

Thème : AGIR - Défis du XXIème siècle

(Sous thème : Economiser les ressources et respecter l'environnement)

Type de ressources :

- documents illustrant les notions du programme,
- un éclairage sur certaines thématiques, ouvrant des perspectives et permettant à l'enseignant de faire ses choix pédagogiques,
- prolongements, approfondissements des notions au programme,
- références bibliographiques et sitographie.

Notions et contenus :

- Chimie durable :
 - économie d'atomes
 - limitation des déchets
 - agro ressources
 - chimie douce
 - choix des solvants
 - recyclage
- Valorisation du CO₂

Compétence travaillée ou évaluée : Extraire et exploiter les informations

Nature de l'activité : Activité documentaire (1h30 ou 2h)

Résumé :

Cette activité porte sur la totalité des notions et contenus abordés dans la partie « Apport de la chimie au respect de l'environnement » et s'articule en quatre parties indépendantes. La première partie permet de présenter les douze principes de la chimie verte qui seront repris ensuite dans les trois parties suivantes où seront développés le recours aux agro ressources, l'étude de synthèses économisant les atomes et la valorisation du CO₂.

Mots clefs : chimie durable, économie d'atomes, rendement, catalyse, solvant supercritique.

Académie où a été produite la ressource : Académie d'Orléans-Tours

<http://physique.ac-orleans-tours.fr/>

LA CHIMIE DURABLE

Conditions de mise en œuvre :

Cette activité porte sur la **totalité des notions et contenus du sous thème** et s'articule en **quatre parties indépendantes**. Elle est modulable en fonction du temps disponible (1h30 ou 2h). Elle permet de réinvestir les connaissances acquises sur la stratégie des synthèses et sur les transformations en chimie organique.

1^{ère} partie : Faire prendre conscience à l'élève que la chimie est en pleine évolution et lui présenter les 12 principes de la chimie verte qui seront repris dans les trois parties suivantes. Ce travail peut être fait au préalable à la maison.

2^{ème} partie : Montrer que les végétaux sont une ressource durable pour la chimie à l'aide de deux exemples au choix :

- les biocarburants où l'élève doit, d'après un rapport de la Cour des comptes, relever les avantages et inconvénients de la première génération et se positionner sur l'intérêt de leur utilisation.
- l'isosorbide qui est une molécule plateforme obtenue à partir de l'amidon. L'élève doit placer dans un organigramme les molécules qui par leur transformation successive vont donner l'isosorbide ainsi que les molécules obtenues à partir de l'isosorbide. Il en déduit l'intérêt de cette synthèse pour la société Roquette.

3^{ème} partie : Etudier deux synthèses de médicaments faisant intervenir l'économie d'atomes. Montrer un exemple de valorisation des déchets avec le cas du glycérol. Cette partie se termine avec une mise en situation de l'élève afin qu'il puisse mettre en application les différents concepts précédents.

4^{ème} partie : Montrer à l'élève qu'une matière polluante (le CO₂) peut trouver des applications en chimie durable.

Remarque : Certaines questions proposées sur les connaissances des transformations en chimie organique peuvent être supprimées en fonction du temps imparti car elles ne sont pas indispensables à la compréhension de l'apport de la chimie au respect de l'environnement. Elles permettent simplement de réinvestir des connaissances acquises.

Extrait du BO :

Notions et contenu	Compétences exigibles
Notions et contenus : <ul style="list-style-type: none">• Chimie durable :<ul style="list-style-type: none">- économie d'atomes- limitation des déchets- agro ressources- chimie douce- choix des solvants- recyclage• Valorisation du CO₂	Extraire et exploiter des informations en lien avec : <ul style="list-style-type: none">- la chimie durable- la valorisation du dioxyde de carbone pour comparer les avantages et inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement.

Compétences travaillées :

• **Compétences « préambule du cycle terminal » :**

Démarche scientifique :

Mettre en œuvre un raisonnement,
Identifier un problème,
Mobiliser ses connaissances,
Communiquer à l'oral et à l'écrit.

Lien avec les autres disciplines : Possibilité, préalablement à l'activité et en collaboration avec le professeur d'anglais, de faire traduire aux élèves « The 12 Principles of Green Chemistry » (voir le lien donné dans les ressources du professeur).

• **Compétences « extraire et exploiter » :**

Extraire : Choisir de manière argumentée
Choisir ce qui est à retenir dans des ensembles

Exploiter : Exploitation qualitative
Analyse critique d'un résultat

Prérequis : Les transformations et la stratégie des synthèses en chimie organique.

LA CHIMIE DURABLE



*Ce travail en quatre parties a pour vocation de traiter l'ensemble des notions et contenus liés à la partie :
« Apport de la chimie au respect de l'environnement »*

PARTIE 1 : Quels sont les enjeux et défis de la chimie du XXI^e siècle ?

Le but de ce travail préliminaire est de vous faire prendre conscience que la chimie est en pleine évolution et vous faire découvrir les 12 principes de la chimie verte.

PARTIE 2 : Le monde végétal, une ressource durable pour la chimie ?

Comme on peut le lire fréquemment dans la presse, on cherchera à savoir si les végétaux peuvent constituer une ressource durable pour la chimie à l'aide de deux exemples au choix :

- les biocarburants, avantages et inconvénients.
- l'isosorbide, une molécule plateforme obtenue à partir de l'amidon.

PARTIE 3 : Quelques synthèses en chimie durable

La chimie nouvelle étant en marche, vous étudierez deux synthèses de médicaments faisant intervenir l'économie d'atome. On s'intéressera aussi à la valorisation des déchets avec le cas du glycérol. Enfin, vous mettrez en application les différents concepts précédents.

PARTIE 4 : Du polluant à une matière première, le CO₂, une valeur sure !

Pour redorer l'image d'une matière polluante (le CO₂), on montrera son utilité et ses applications en chimie durable.

