



La Chimie Verte et Alternative

prépare l'avenir...

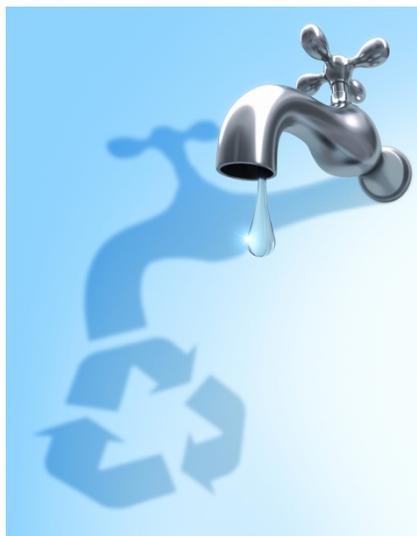
Dr. Sylvain COLLET

Laboratoire CEISAM
Faculté des Sciences et Techniques
Université de Nantes

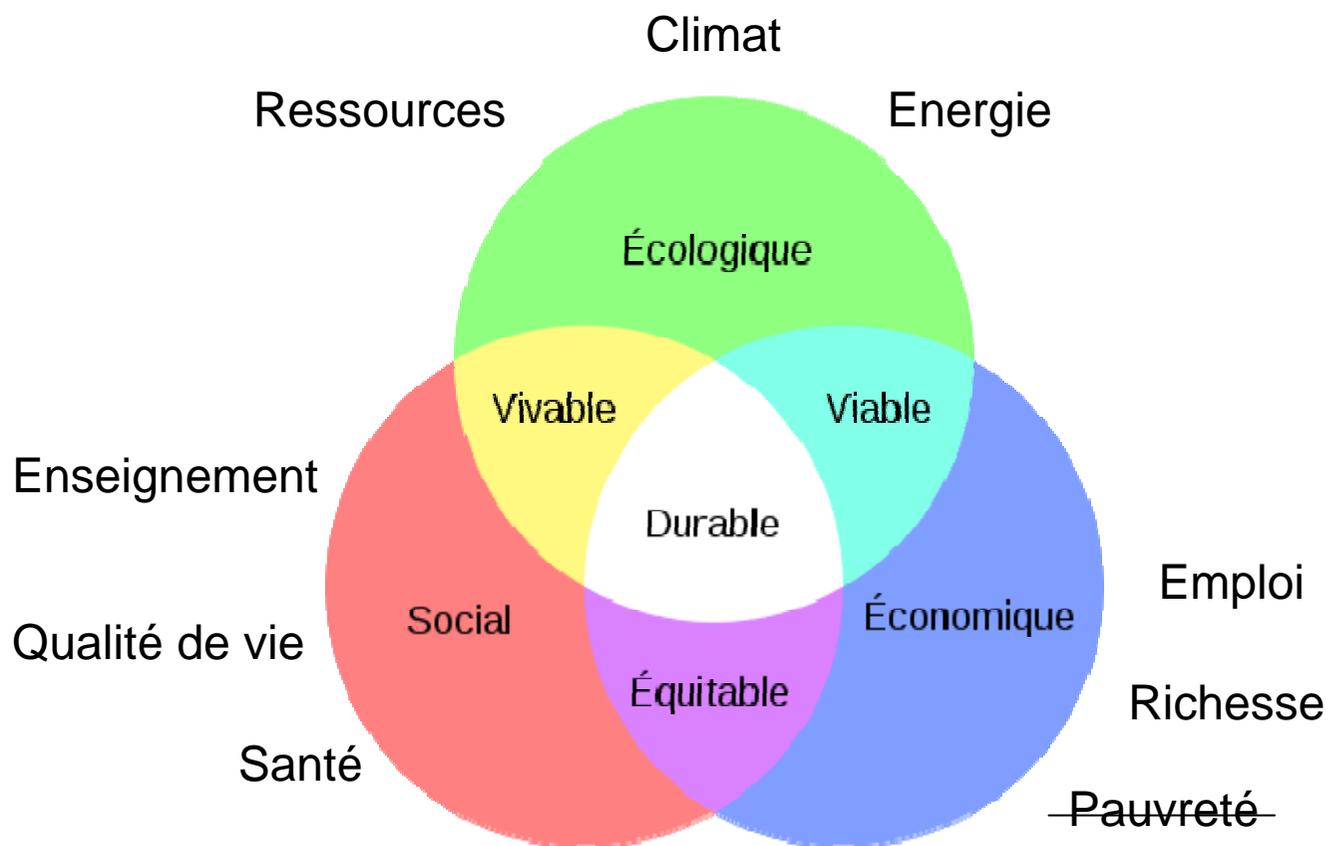


Introduction : Développement durable...Qu'est ce que c'est?

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



Introduction : Développement durable...Qu'est ce que c'est?



Introduction : Et l'image de la Chimie la dedans ?

C'est ça ?



Etat physique du corps simple (25°C, 1 atm)

		SOLIDE					LIQUIDE				GAZEUX				SYNTHESE			
* Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
# Actinides		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
1																18		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									



Introduction : Et l'image de la Chimie la dedans ?

Ça ?



Introduction : Et l'image de la Chimie la dedans ?

Ou plutôt ça ?

E100

Curcumine

E160

Caroténoïdes

E163

Anthocyanes

E220

Dioxyde de soufre

E260

Acide acétique

E290

Dioxyde de carbone

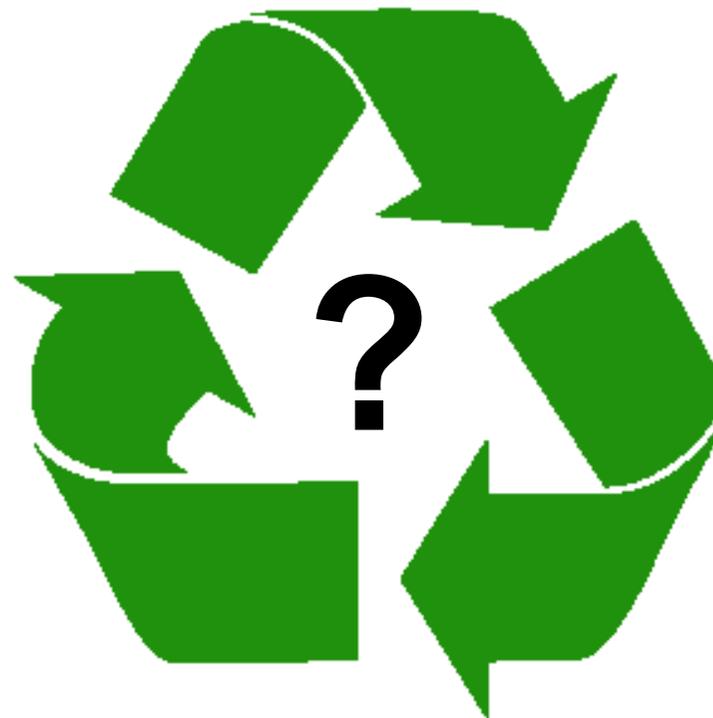
E300

Vitamine C



Introduction : Et l'image de la Chimie la dedans ?

Et si c'était plutôt ça :



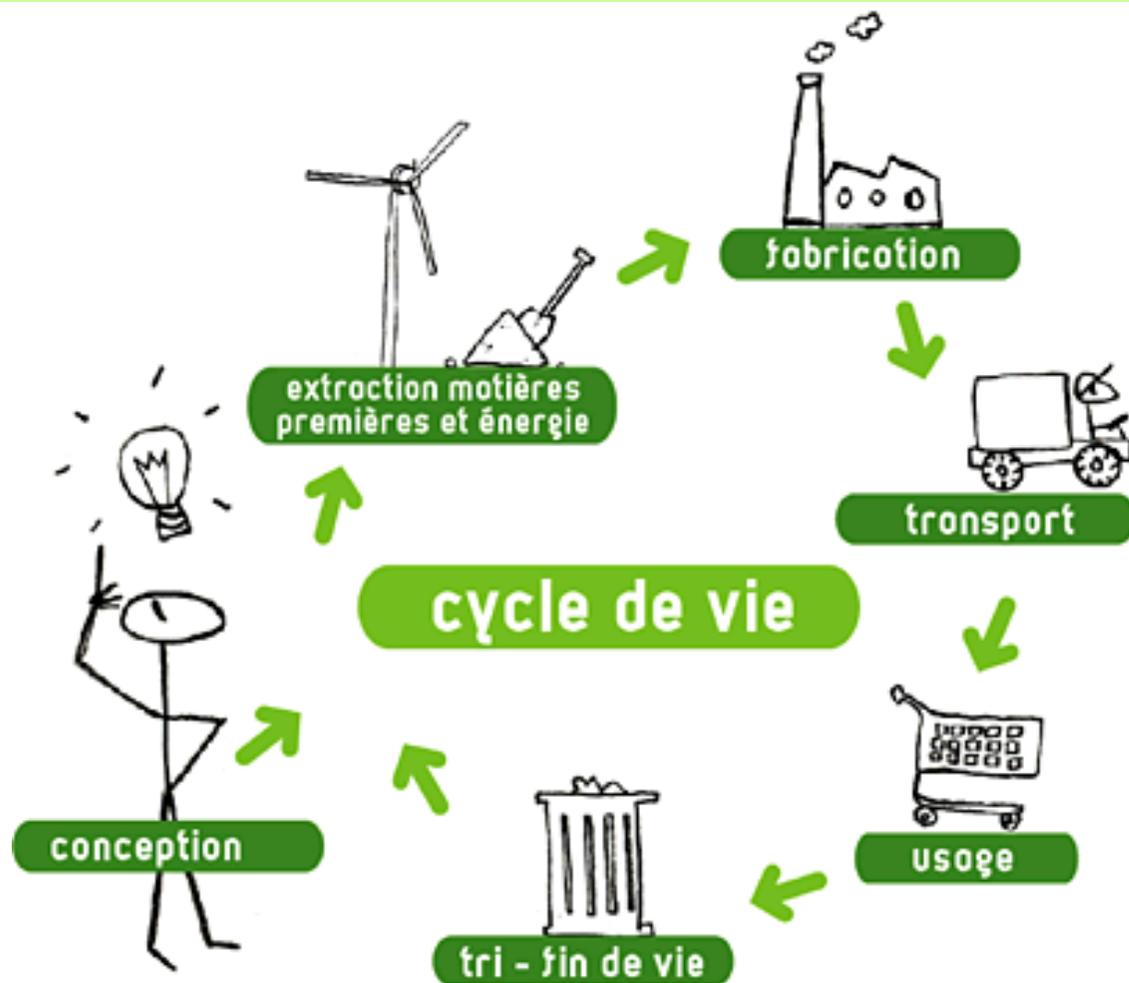
Combien cela coûte-t-il...

