. Il vaut mieux ne pas avoir de déchets que d'avoir à les traiter.
2. Dans une réaction, il faut optimiser l'incorporation des atomes des réactifs dans le produit final.
3. Il est souhaitable de concevoir des synthèses moins dangereuses, qui utilisent et conduisent à des produits peu ou pas toxiques pour la santé et l'environnement.
4. Les produits chimiques doivent être conçus de façon à préserver leur fonction tout en réduisant leur toxicité.
5. L'utilisation des solvants et des substances auxiliaires doit être réduite au maximum.

6. La dépense énergétique doit être réduite en privilégiant les procédés ayant lieu à température et pression ambiantes.
7. Il vaut mieux utiliser les matières renouvelables plutôt que les matières fossiles.
8. Les produits dérivés (protection temporaire par exemple) doivent être évités dans la mesure du possible.
9. Les procédés catalytiques sont supérieurs aux procédés stoechiométriques.
10. Les produits chimiques doivent être conçus en intégrant leur mode de dégradation finale.
11. Des méthodes analytiques en temps réel doivent être mises au point pour contrôler le procédé avant toute formation de substances nocives.
12. Les procédés sont choisis de façon à minimiser les risques d'accidents, de rejets, d'explosions et d'incendies.

3.2. Principe de prévention des déchets

Le premier principe est un principe de prévention. La conception d'un produit n'est plus uniquement faite de manière à ce qu'il réponde aux fonctions auxquelles il est destiné ; l'éco-conception du produit exige de limiter au maximum les émissions et les sous-produits qui ont nécessairement un impact sur l'environnement. Ne pas avoir à traiter, à laver et/ou à éliminer les déchets présente de plus un avantage non négligeable en termes économiques puisque le traitement des rejets peut atteindre 40 % du coût global d'un procédé. Le premier principe, dit principe de prévention, peut être quantifié par le facteur E (ou facteur environnemental de Sheldon), défini dès 1992 comme suit [9] :

$$E = \frac{\text{masse des déchets}}{\text{masse du produit}}$$

Tout ce qui n'est pas recyclé dans le processus, tels que réactifs en excès, solvants, catalyseurs, support de chromatographie, etc., est pris en compte dans le calcul des déchets.

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

TAB. 1.1 : Facteur E dans différents secteurs de l'industrie chimique¹

¹ L'eau n'est pas prise en compte dans ces valeurs. Voir discussion paragraphe 1.3.3 dans les annexes.

On constate que le rapport sous-produit/produit augmente avec la complexité des produits synthétisés, si bien que la chimie fine et l'industrie pharmaceutique génèrent en fin de compte des quantités de déchets comparables à celle générée par la chimie lourde pour des tonnages de produits inférieurs de plusieurs ordres de grandeur. Ces données montrent que l'optimisation des procédés en vue de réduire ce rapport est profitable dans tous les domaines de l'industrie chimique. Le tableau 1.1 a été établi par Sheldon en 1992. À partir de cette époque, l'industrie pharmaceutique est passée du médicament racémique au médicament optiquement pur, si bien qu'il est plus réaliste de considérer que le facteur E peut atteindre 200 dans ce secteur industriel.

3.3. Principe d'économie d'atomes

Le deuxième principe est un principe d'économie d'atomes. Dès la fin du XVIII^e siècle, la loi d'action de masse de Lavoisier prévoit la conservation des masses. Tous les atomes entrant dans la composition chimique des réactifs doivent nécessairement se retrouver dans celle des produits formés. S'il existe des sous-produits non valorisables, alors les atomes qui rentrent dans leur composition sont « perdus ». Une réaction chimique devra donc intégrer le maximum des atomes des réactifs dans le produit souhaité. En 1991, Trost a introduit ce concept d'économie d'atomes intrinsèquement contenu dans la loi de Lavoisier [10].

Pour une réaction simple (Schéma 1.1) où les composés A et B donnent le produit P et le sous-produit Q, l'économie d'atomes (AE) est définie comme suit :

$$AE = \frac{v_p M_P}{v_a M_A + v_b M_B}$$

où v_a , v_b et v_p sont les coefficients stœchiométriques, M_A , M_B et M_P les masses molaires de A, B et P. Dans le cadre de la chimie verte, une réaction chimique est conçue pour avoir une économie d'atomes AE le plus proche possible de 1 (voir chapitre 2).

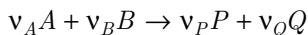


SCHÉMA 1.1 : Équation-bilan d'une réaction chimique

3.4. Toxicité et écotoxicité

Le troisième principe 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. Quant au quatrième principe, il se focalise sur le produit de réaction. Celui-ci doit remplir le rôle pour

lequel il a été conçu mais, ni lui, ni ses métabolites ne doivent présenter une quelconque toxicité. Il existe de nombreux tests de toxicité aiguë ou chronique (mutagénicité, carcinogénécité, reprotoxicité, toxicité vis-à-vis du système endocrinien...) et il existe, notamment pour les solvants, des bases de données disponibles, telle que ESIS (*European chemical Substances Information System*). Des modèles de type QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*) peuvent être des outils prédictifs intéressants pour évaluer la toxicité des molécules.

3.5. Solvants et auxiliaires

Les réactions chimiques sont, dans la plupart des cas, menées dans des solvants. Ces derniers sont utilisés pour favoriser les transferts de masse et de chaleur mais également pour faciliter les séparations et les purifications en fin de synthèse. Les solvants sont, pour la plupart d'entre eux, des COV (composés organiques volatils) qui ont un impact négatif sur l'environnement. Leur recyclage est souvent problématique et au mieux ils sont brûlés *in fine* pour assurer leur élimination, ce qui constitue une perte économique importante.

Le cinquième principe a trait à l'utilisation la plus réduite possible des solvants, et d'une façon générale des auxiliaires. Par auxiliaires, on entend tous les composés, autres que réactifs, nécessaires au procédé chimique. Les solvants de réaction, mais aussi d'extraction, de chromatographie, de cristallisation constituent souvent la grande majorité des auxiliaires. Parmi les autres auxiliaires, citons les acides et les bases utilisés lors des neutralisations, les catalyseurs, les promoteurs, les supports chromatographiques...

Il est possible de classer les solvants selon des critères d'impact environnemental, de toxicité et d'analyse de cycle de vie. Ce point sera traité avec beaucoup de précision dans le chapitre 4 au paragraphe 1. En particulier, le tableau 4.4 du chapitre 4 donne la liste des solvants qu'il faut éviter dans la mesure du possible ; il donne également une proposition de solvants alternatifs susceptibles de ne pas induire de profondes modifications sur le cours des réactions et dans le traitement réactionnel [11].

3.6. Principe d'efficacité énergétique

Privilégier les procédés ayant lieu à température et à pression ambiante constitue le sixième principe. Chauffer ou refroidir une réaction nécessite dans les deux cas une énergie thermique qui aura un coût et un impact environnemental. De même, un surplus énergétique est exigé s'il faut effectuer des réactions sous haute pression ou sous vide. La tonne d'équivalent pétrole (tep) est une unité de mesure couramment employée par les économistes pour comparer les énergies entre elles. C'est l'énergie produite par la combustion d'une tonne de pétrole moyen, ce qui correspond à 41,86 GJ