1. Quels sont les enjeux et défis de la chimie du XXIème siècle ?

A l'aide des documents ci-dessous, expliquer :

1. Pourquoi la chimie du XXIe siècle doit-elle se différencier de la chimie du XXème siècle ?
2. Expliquer la phrase (doc. 1.C) : « les chercheurs doivent trouver des solutions nouvelles pour créer une chimie plus propre et plus sûre mais qui reste compétitive ».
3. Aux Etats-Unis, on parle de « green chemistry ». En France, on préfère utiliser l'appellation « chimie durable » plutôt que « chimie verte ». Pour quelle raison ?
4. Définir les quatre grands axes majeurs de la recherche en chimie durable actuellement.
5. Dans le 10^{ème} principe de la chimie verte, il est fait allusion à la fin de vie du produit synthétisé. Quelle autre alternative à la dégradation du produit Paul Anastase et John Warner auraient-ils pu proposer?

Doc.1.A. Chimie verte ou durable ?

L'industrie chimique est parfois considérée comme peu respectueuse de la nature. Elle est pourtant en mutation. Dans un long processus de transformation de la filière, le végétal devient un de ces alliés.

Doit-on parler de « chimie verte » ou de « chimie durable » ? Les acteurs ont parfois du mal à se mettre d'accord sur les termes exacts.

La première expression est la traduction littérale « green chemistry » en anglais et désigne la production à partir de matières végétales.

Or, cette activité ne concerne qu'une petite partie d'un concept plus vaste de chimie durable, qui consiste à intégrer cette industrie dans l'environnement en réduisant ou en éliminant l'utilisation ou la formation de substances dangereuses, à tous les stades de vie du produit.

Source : D'après un article d'Euractiv.fr : « le long chemin de la chimie vers la durabilité » de Jean-sébastien Lefebvre

Doc.1.B Questions à Stéphane Sarrade (chef du département de physico-chimie du CEA)

COMMENT DÉFINIR LA CHIMIE VERTE ?

Le concept est né à la fin des années 90 aux Etats-Unis, et repose sur quatre grandes idées. La première, fondatrice, est d'utiliser au maximum la matière première pour l'économiser et générer le moins possible de sous-produits, ces derniers devant être recyclables. Il faut également privilégier les matières premières renouvelables aux matières premières fossiles. La deuxième est de remplacer les solvants toxiques et dangereux, tels que le chloroforme, le benzène, le trichloréthylène, par des solvants propres tels que le CO₂ supercritique ou l'eau sous pression. La troisième concerne l'énergie, pour une meilleure utilisation en termes de rendement, d'économie de sources et de rejets. La dernière traite des déchets et des effluents. Il y en aura toujours. Il faut donc, lors de la conception de procédés industriels, faire en sorte qu'ils puissent constituer une matière première recyclable. Et rendre inerte, c'est-à-dire non réactive, la quantité minimale de déchets qui resterait.

POURQUOI LA CHIMIE VERTE N'EST ELLE PAS PLUS GÉNÉRALISÉE ?

Jusqu'au début des années 2000, la chimie verte faisait face à des blocages culturels et financiers. Avec l'augmentation du prix du baril de pétrole, les considérations environnementales et climatiques de plus en plus prises en compte, la tendance a commencé à changer. « Nous vivons dans un monde fini » disait Paul Valéry au début du XXe siècle. Nous en prenons conscience aujourd'hui. D'autant plus qu'à l'horizon 2050, la population mondiale devrait passer de 6 milliards à 9 milliards d'habitants. Il faudra, de fait, produire plus dans tous les domaines tout en mobilisant moins de matière première. La Chimie verte devrait se généraliser avec les progrès scientifiques et technologiques, dans les domaines des énergies et des procédés industriels. Un exemple positif : la société française Arkema fabrique un plastique, le rilsan, non pas à partir du pétrole mais d'une plante, le ricin.

Propos recueillis par Claire Abou, Les Défis du CEA n°160, rubrique "Ils en parlent"

Doc.1.C Les douze principes de la Chimie Verte de Paul T. Anastas et John C. Warner.

Accidents d'usines chimiques, épuisement des ressources énergétiques, nombreuses pollutions nuisibles pour l'homme et l'environnement ... Autant de maux qui ont obligé l'industrie chimique à réagir. Face à l'urgence de sa mutation exigée par la société, les chercheurs doivent trouver des solutions nouvelles pour créer une chimie plus propre et plus sûre mais qui reste compétitive. Alors dans les laboratoires, la tendance se généralise et nombreux sont ceux qui ont déjà pris part à cette mutation quasi inévitable de leur filière. Mais comment concevoir une chimie verte et durable ?

Paul Anastas, directeur du Green Chemistry Institute Washington DC, a été l'un des premiers à proposer à la fin des années quatre-vingt-dix les principes de base pour développer une chimie qui utilise et produise moins de substances dangereuses et soit, de fait, plus respectueuse de l'environnement. Une idée ressort de ces douze principes (*voir ci-dessous*) : il s'agit désormais d'envisager les voies de synthèse et de transformation chimiques dans leur globalité. « *La chimie verte ne se conçoit que dans le bilan global d'un procédé* » souligne Jean-Claude Guillemin, directeur CNRS du laboratoire « Synthèses et activations de biomolécules » de Rennes. « *C'est aussi ce qui rend sa mise en œuvre difficile. Il faut se méfier des comportements répondant plus à un effet de mode et qui consisteraient à rendre une étape isolée d'un procédé moins polluante sans tenir compte des étapes en amont et en aval* ».

1. **La prévention de la pollution à la source** en évitant la production de résidus.
2. **L'économie d'atomes et d'étapes** en optimisant l'incorporation des réactifs dans le produit final.
3. **La conception de synthèses moins dangereuses** grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. **La conception de produits chimiques moins toxiques** avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
5. **La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.**
6. **La limitation des dépenses énergétiques** avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
7. **L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles.** Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75 % de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
8. **La réduction du nombre de dérivés** en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
9. **L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stoechiométriques** avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques de manipulation et de toxicité.
10. **La conception des produits en vue de leur dégradation finale** dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
11. **La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques.** Il s'agit d'être capable de détecter et si possible de quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces.
12. **Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre** pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

Source : cnrs le journal (article de Stéphanie Belaut) : la chimie passe au vert n°193 février 2006 et <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/chimieverte.pdf>

2. Le monde végétal, une ressource durable pour la chimie ?

Le 7^{ème} principe de la chimie verte préconise l'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Vous traiterez **au choix** :

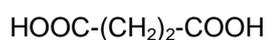
- Les biocarburants

La Cour des comptes a présenté en janvier 2012 un rapport mitigé sur les biocarburants de première génération.