...à la planète ???



Introduction : l'analyse du cycle de vie

Mise en place dans les années 90 d'un outil pour identifier les impacts d'un produit sur chacune des étapes de son cycle de vie



Avantages

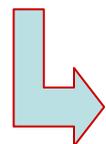
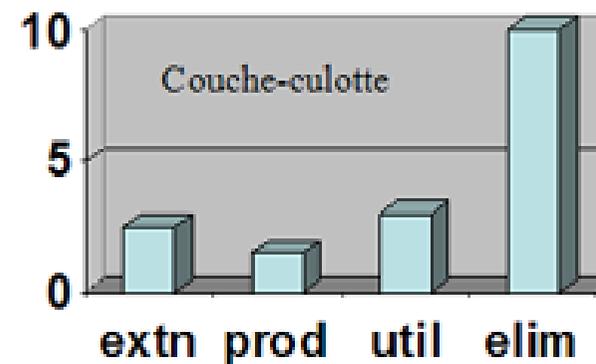
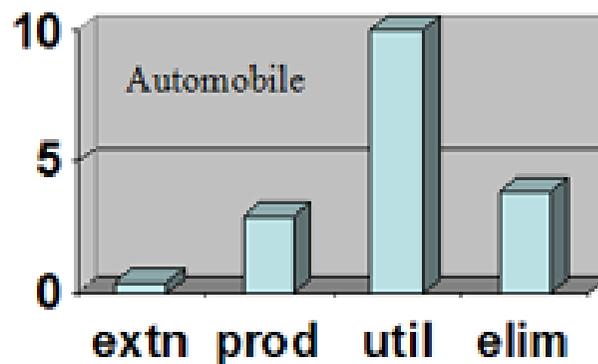
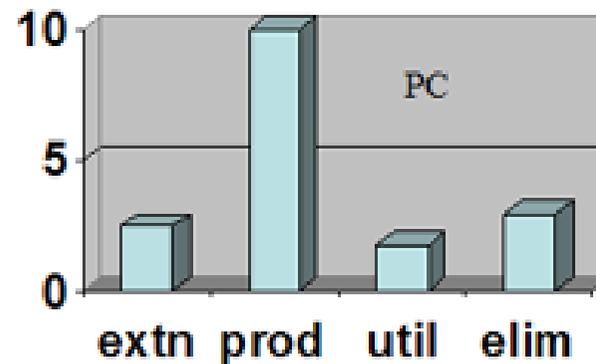
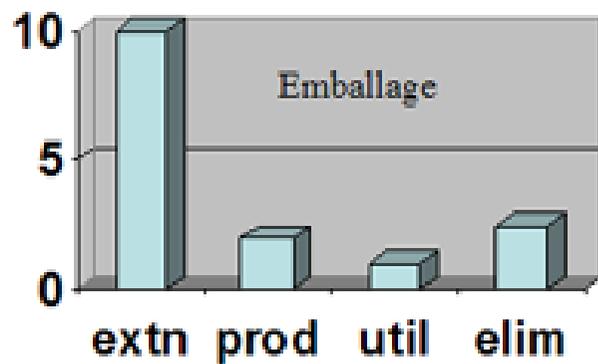
- Eviter de déplacer les problèmes d'une étape du cycle de vie à une autre
- Assurer des **bénéfices environnementaux globaux** qui prennent également en compte les aspects sociaux et économiques
- Créer une plate-forme de **dialogue multi-acteurs** et **sensibiliser les acteurs** tout au long du cycle de vie des produits et services
- Favoriser l'adoption de **modes de consommation et de production durables**.

Comment ?

- En évaluant tout au long du **cycle de vie des produits**, les flux physiques de matière et d'énergie associés aux activités humaines, en évaluant les impacts potentiels puis en interprétant les résultats obtenus en fonction de ses objectifs initiaux



Introduction : l'analyse du cycle de vie



Modèle le plus durable



Introduction : l'analyse du cycle de vie



Introduction : l'analyse du cycle de vie

Ampoules basse consommation



Consomme 5 fois moins d'Énergie
Durée de vie 8 fois plus grande
Recyclable à 93%

Présence de Mercure : élimination?
Pollution électromagnétique?

Et votre téléphone portable ?



Énergie
solaire



Introduction : et le chimiste dans tout ça ?

1990 : L'Agence pour la protection de l'environnement EPA lance le mouvement pour la chimie verte :

« Développer des technologies chimiques innovantes pour réduire ou éliminer l'emploi et la formation de substances dangereuses dans la conception, la fabrication, l'utilisation des substances chimiques ».

Responsible Care



Introduction : les 12 commandements de la chimie verte

- 1 - Éviter les rejets plutôt que d'avoir à les traiter
- ✓ 2 - Utiliser le maximum des atomes mis en jeu dans la réaction
- 3 - N'utiliser et ne produire que des produits non toxiques pour l'homme et l'environnement
- 4 - Le produit recherché doit être efficace avec la toxicité la plus réduite
- ✓ 5 - Limiter les auxiliaires de synthèse (solvant, agents de séparation) et n'utiliser que des produits non toxiques
- ✓ 6 - Limiter les dépenses énergétiques pour réaliser les réactions (température et pression ambiantes)



Introduction : les 12 commandements de la chimie verte

- ✓ 7 - Rechercher les matières premières renouvelables
- 8 - Éviter les schémas de synthèse avec protection - déprotection
- ✓ 9 - Rechercher les réactions catalytiques, éviter le "catalyseur" stœchiométrique
- 10 - Les produits de synthèses doivent être conçus pour ne pas persister dans l'environnement et ne pas donner de produit de dégradation instable
- 11 - Rechercher les techniques d'analyses et de contrôle en ligne pour limiter les effets de mauvais fonctionnement du procédé
- ✓ 12 - Rechercher des produits et procédés minimisant les risques d'accidents



En chimie conventionnelle : *Recherche du rendement maximum*

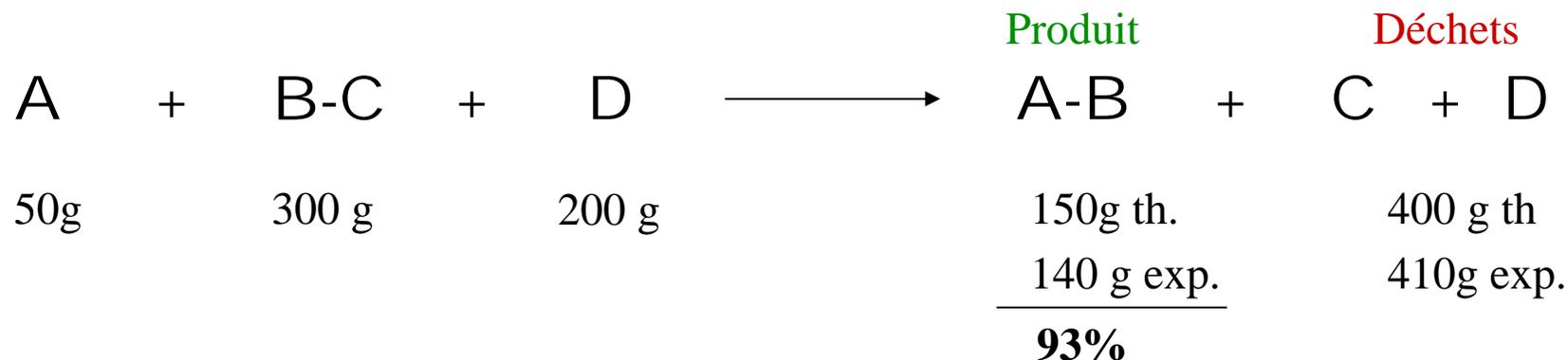
$$\text{Rdt} = \frac{\text{Masse de produit obtenu}}{\text{Masse de produit théorique}} \times 100$$

En chimie verte : *Concept d'économie d'atomes (ou utilisation atomique)*

$$\% \text{age d'atomes utilisés} = \frac{\Sigma \text{ des atomes dans le produit visé}}{\Sigma \text{ des atomes engagés}} \times 100$$



En chimie conventionnelle :



En chimie verte :

$$\frac{150}{550} \times 100 = 27 \%$$



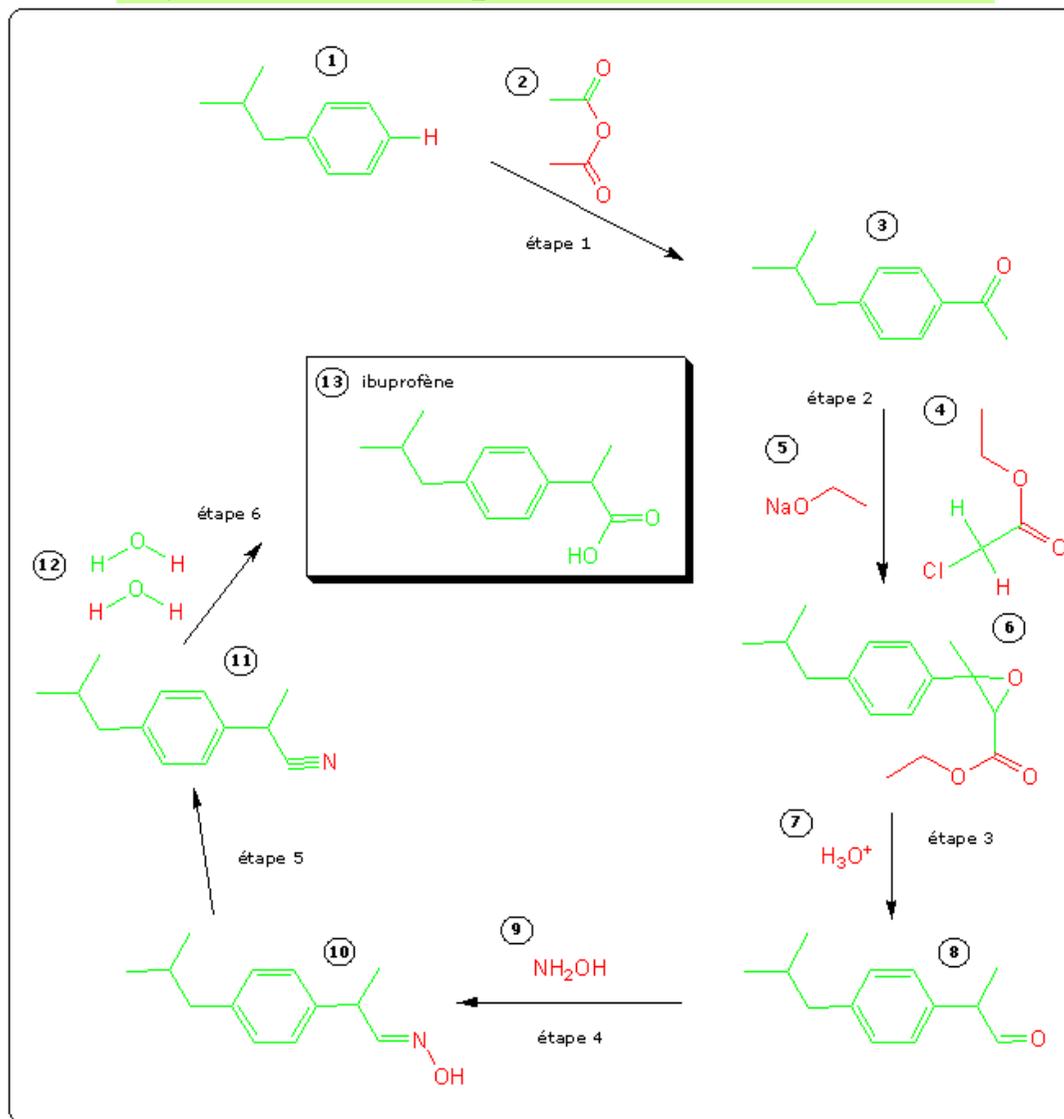
Il faut donc revoir tous les procédés pour améliorer le pourcentage d'économie d'atomes



L'économie d'atomes remplace le rendement

Synthèse de l'Ibuprofène (ADVIL, NUROFEN)

Société Boots



Economie d'atomes

40 %

Production annuelle:

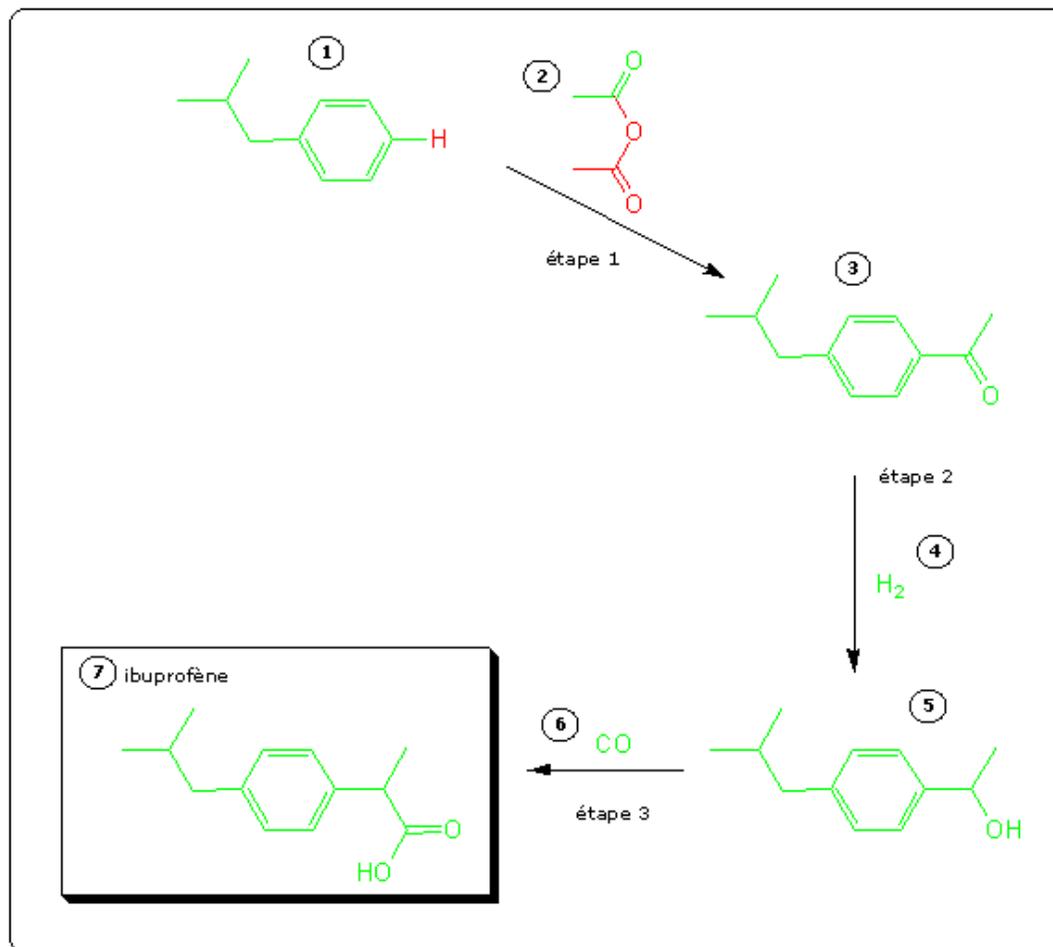
13 000 tonnes

➔ 20 000 tonnes
sous-produits !



Synthèse de l'Ibuprofène (ADVIL, NUROFEN)

Société BHC



Economie d'atomes

77,4 %

➔ 0 déchet à traiter !

Acide éthanoïque utilisé dans l'industrie des peintures

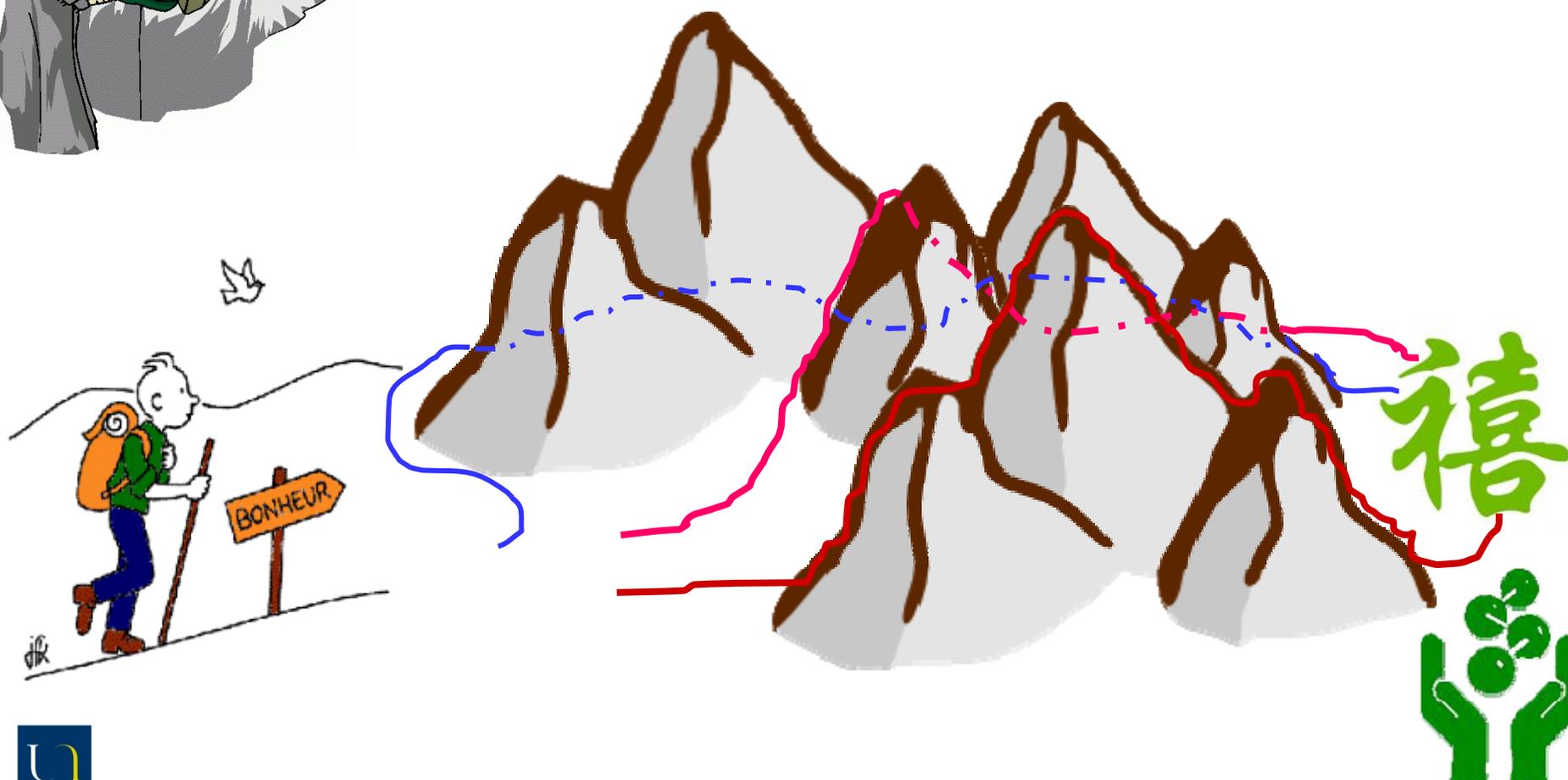
Utilisation de catalyseurs...