1. Dresser, à l'aide du **document 2.A**, un tableau présentant les avantages et inconvénients de la première génération de carburant du point de vue du respect de l'environnement. Qu'en pensez-vous ?
2. Quels avantages pour le respect de l'environnement présentent les autres générations de carburants par rapport à la première génération ?

- L'isosorbide : une molécule pleine de ressources pour la société Roquette

1. A l'aide du **document 2.B**, compléter l'organigramme joint à l'aide des mots clés soulignés dans le texte et en précisant, quand cela est indiqué, le nom de la transformation chimique mise en jeu.
2. Identifier à l'aide de l'organigramme, l'acide succinique (A), le glucose (G) et le sorbitol (S) pour les 3 formules semi-développées suivantes :



3. Analyser et expliquer de manière argumentée en quelques phrases pourquoi la synthèse de l'isosorbide est intéressante pour la Société Roquette.

Doc.2.A Les biocarburants

Les biocarburants première génération.

Les biocarburants dits de première génération, qui sont actuellement sur le marché sont issus des réserves énergétiques (graisse, amidon, sucre) des plantes ou des animaux et, de façon encore marginale de la collecte d'huiles usagées. Ils sont utilisés en mélange avec les hydrocarbures dans des proportions variant de quelque % jusqu' à 85 %.

En France, ils sont distribués pour la circulation automobile sous deux formes, le **biodiesel** en addition au gazole, le **bioéthanol** en addition à l'essence.

Le biodiesel est fabriqué en France essentiellement à partir d'huile extraite du colza et du tournesol qui poussent sur place, du soja et du palmier pour la part importée. L'huile végétale brute n'est pas utilisée telle quelle dans les moteurs mais sous forme d'un produit dérivé, dit ester méthylique d'huile végétale ou EMHV. Il est incorporé au gazole avec un taux, le plus souvent, de 7 % en volume. La production de biodiesel est automatiquement associée à celle de tourteaux de colza ou de tournesol, composante de l'alimentation du bétail. C'est un enjeu économique essentiel, puisque l'Union Européenne a toujours été fortement dépendante, dans ce domaine, d'importations de tourteaux de soja en provenance du continent américain, nord et sud. Parallèlement, la production de biodiesel réduit dans une certaine mesure les volumes de gazole importé.

Le bioéthanol est, quant à lui, un alcool produit soit par la fermentation du sucre issu de plantes (betteraves, cannes à sucre) soit par hydrolyse de l'amidon issu de céréales (blé, maïs). Il peut être mélangé directement à l'essence avec des pourcentages allant de 5 à 85 % en volume.

L'usage de l'éthanol à très forte concentration (par exemple 85 % dans l'E85) nécessite une adaptation spécifique du véhicule. C'est généralement à des faibles teneurs qu'il est utilisé (5 à 10% par exemple dans l'E10).



Doc.2.A (suite) La production d'éthanol génère des coproduits (pulpe de betterave, drèches de blé ou de maïs) qui sont une base de l'alimentation animale, compte tenu de leur haute teneur en protéines. Il en est de même pour la filière diesel qui produit du glycérol, molécule valorisée dans des voies de synthèse.

La production mondiale de biocarburants a fortement augmenté au cours des 10 dernières années passant de 16 Mm³ en 2000 à plus de 100 Mm³ en 2010. Pour importants qu'ils soient, ces chiffres ne correspondent cependant qu'à 2,5 % au plus du total des carburants utilisés dans le transport routier.

L'éthanol est prédominant, à hauteur de 75 % du total mondial, essentiellement parce que les États-Unis et le Brésil produisent 90 % de ce total et ont un parc à dominante essence, alors que l'Union Européenne a fait le choix du biodiesel dont elle produit plus de la moitié, ce qui correspond à la structure de son propre parc de véhicules.

Si la France voulait entièrement substituer ses carburants fossiles par des biocarburants, l'ensemble de la surface agricole française devrait être mobilisée. Aujourd'hui, les biocarburants utilisent un peu moins de 6 % de cette surface.

Il convient enfin de noter l'énergie par unité de volume des biocarburants, dit "pouvoir calorifique inférieur" (ou PCI), est plus faible que celui des carburants fossiles. Cela signifie que l'on consomme plus de biocarburant que de carburants fossiles pour parcourir une même distance. Cette différence est plus importante pour l'éthanol que pour le biodiesel.

Les biocarburants ont initialement fait l'objet d'un a priori positif au plan de l'environnement, puisque, contrairement aux énergies fossiles, ils ne rejettent dans l'atmosphère que ce qu'ils y ont capturé pendant leur phase de croissance. Toutefois, à partir de 2008 et l'envolée du prix des matières premières agricoles, des critiques sont apparues concernant la compétition entre la production de biocarburants et celle de nourriture pour les hommes ou les animaux.

Par ailleurs, le bilan en termes d'émissions de gaz à effet de serre a été constamment révisé dans un sens plus restrictif. De surcroît, les analyses des coûts/avantages ont commencé à tenir compte plus correctement de l'énergie nécessaire à leur production par rapport à celle restituée lors de leur combustion, ainsi que des changements d'affectation des sols résultant de l'affectation de surfaces croissantes à la culture des plantes destinées à les produire. Ces analyses rendent moins attractifs les biocarburants première génération.

D'après « la politique d'aide aux biocarburants » rapport de la cour des comptes – janvier 2012

Les biocarburants deuxième génération

L'intérêt des biocarburants 2^{ème} génération est d'utiliser la plante entière en valorisant les différents constituants du végétal. On transforme la lignocellulose (¹) qu'elle contient en biocarburant.