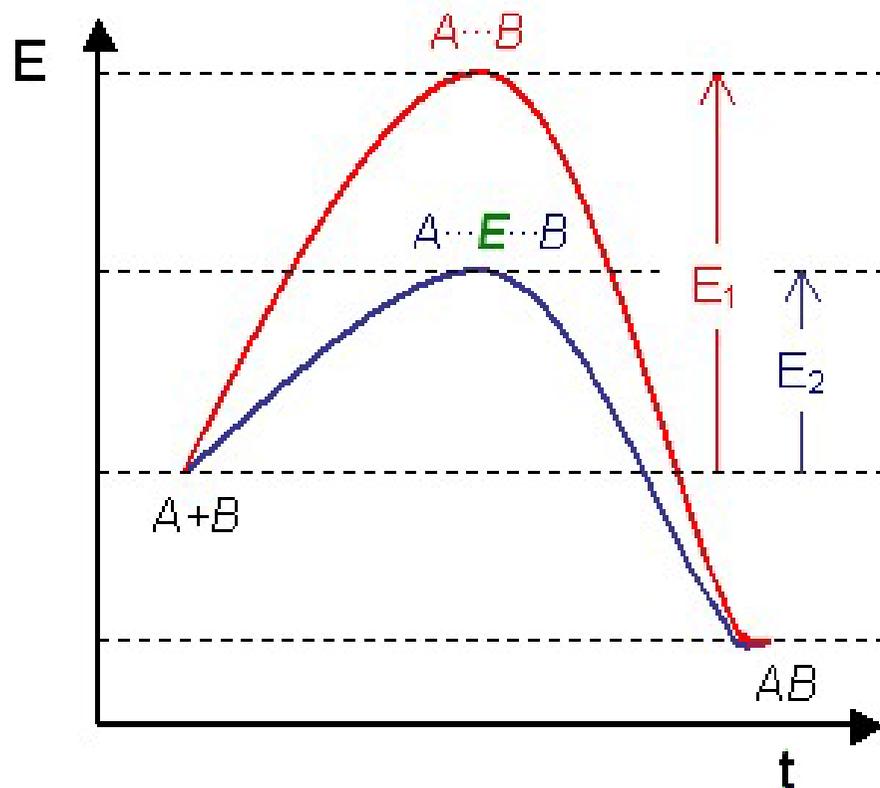
Le catalyseur active les réactions chimiques



L'énergie que vous pouvez fournir définira le trajet

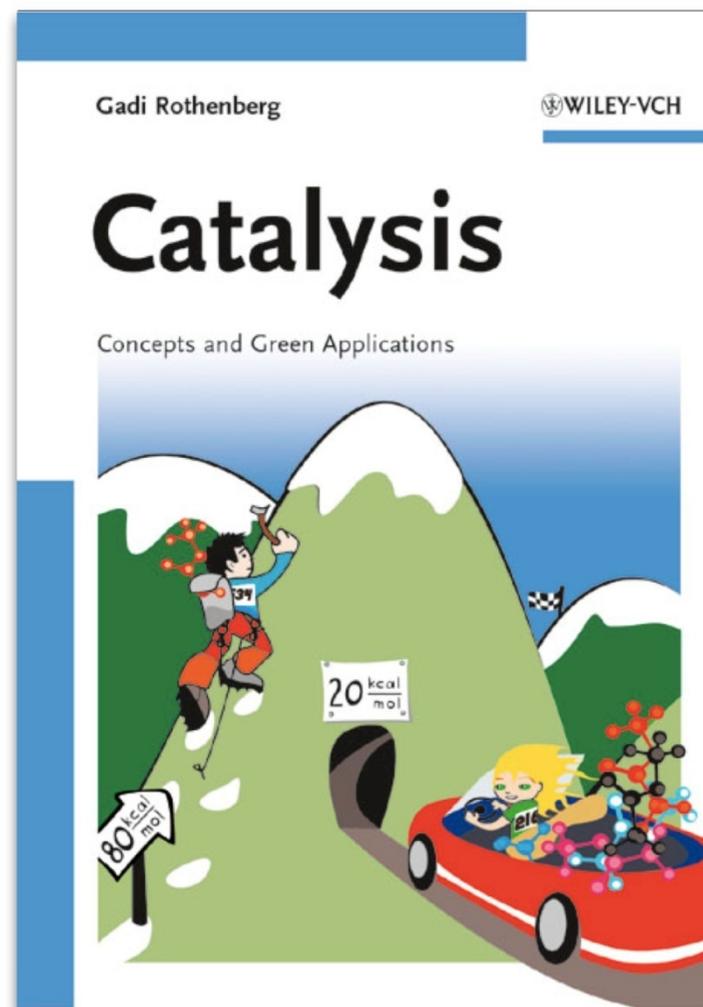


Le catalyseur active les réactions chimiques



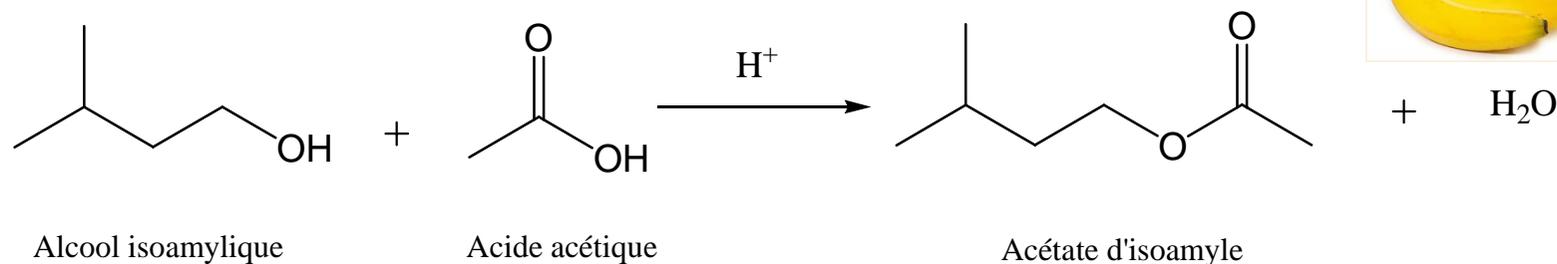
— Réaction sans catalyseur : Energie nécessaire E_1

— Réaction avec catalyseur : Energie nécessaire $E_2 < E_1$

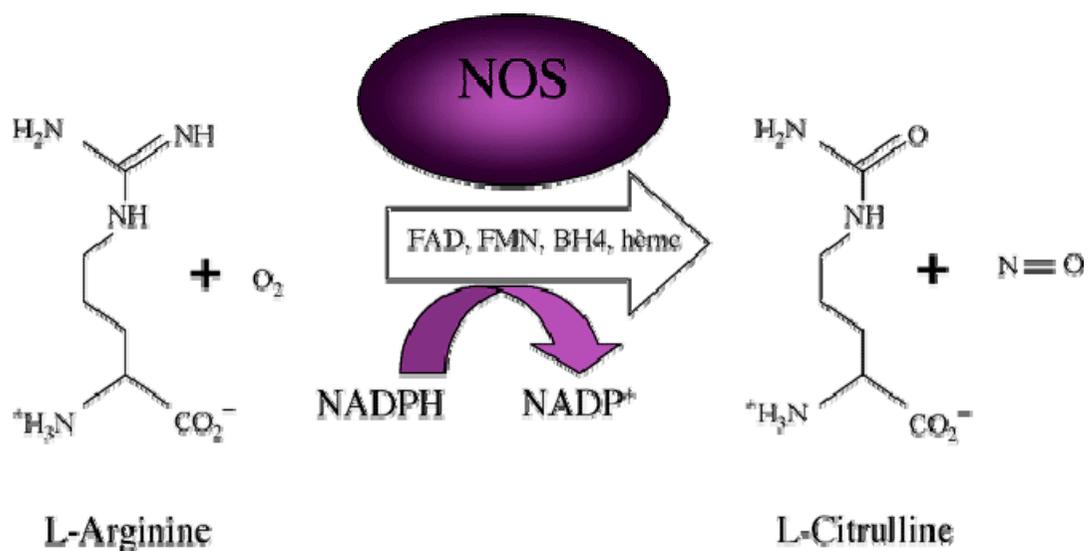


Le catalyseur active les réactions chimiques

Réaction d'estérification :