Globalement, les choix portent sur l'utilisation de plantes limitant les concurrences avec d'autres usages traditionnels (alimentation humaine ou animale, industrie du bois...) mais aussi présentant des avantages agronomiques et environnementaux (limitation des consommations d'eau, d'engrais, de produits phytosanitaires ...). Ces biocarburants proviennent de matières premières largement très diversifiées :

- plantes lignocellulosiques d'intérêt (sorgho, luzerne, miscanthus ...)
- résidus de culture : pailles de céréales, rafles de maïs, tiges de colza, pulpes de betteraves
- bois et résidus forestiers
- résidus verts urbains

Deux voies sont possibles pour transformer la lignocellulose :

- La voie biochimique

L'utilisation de ce procédé s'inscrit dans une démarche de développement durable. En effet, la voie biologique utilise peu ou pas de réactifs chimiques, de solvants, de hautes températures et de conditions drastiques. De plus, elle favorise la réduction des risques et permet une meilleure acceptation au niveau environnemental et sociétal.

Elle comporte quatre étapes : le prétraitement de la biomasse, l'hydrolyse, la fermentation et la préparation des enzymes qui permettent de libérer le sucre qui sera fermenté par des levures.

Contrairement à la première génération où la matière première est le poste de dépense le plus important, le coût des enzymes est le frein le plus fort du développement de la 2^{ème} génération. Ces procédés ne sont pas encore industriels mais il existe plusieurs installations pilotes dans le monde (USA, Suède, Canada) et le projet Futurol en France.

Doc.2.A (suite)

La voie thermochimique

Il existe plusieurs voies thermochimiques de production de biocarburants. L'une des plus avancées est celle qui conduit à un carburant de synthèse liquide (BtL pour « Biomass to Liquid »). La filière BtL comporte quatre étapes : le conditionnement de la biomasse, la gazéification, le traitement du gaz de synthèse et la synthèse du carburant.

Le conditionnement de la biomasse s'opère par pyrolyse ou torréfaction (plus de 800°C). Ces procédés ne sont pas encore industriels mais font l'objet de démonstrations pilotes en France et en Amérique ; Les autres étapes sont connues à l'échelle industrielle.

(1) La matière lignocellulosique est principalement constituée des trois polymères de la paroi cellulaire végétale en proportions variables selon la plante considérée: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

D'après le colloque organisé par le programme interdisciplinaire énergie du CNRS à l'Université de Montpellier les 28/30 mars 2011

Les biocarburants troisième génération

Certaines espèces de microalgues peuvent fixer le CO₂ par le mécanisme de la photosynthèse et accumuler des quantités importantes de lipides (50 à 80% en masse sèche) et constituent ainsi une source de biodiesel. Parallèlement, leur culture n'entre pas en compétition avec les terres agricoles.

Autre avantage, la croissance des algues lipidiques nécessitant d'importantes quantités de CO₂, on peut envisager de recycler ainsi le CO₂ émis par des usines ou des centrales thermiques.

De plus, la biomasse algale fournit des produits annexes à haute valeur ajoutée comme les protéines, les vitamines ou les oligo-éléments qui peuvent être valorisés (agroalimentaire, cosmétique, pharmacie, etc.).

De nombreux verrous limitent actuellement la viabilité économique et environnementale de la filière de production de carburants à partir de microalgues (coût de production, consommation énergétique, rendement, procédures de récolte, etc.). Afin de préciser ces verrous, évaluer les marges de progrès attendus et définir les axes de recherche potentiels, IFP Energies Nouvelles a mis en place, au niveau national, un groupe de réflexion et de partage associant la grande majorité des acteurs clés du domaine (Airbus, EADS, Ifremer, Inra, Sofiprotéol, etc.).

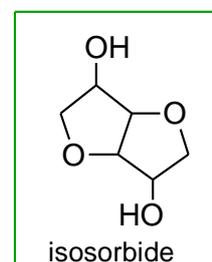
D'après source IFPEN

Doc.2.B L'isosorbide produite par la société Roquette

La société Roquette possède sur son site de Lestrem (Nord Pas de Calais) la plus grande amidonnerie d'Europe. Elle traite chaque jour 7000 T de blé et de maïs pour isoler l'amidon qu'ils contiennent.

Depuis 2007, elle a démarré une nouvelle unité industrielle d'isosorbide d'une capacité de plusieurs milliers de tonnes par an.

L'isosorbide est une molécule hétérocyclique comportant deux groupes hydroxyles. Elle est obtenue à partir de la double réaction de déshydratation du sorbitol lui-même issu de la réaction d'hydrogénation du glucose. Le glucose provient de l'hydrolyse de l'amidon.



En mars 2008, l'ASEA (Autorité Européenne de Sécurité des Aliments) a donné un avis positif pour l'utilisation de l'isosorbide en tant que monomère pour le polyéthylène téréphtalate (PET) à usage alimentaire. Le PET est habituellement obtenu à partir d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol. En remplaçant une partie de l'éthylène glycol par l'isosorbide, on augmente la température de transition vitreuse ⁽¹⁾ du PET ce qui permet d'élargir son domaine d'utilisation comme par exemple pour le remplissage à chaud de bouteilles en PET (jus de fruits, thé ...)

Doc.2.B (suite)

En 2009, le prix Pierre Potier a été décerné à la société Roquette pour ses diesters d'isosorbide. Ceux-ci sont obtenus par la double réaction d'estérification de l'isosorbide avec des acides gras d'origine végétale. Ils possèdent d'excellentes propriétés plastifiantes pour le polychlorure de vinyle (PVC) et remplacent les phtalates ⁽²⁾ controversés.

L'isosorbide peut substituer le Bisphénol A ⁽³⁾ dans la synthèse des polycarbonates (polymères transparents) apportant à ces matériaux des propriétés physico-chimiques et mécaniques améliorées.

En outre, à partir du glucose, la société Roquette a développé, en partenariat avec la société DSM d'autres voies de synthèses :

Par fermentation du glucose, on obtient de l'acide succinique (ou acide butanedioïque).

L'acide succinique est ensuite transformé pour obtenir différentes molécules dérivées (1,4-butanediol, tétrahydrofurane...). Il est aussi associé à l'isosorbide pour entrer dans la composition de polymères « verts » comme le polyisosorbide succinate.