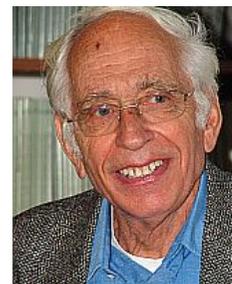
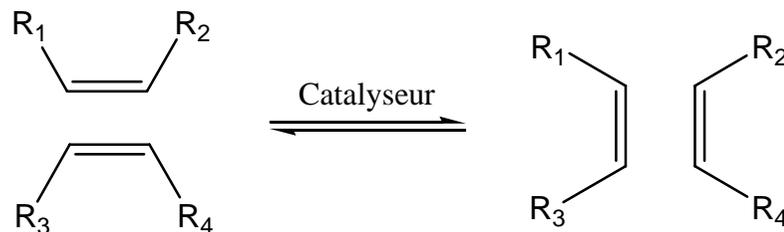


Production de monoxyde d'azote :



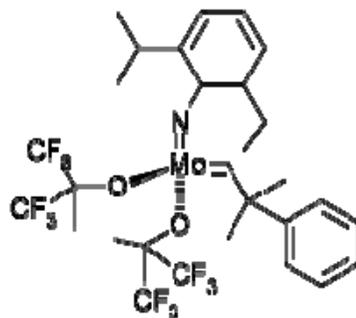
Le catalyseur active les réactions chimiques

Réaction plus complexes : Métathèse des oléfines

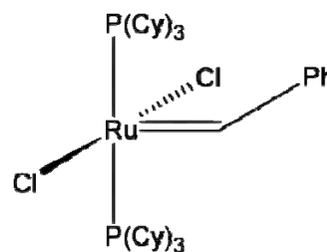


Yves CHAUVIN
Prix Nobel de Chimie 2005

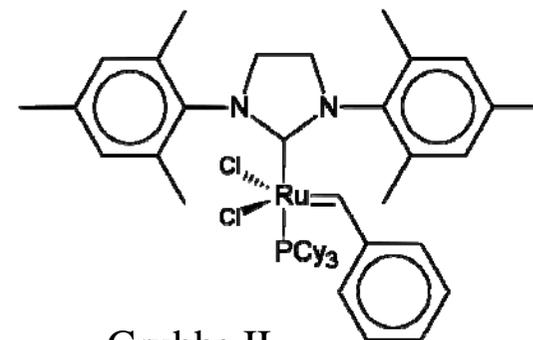
Catalyseurs :



Schrock I



Grubbs I



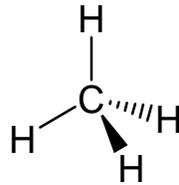
Grubbs II

- Catalyseurs couteux :**
- si difficilement recyclable, utilisation en très petite quantité
 - si facilement recyclable, quantité utilisée plus grande



Les produits verts remplacent les produits issus du pétrole

Le méthane



- Gaz à effet de serre : 500 millions de tonnes produits par an
- Décomposition en CO₂ dans l'atmosphère
- une partie issue du crackage du pétrole (21%)
- une partie plus importante produite par des organismes anaérobies (milieu pauvre en O₂)
 - En eaux stagnantes : rizières; estuaires, tourbières, marécages (32%)
 - Systèmes digestifs d'animaux d'élevage (18%)
 - Sources marines, dégradation des végétaux, dégazage des gisements d'hydrates de méthane, mines de charbon (le fameux grisou), termitières, etc.



Les produits verts remplacent les produits issus du pétrole



Le méthane : et si on le récupérait ?

Méthanisation : ou biométhanisation est une dégradation de la matière organique par des bactéries anaérobies = transformation des déchets organiques en **biogaz**

3 phases distinctes : Hydrolyse / Acidogénèse / Méthanogénèse

Composition du Biogaz :

- Méthane (45 à 65%)
- Gaz carbonique (25 à 45%)
- Eau (6%)
- Hydrogène sulfuré (traces)

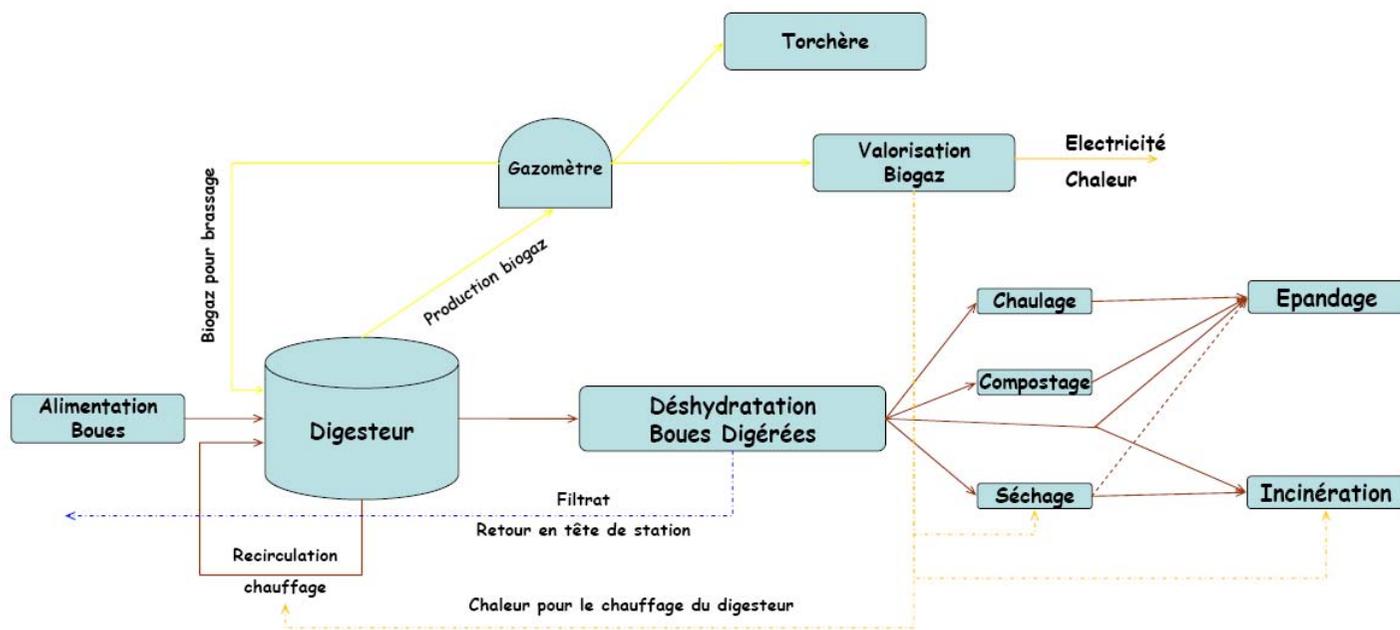
Utilisation du Biogaz : Chauffage, carburant...

A partir de quoi ?



Les produits verts remplacent les produits issus du pétrole

Digester de boues issues de stations d'épurations

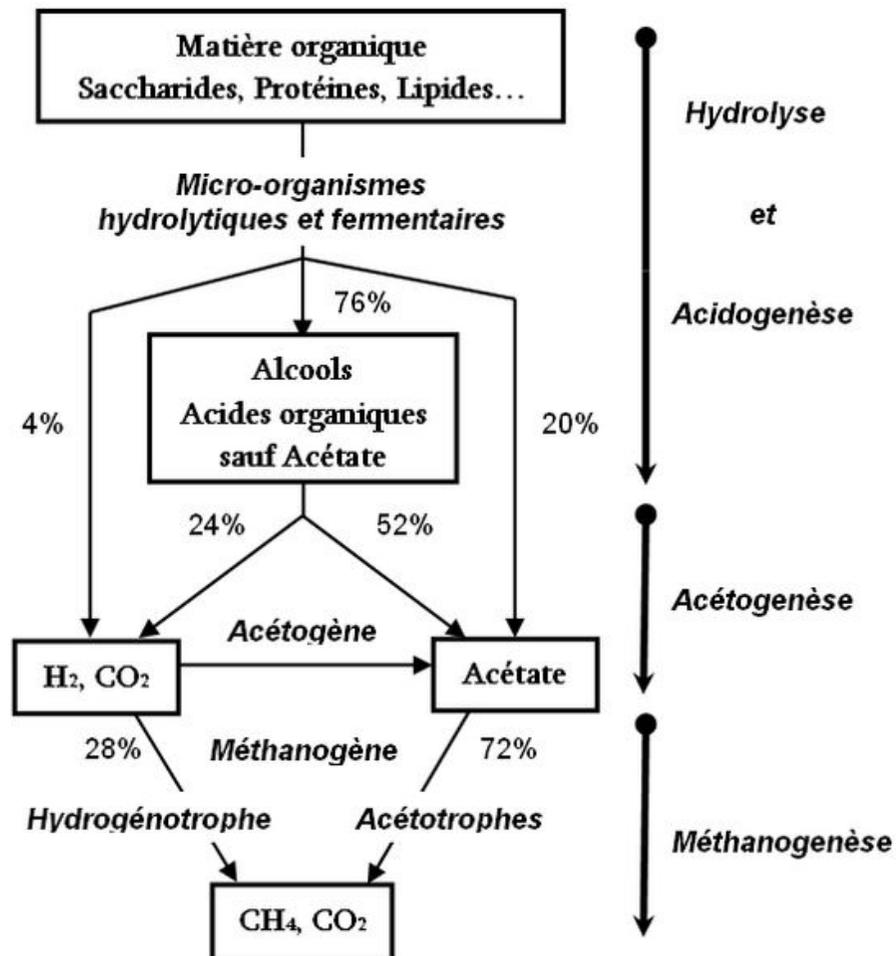


Digester de boues Marquette-Lez-Lille



Les produits verts remplacent les produits issus du pétrole

Digesteur de boues issues de stations d'épurations



Digesteur de boues
Marquette-Lez-Lille (59)