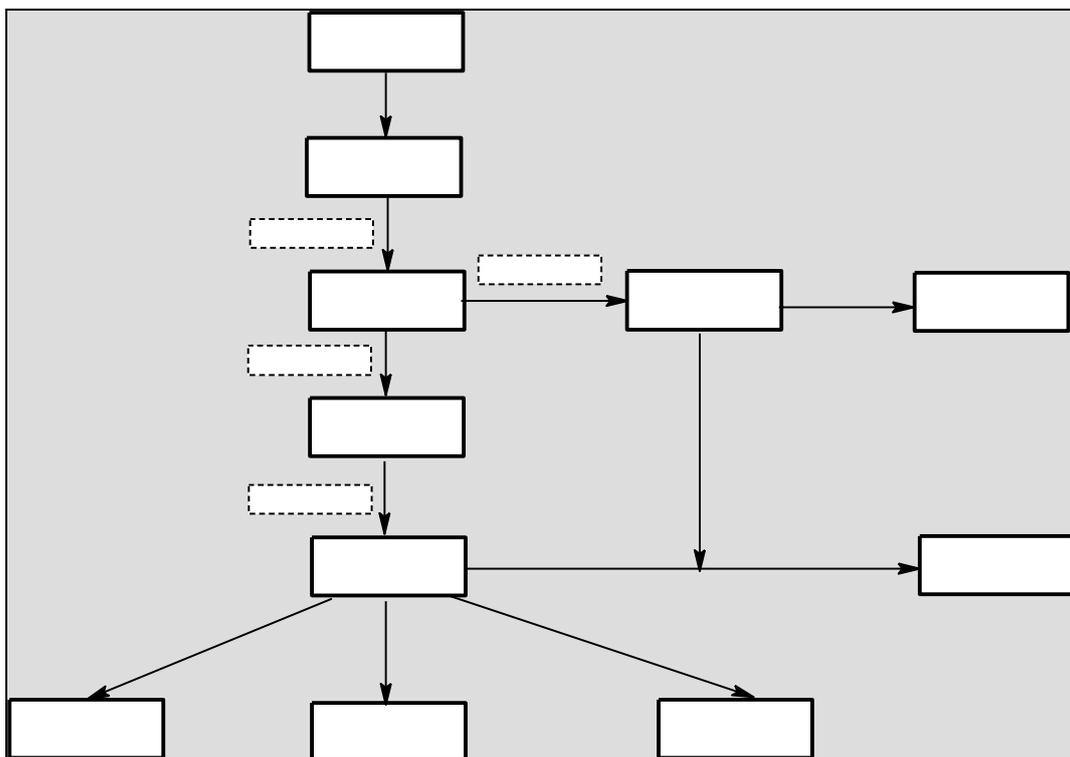
D'après un article de wikipédia

(1) La température de transition vitreuse correspond au passage d'un polymère de l'état vitreux (où il est dur et cassant comme le verre) à l'état caoutchoutique.

(2) Les phtalates sont présents dans de nombreux articles en PVC. Ils leur confèrent de la flexibilité et facilitent la mise en forme du PVC. Ils sont suspectés d'être dangereux pour la fertilité et cancérogènes.

(3) Le bisphénol A entre dans la composition des polycarbonates utilisés pour la fabrication des CD, lunettes, bouteilles en plastique, biberons, etc. C'est un perturbateur endocrinien suspecté d'être cancérogène et responsable de maladies cardiovasculaires.

Organigramme à compléter



3. Quelques synthèses en chimie durable

1. Un nouveau concept : l'économie d'atomes (EA).

Le calcul du rendement η d'une transformation chimique ne permet pas de rendre compte des déchets (sous produits) générés par la réaction. Barry Trost, chimiste à l'université de Stanford, a proposé en 1991 un nouveau concept : l'économie d'atomes EA. Il permet d'évaluer le nombre d'atomes fournis par les réactifs et qui se retrouvent engagés dans le produit de la réaction.

Calcul de l'EA :

Soit la transformation chimique suivante :



$$EA(\%) = \frac{M(C)}{M(A) + M(B)} \times 100 \quad \text{avec M : masse molaire}$$

Ce calcul ne tient pas compte des solvants, ni des quantités de réactifs introduits en excès.

1. Quel principe de la chimie verte porte sur l'économie d'atomes (donner le numéro du principe).
2. Selon vous comment devra être la valeur de l'EA pour suivre ce principe ?
3. Parmi les grandes catégories de transformations chimiques en chimie organique que vous avez étudiées (substitution, addition, élimination), laquelle doit être privilégiée pour l'économie d'atomes ? Expliquer.

2. Le glycérol, un déchet valorisable.

Le **document 3.A** montre que quatre des principes de la chimie verte sont respectés avec le nouveau procédé. Lesquels ?

3. Synthèse de médicaments .

L'ibuprofène est un des dix médicaments les plus vendus en France. Il est commercialisé sous différentes marques (Nurofen®, Advil®, Biogaran®...). C'est un anti-inflammatoire non stéroïdien utilisé en cas de fièvre et / ou douleurs. Au début des années 1990, la société BHC (Boots Company Hoechst Celanese) a modifié son procédé de synthèse de l'ibuprofène comme le montre le **document 3.B**. En 2005, 240T d'ibuprofène ont été vendus en France.

Le facteur E permet d'évaluer la masse de déchets produits lors d'une synthèse. Il se calcule à partir de l'EA :

$$E = \frac{100 - EA(\%)}{EA(\%)} \quad \text{masse déchets} = E \times \text{masse produit désiré}$$

1. Quel acide est produit au cours de l'étape 1 (voir document 3.B) ?
2. Peut-on parler de modification de chaîne ou de groupe caractéristique pour le procédé BHC ?
3. Si l'ancien procédé de synthèse avait été conservé, quelle serait la masse de déchets annuelle en France ? Montrer que le nouveau procédé a permis de diviser par 5 la masse de déchets obtenue.

Le lazabémide est un antidépresseur qui pourrait être utilisé dans le futur pour soigner la maladie de Parkinson et aussi celle d'Alzheimer. Récemment, la société Hoffman-La Roche a modifié son procédé de synthèse (voir document 3.B).