Méthanisation agricole



Les produits (par Tonnes)	m3 de biogaz produit	Equivalent en litre de fioul	KWh électrique
Lisier	16	11	30
Fumier	60	35	100
Paille	220	120	350
Graisse	450	350	1000



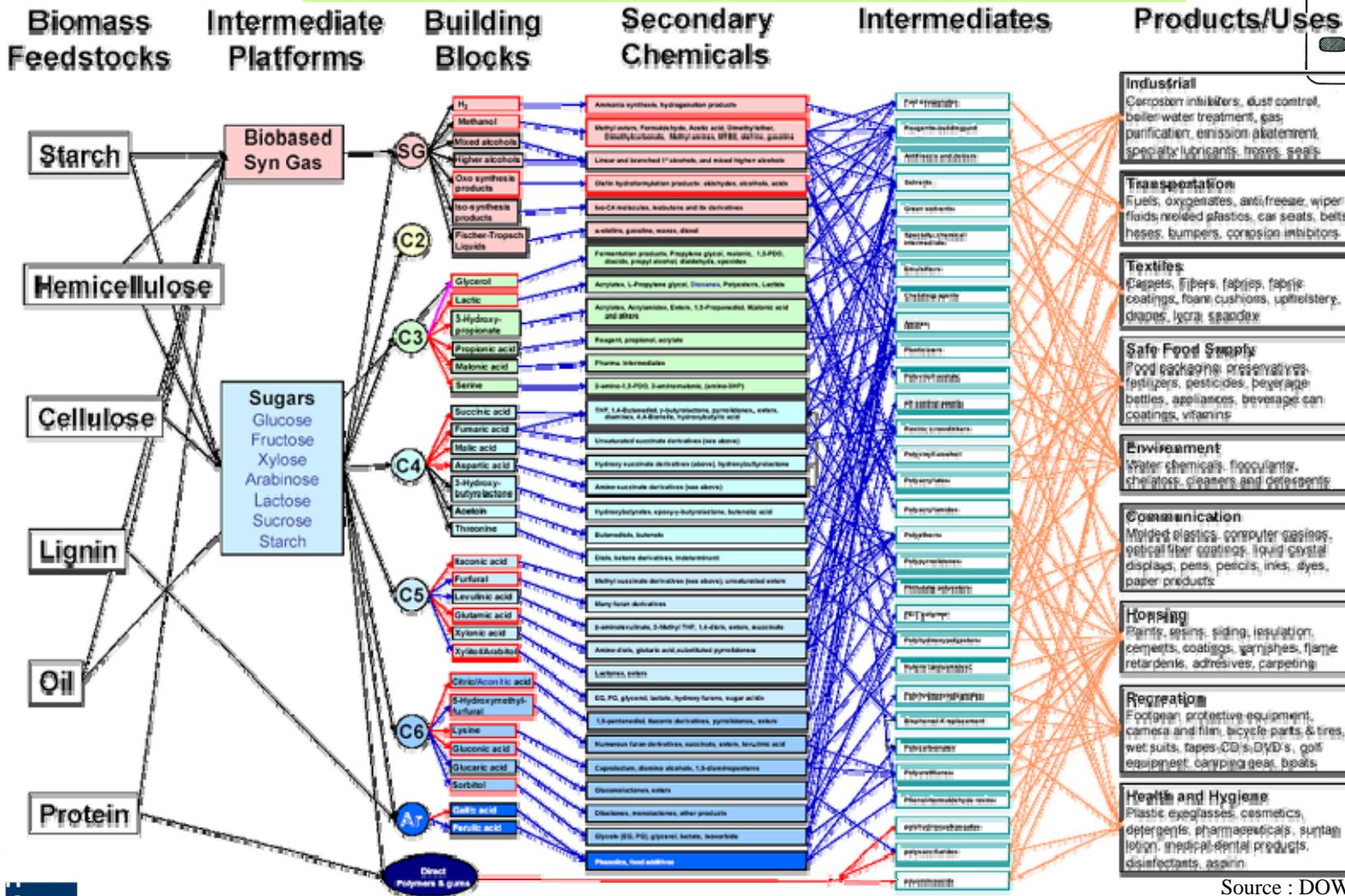
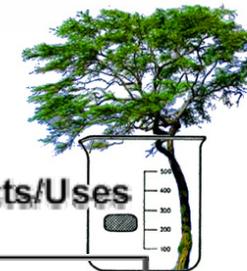
Autonomie de l'éleveur en chaleur
(alimentation de serres, élevages, habitation)

- Moins d'effluents en sortie d'exploitation
- Matière sèche utilisée pour fertiliser (azote devenu minéral)
- effluents moins odorants
- Méthane récupéré



Les produits verts remplacent les produits issus du pétrole

Extraction de produits chimiques issus de la biomasse



Source : DOW



Les solvants...du remplacement à l'élimination

Rôles des solvants

- Mise en contact de réactifs
- Contrôle de la vitesse des réactions
- Extraction des composés organiques



Inconvénients

- Beaucoup de solvants toxiques, inflammables
- Ne prennent pas part à la réaction et pas toujours recyclables

Solutions : Les remplacer ou les éliminer...

H_2O : Solvant le plus « vert » qu'on connaisse



Nouveaux solvants

CO₂ super-critique

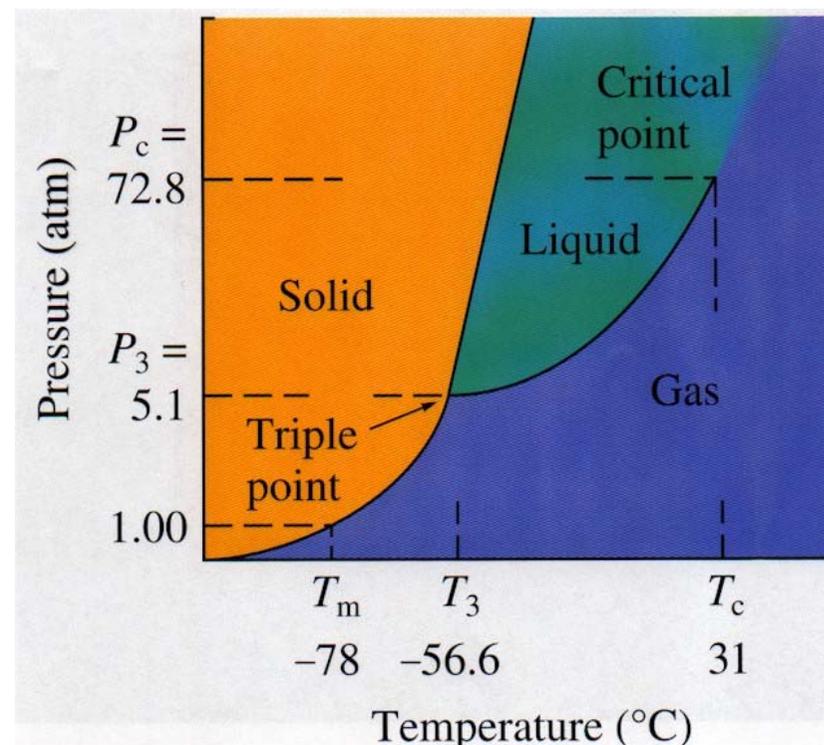
Point critique pour $T > 31^\circ\text{C}$ et $P > 73 \text{ atm}$

- non toxique, non inflammable, recyclable
- pouvoir solvant ajustable, fonction de T° et de P
- excellente diffusivité
- excellentes propriétés de transport



Utilisé pour:

- extraction de produits naturels (caféine)
- extraction du trichloroanisole du liège
- nettoyage de pièces mécaniques (automobile, machine-outil)
- synthèses chimiques (avec amélioration des procédés existants)

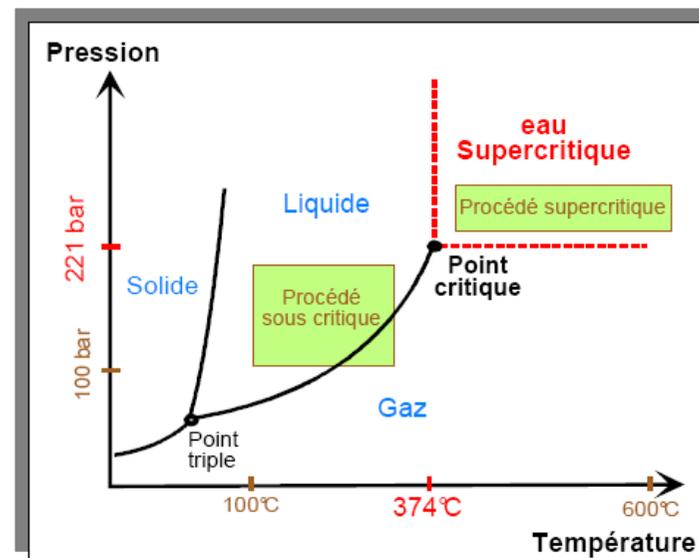


Nouveaux solvants

H₂O super-critique

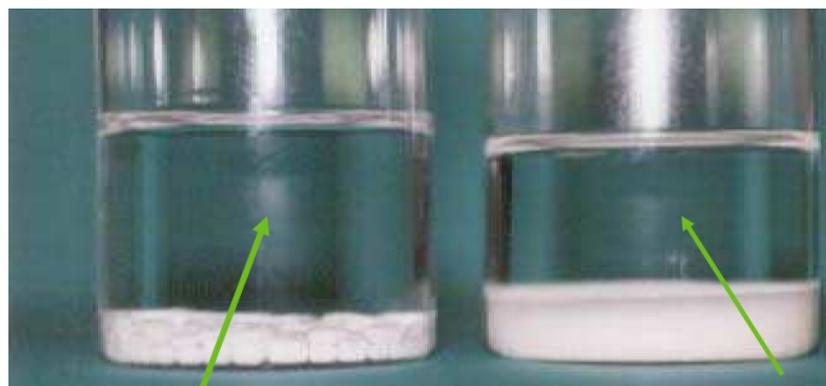
Point critique pour T > 374°C et P > 221 atm

- non toxique, non inflammable, recyclable
- pouvoir solvant ajustable, fonction de T° et de P
- Miscibilité totale avec solvants organiques
- Faible solubilité de sels minéraux



Utilisé pour:

- dépolymérisation de PVC et PET
- extraction d'huiles essentielles



PET
Avant décomposition

Après décomposition
Acide téréphtalique
Éthylène glycol (H₂O)



Nouveaux solvants

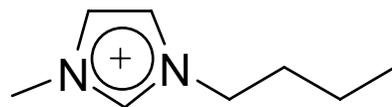
Liquides ioniques

- Etat liquide à Température Ambiante
- Constitués d'ions et non pas de molécules neutres



Avantages

- Propriétés de miscibilité propres en fonction de la composition chimique du sel
- recyclage aisé (lavage, séchage...)



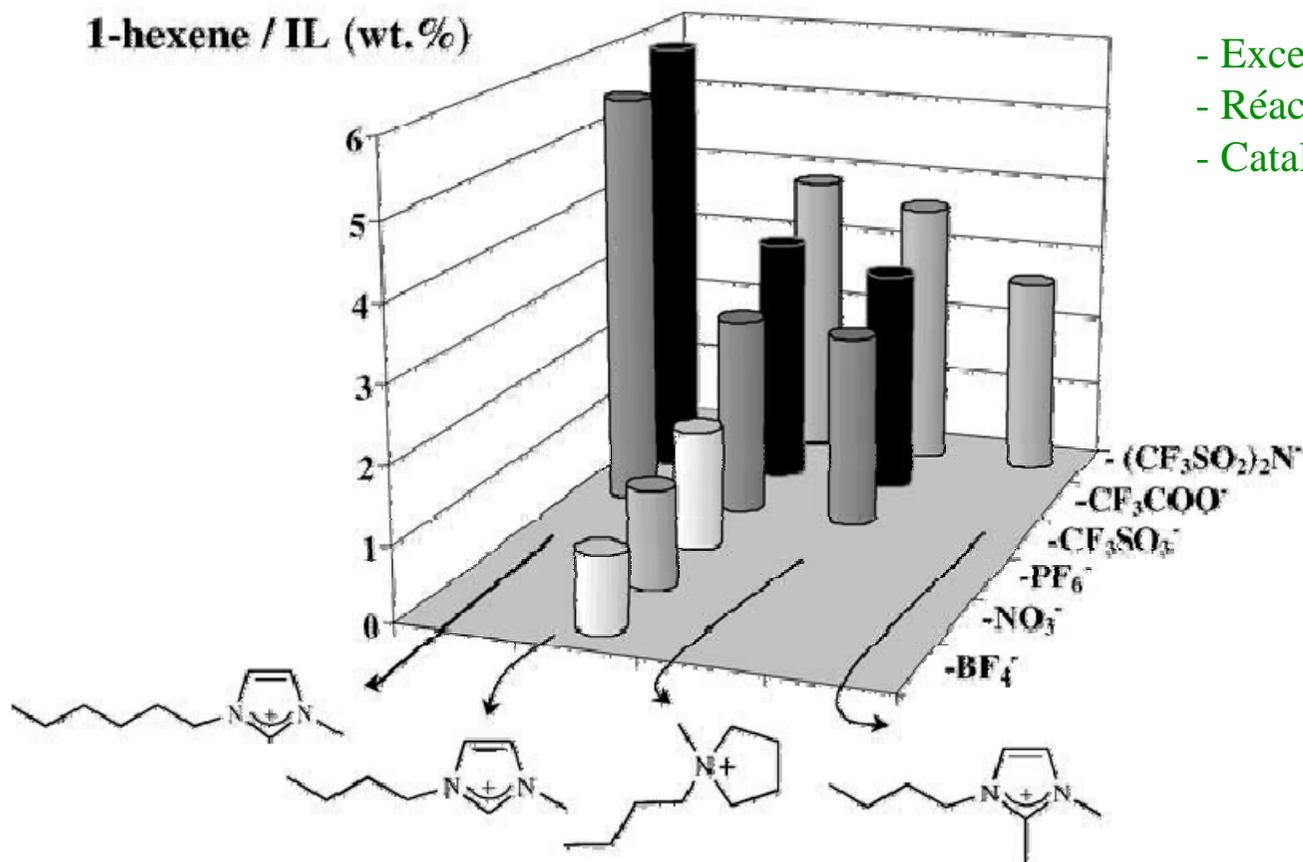
1-butyl-3-methylimidazolium
[bmim]⁺



Nouveaux solvants

Liquides ioniques

1-hexene / IL (wt. %)



- Excellents résultats en synthèse
- Réactions catalytiques compatibles
- Catalyses enzymatiques



Domaine des peintures



Peinture = Pigments + Polymère + Solvant + additifs

➡ Remplacement des solvants organiques par l'eau

Peintures en phase aqueuse : phase liquide composée d'eau (80%) et de solvants (alcools, éthers)

Hydrodilubles : émulsion du polymère dans l'eau (<0,5% solvant)

Hydrosolubles : polymères dissous dans le mélange eau/solvant

Mais également... Peintures en poudre (sans solvant)

Peintures réticulables sous ultra-violets (polymérisation à la lumière)



Les procédés changent également

Purification de solvants



- Danger d'explosion
- Utilisation de Sodium métallique
- Gaspillage de solvant
- Nécessité d'un système de refroidissement



- Élimination du danger d'explosion
- pas de gaspillage
- pas de produit dangereux

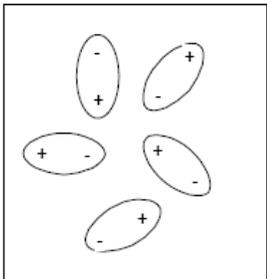
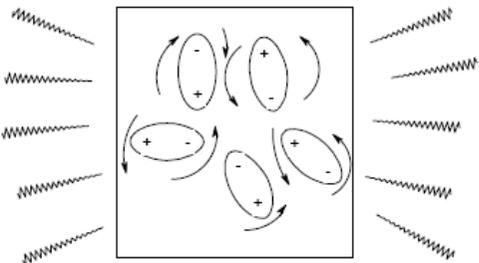


Les procédés changent également...

Les sources d'énergie

Utilisation des micro-ondes (0,5-5 cm)



En absence de radiations micro-ondes	En présence de radiations micro-ondes
	<p data-bbox="936 978 1037 994">Micro-ondes</p> 

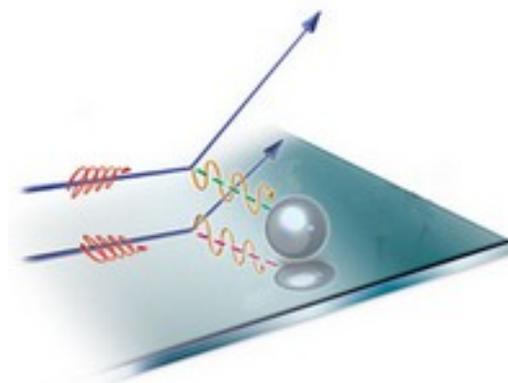
- Temps de réaction plus courts
- Moins d'énergie consommée
- Rendements supérieurs
- Economie d'eau (refroidissement)



Les procédés changent également...

Les sources d'énergie

Utilisation des ultra-sons (50 μ M)



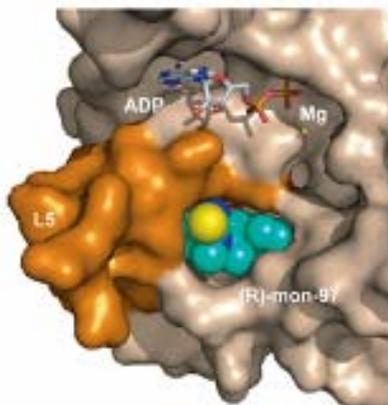
- Interaction onde-matière : phénomène de cavitation
Succession de compressions et dépressions générant des pressions et des températures très élevées

➡ Utilisé souvent pour améliorer la solubilité d'un produit

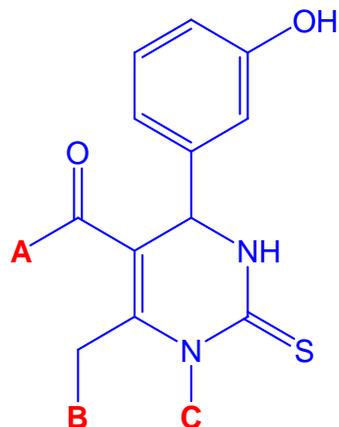


Les procédés changent également...