4. Quelles sont les points communs entre les deux nouvelles voies de synthèse de l'ibuprofène et du lazabémide ?

4. A vous de faire de la chimie durable !

Une entreprise spécialisée dans la synthèse d'arômes et parfums pour l'agroalimentaire souhaite diversifier son activité dans le domaine de la chimie durable. Ainsi, à partir d'alcool isoamylique provenant d'huile de fusel (*), elle souhaite synthétiser un ester à l'odeur de banane : l'acétate d'isoamyle. Elle fait appel à vous et vous demande de l'aider à choisir une voie de synthèse « verte » de l'acétate d'isoamyle.

Vous trouverez dans le **document 3.C** trois voies de synthèse de l'acétate d'isoamyle.

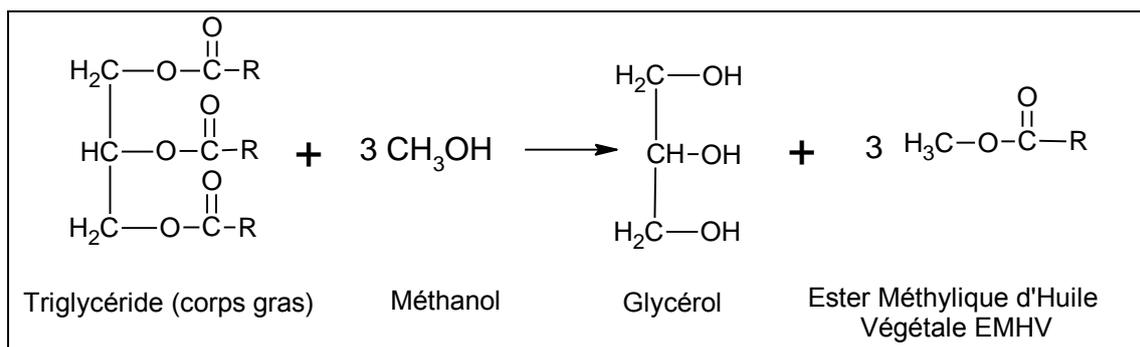
Hélas, les informations concernant l'économie d'atomes des trois synthèses ne vous ont pas été communiquées. A vous de les retrouver à l'aide des quelques données fournies en annexe !

1. Quelle synthèse vous paraît être la plus inscrite dans la chimie durable ? Argumenter.
2. Une autre possibilité consisterait à combiner les synthèses 1 et 2 en introduisant un des réactifs de la synthèse 2 en défaut. Expliquer l'intérêt de cette méthode. Est-elle plus intéressante que la synthèse que vous avez choisie précédemment ?

(*) *Huile de fusel* : Lors du processus de fermentation alcoolique, différents alcools en plus de l'éthanol se forment. Lors de la distillation des alcools, on recueille en fin de distillation un mélange d'alcool à l'aspect huileux appelé huile de fusel contenant notamment l'alcool isoamylique.

Doc.3.A Le glycérol, un déchet valorisable

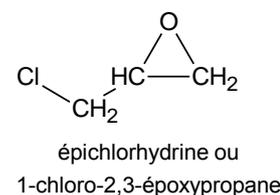
La moitié du glycérol disponible sur le marché actuellement est obtenue lors de la synthèse du biodiesel.



Pour 100 kg de biodiesel (ou EMHV) produit, 10 kg de glycérol est récupéré. La valorisation du glycérol est d'autant plus intéressante que son prix a diminué avec l'essor de la production du biodiesel. Des recherches sont en cours pour exploiter le glycérol.

La société Solvay a reçu le prix Pierre Potier 2006 (prix décerné aux industriels dans le cadre de l'innovation en chimie en faveur du développement durable) pour son projet Epicérol™ développé par son usine de Tavaux dans le Jura.

A partir du glycérol provenant exclusivement de la synthèse du biodiesel, elle utilise un nouveau procédé pour obtenir l'épichlorhydrine, molécule permettant la production de résines époxy (polymères), le renforcement du papier (pour lui donner des propriétés hydrofuges) et la purification de l'eau. Actuellement, 100 000 T d'épichlorhydrine sont produites chaque année selon ce procédé.

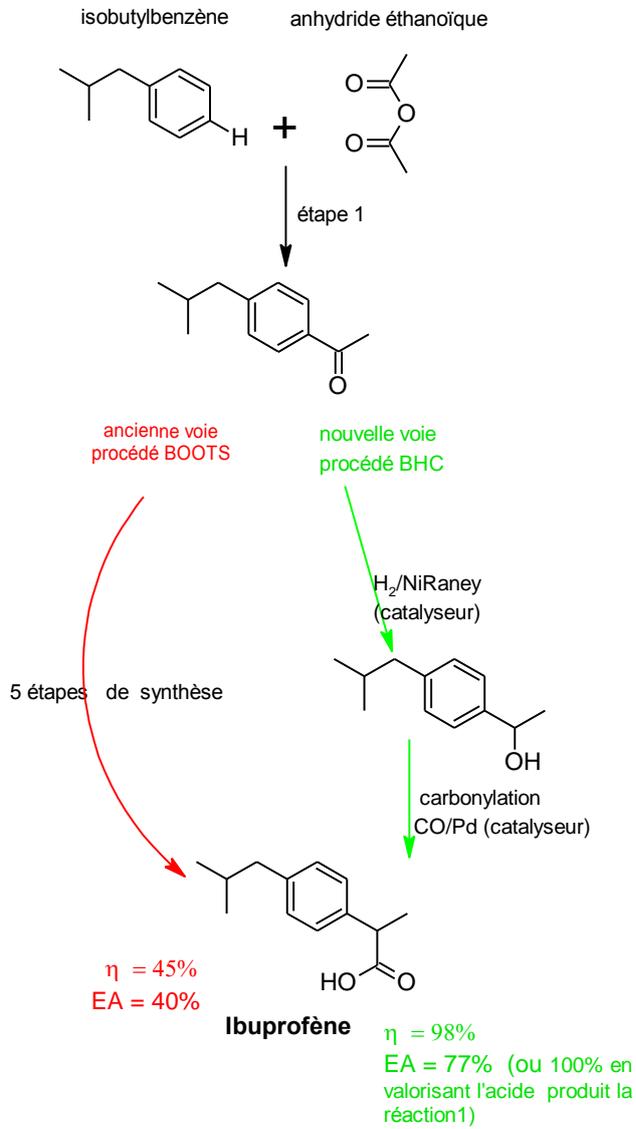


Dans l'ancien procédé, l'épichlorhydrine était obtenue à partir du propylène (molécule issue du pétrole). La synthèse comportait 3 étapes. Le nouveau procédé n'en comporte plus que deux et a permis de réduire par 10 la consommation d'eau, par 8 la production de coproduits chlorés. En même temps, la consommation de chlore a été divisée par deux. Autre avantage, 1 T de glycérol coûte environ deux fois moins cher qu'1 T de propylène.

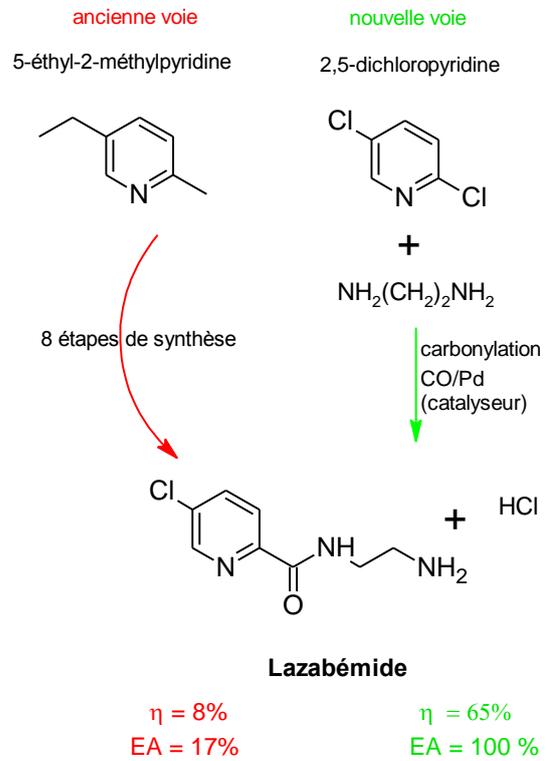
Source : d'après informations recueillies sur la vidéo « lauréats 2006, que sont-ils devenus ? Solvay avec épichérol » site <http://www.reactions-chimiques.info/4e-edition-du-Prix-Pierre-Potier-L.html>

Doc.3.B Synthèse de médicaments

Deux voies de synthèse de l'Ibuprofène

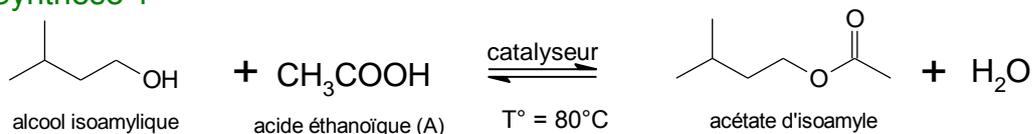


Deux voies de synthèse du Lazabémide

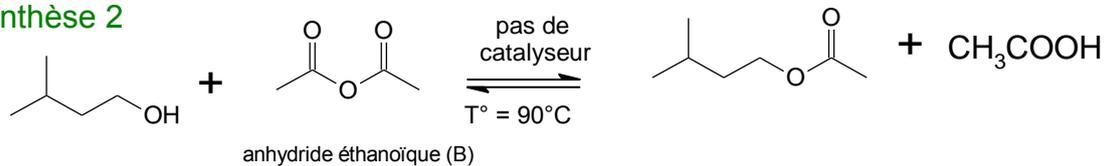


Doc.3.C A vous de faire de la chimie durable

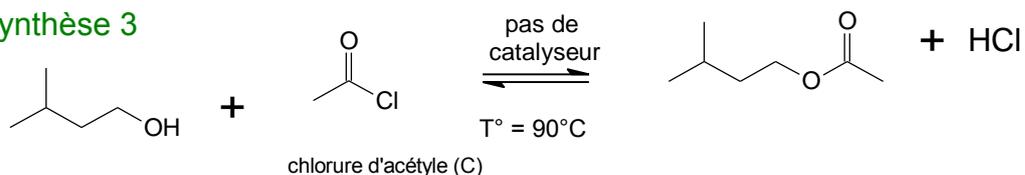
Synthèse 1



Synthèse 2



Synthèse 3



	Synthèse 1	Synthèse 2	Synthèse 3
$\eta(\%)$	67	100	100
EA(%)			

Molécules	acétate d'isoamyle	alcool isoamylique	anhydride éthanoïque(A)	acide éthanoïque(B)	chlorure d'acétyle(C)	eau
masses molaires (g.mol ⁻¹)	130,19	88,15	102,09	60,05	78,50	18,00

Informations sur les réactifs A, B, C :

Les consignes de sécurité concernant l'utilisation de ces réactifs sont sensiblement les mêmes ainsi que leur coût d'achat.

4. Du polluant à une matière première : le CO₂, une valeur sure !



Le café décaféiné, le paracétamol et le bouchon de liège ont un point commun !

Le dioxyde de carbone considéré comme un agent polluant, responsable de l'effet de serre et du réchauffement climatique est devenu une matière première intéressante pour les industriels car elle leur permet de répondre aux principes de la chimie verte.

Visionner la vidéo sur la conférence Cyclope de Stéphane Sarrade (chef du département de physico-chimie du CEA) entre 36 min et 56 min : <http://www-centre-saclay.cea.fr/fr/LES-GRANDS-DEFIS-DE-LA-CHIMIE-par-Stephane-Sarrade-chef-du-departement-de-physico-chimie-du-CEA> ou lire le **document 4.A.**

1. A l'aide d'une argumentation détaillée, expliquer pourquoi le CO₂ supercritique peut être qualifié de solvant vert.
2. Citer des secteurs d'activités utilisant le CO₂ supercritique.
3. Pourquoi est-ce intéressant de microniser le principe actif d'un médicament?
4. Montrer que l'utilisation du CO₂ supercritique est une alternative au 4^{ème} principe de la chimie verte.

Doc.4.A Le CO₂ supercritique

[...]Le CO₂ supercritique présente à un certain niveau de température et de pression (31°C et 73 bar) un état supercritique c'est-à-dire qu'il sera ni liquide, ni gazeux. Il est dense comme un liquide et visqueux comme un gaz. Il ressemble à un aérosol, un brouillard épais.