Synthèse haut débit



Design d'une nouvelle molécule



A : 10 possibilités

B : 15 possibilités

C : 5 possibilités

750 composés possibles

Synthèse de quelques mg de chacun puis test *in-vitro*

Mais 750 synthèses....trop long pour une entreprise...surtout si une seule molécule active !

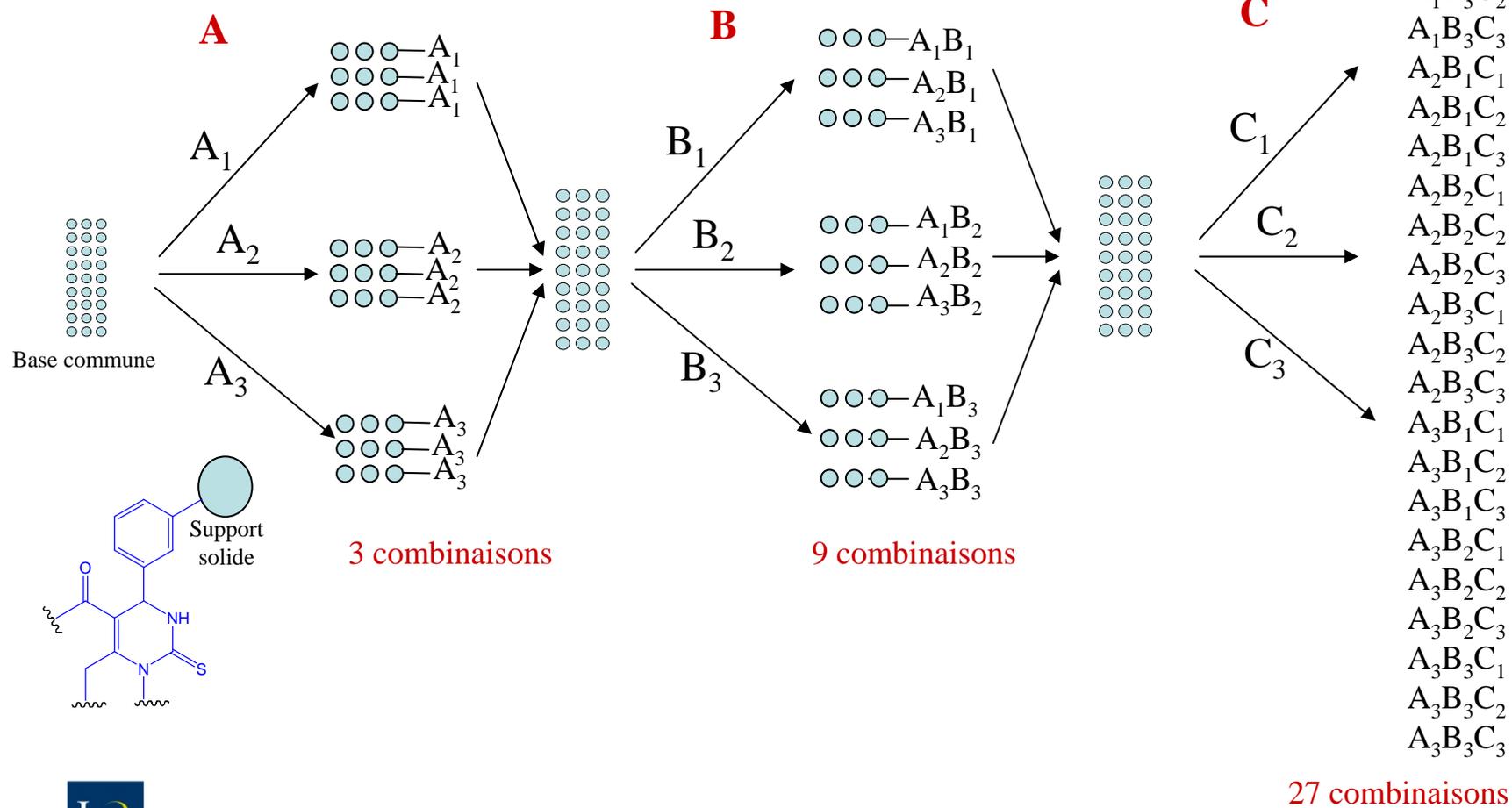


Synthèse parallèle



Les procédés changent également...

Synthèse haut débit



Les procédés changent également...

Synthèse haut débit

Travail sur petite lanterne de polymère =



→ Anneau d'identification
de réactif (A_1 , B_2 , C_3 ...)



A la fin des synthèse, séparation des lanternes par couleur : 1 lanterne = 1 produit

Puis séparation du produit de la lanterne : hydrolyse

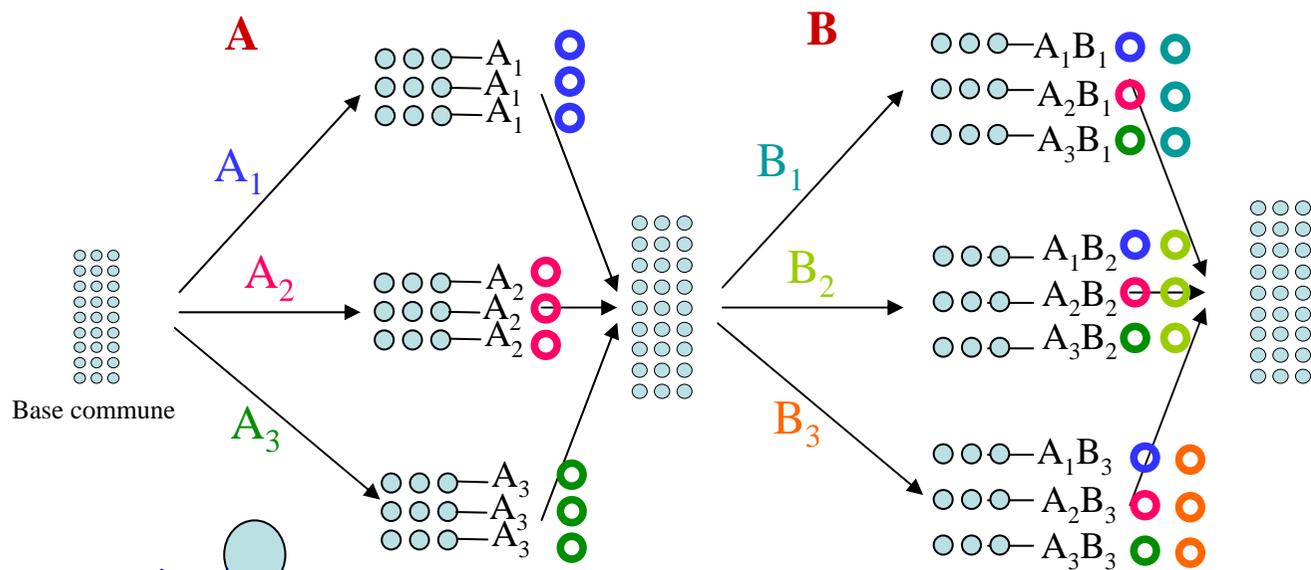


Tests



Les procédés changent également...

Synthèse haut débit

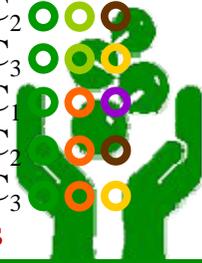


3 combinaisons

9 combinaisons

27 combinaisons

- A₁B₁C₁ ○○○
- A₁B₁C₂ ○○○
- A₁B₁C₃ ○○○
- A₁B₂C₁ ○○○
- A₁B₂C₂ ○○○
- A₁B₂C₃ ○○○
- A₁B₃C₁ ○○○
- A₁B₃C₂ ○○○
- A₁B₃C₃ ○○○
- A₂B₁C₁ ○○○
- A₂B₁C₂ ○○○
- A₂B₁C₃ ○○○
- A₂B₂C₁ ○○○
- A₂B₂C₂ ○○○
- A₂B₂C₃ ○○○
- A₂B₃C₁ ○○○
- A₂B₃C₂ ○○○
- A₂B₃C₃ ○○○
- A₃B₁C₁ ○○○
- A₃B₁C₂ ○○○
- A₃B₁C₃ ○○○
- A₃B₂C₁ ○○○
- A₃B₂C₂ ○○○
- A₃B₂C₃ ○○○
- A₃B₃C₁ ○○○
- A₃B₃C₂ ○○○
- A₃B₃C₃ ○○○



Les procédés changent également...

Synthèse haut débit



- Synthèse à l'échelle du mg
- Purifications aisées (économie de solvants)
- Synthèses rapides (750 composés en quelques jours)
- Automatisation possible



Encore beaucoup de travail à faire...

- Economie d'atomes
- Catalyse
- Produits verts
- Solvants verts
- Process
- Eviter la manipulation et la fabrication de produits toxiques pour l'homme et l'environnement
- Techniques d'analyse pour le contrôle en ligne de procédés dangereux