Le CO₂ est une matière première facile à obtenir et il est facilement transformable en fluide supercritique dans l'industrie.

Le CO₂ supercritique présente un pouvoir solvant équivalent aux solvants organiques. Il est stable, ininflammable, pas cher, non toxique et inodore. Il permet de faire de l'extraction sans solvant organique.

Le CO₂ gazeux est comprimé, chauffé. Il rentre dans un autoclave où l'on a mis des produits à traiter. Il suffit ensuite de faire chuter la pression du CO₂ supercritique contenant l'extrait pour qu'il redevienne gazeux et perde son pouvoir solvant. Il ne va pas laisser d'empreinte sur le produit extrait et est totalement recyclé.

Un exemple le plus connu d'application est celui du café décaféiné. Dans les années 70, le café était décaféiné grâce au chloroforme, au benzène et trichloréthylène.

Malheureusement, les personnes qui buvaient du café décaféiné ont commencé à présenter des pathologies type cirrhose du foie liées aux traces résiduelles de solvants organiques. En 1973, il a été interdit d'utiliser ces solvants.

Doc.4.A (suite)

La société General Food (qui possède la marque de café Maxwell®) a alors utilisé le CO₂ supercritique. Depuis 30 ans, 50% du café décaféiné est produit ainsi dans le monde. D'autres produits sont concernés comme le thé. Lipton fait traiter le thé de ses sodas par le CO₂ supercritique pour enlever la caféine.

Une autre application en agroalimentaire et en cosmétique est la purification des arômes et des phytoproduits. A Grasse, capitale française de la parfumerie, les quatre plus grands parfumeurs sont équipés d'extracteurs au CO₂ supercritique. Depuis une vingtaine d'année, des installations se développent partout dans le monde. L'Asie a beaucoup plus investi en installations supercritiques que l'Europe ou même les Etats-Unis. Parmi les méthodes développées en Asie, la pharmacopée chinoise utilise ce procédé pour obtenir des produits ultra purs.

Une application, un peu célèbre chez nous au CEA, est celle liée aux bouchons en liège : 7 à 8% des bouteilles sont dites bouchonnées c'est-à-dire qu'elles présentent un goût de bouchon. Ce sont des microorganismes vivant naturellement dans le liège qui produisent une molécule, le trichloroanisole responsable de ce goût. Or, 10 nanogrammes de cette molécule dans 1 g de liège suffisent. Le numéro 2 mondial des producteurs de bouchons en liège nous a demandé de développer un procédé afin de résoudre ce problème. Il a fallu 7 ans pour y parvenir. Actuellement, cette société traite 800 millions de bouchons par an selon ce procédé et va doubler prochainement sa capacité production.

Une dernière application est liée aux médicaments : la plupart des principes actifs présents dans ces médicaments ne sont pas solubles dans les solvants et dans l'eau notamment. Or nous sommes formés à 70% d'eau. Quand on prend un médicament, on espère le solubiliser dans l'organisme pour que la molécule active atteigne sa cible. Statistiquement, les pharmaciens savent que 1 mg de paracétamol sur une dose de 1000 mg ira là où il y a besoin. Les laboratoires Pierre Fabre nous ont demandé un procédé pour rendre ces molécules plus solubles dans notre organisme. Au CEA, on a imaginé exploser ces molécules c'est-à-dire les microniser. On les solubilise dans le CO₂ supercritique puis on va les détendre à travers un jet (une buse) pour les microniser. Cela produit une modification de structure et augmente la biodisponibilité d'un facteur 1000. Cela veut dire qu'au lieu d'injecter 1000 mg de principe actif, on peut maintenant en injecter 1mg avec le même effet thérapeutique. C'est énorme car on économise 999 mg de principe actif et on diminue les effets secondaires dus à la prise du médicament. En plus, on retrouve dans les cours d'eau un très grand nombre de molécules non métabolisées par l'organisme (hormones des pilules contraceptives, paracétamol, ibuprofène...). Les chercheurs américains ont fait des prélèvements dans les eaux des côtes maritimes autour des grandes villes et sont persuadés qu'il y a l'équivalent d'un demi Doliprane® par mètre cube d'eau de mer !

Texte réalisé à partir de la conférence de Stéphane Sarrade pour le colloque du CEA : les grands défis de la chimie (septembre 2011)

5. Ressources pour le professeur

La chimie durable :

- Deux livres très complets sur la chimie durable : « La chimie d'une planète durable » et « Quelles sont les ressources de la chimie verte ? » de Stéphane Sarrade aux éditions du Pommier
- Vidéos et articles de Stéphane Sarrade : <http://stephanesarrade.unblog.fr/>
- Interview de Stéphane Sarrade sur France Inter : <http://www.franceinter.fr/emission-la-tete-au-carre-la-chimie-d-une-planete-durable>
- Sur la chimie verte, l'économie d'atome et la synthèse de l'ibuprofène <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/1234>
- <http://www.euractiv.fr/long-chemin-chimie-durabilite-article>
- Les cours de Paul Arnaud, éditions Dunod, 18ème édition, page 593 : "La chimie verte"
- Green Chemistry and Catalysis - auteurs : Prof. Dr. Roger Sheldon Dr. Isabel W. C. E. Arends Dr. Ulf Hanefeld Delft University of Technology Netherlands : http://www.wiley-vch.de/books/sample/352730715X_c01.pdf
- <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/chimieverte.pdf>
- <http://www2.cnrs.fr/journal/2650.htm>
- Les 12 principes de la chimie verte en anglais : à faire traduire par les élèves avec l'aide du professeur d'anglais (compétences transversales) : <http://greenchemistry.yale.edu/javascript/tinymce/plugins/filemanager/files/principles-of-green-chemistry.pdf>

Biocarburants :

- <http://energie.cnrs.fr/2011/ATELIERS2011.pdf>
- Animation sur les biocarburants de l'IFP : <http://www.webstyle.fr/ifp/24-03-2010/animation-Biocarburants/biocarburant.swf>
- <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr>
- http://www.ccomptes.fr/fr/CC/documents/RPT/Rapport_thematique_politique_publicque_aide_aux_biocarburants.pdf
- Dossier pour la science N°73 décembre 2011 (Article sur les biocarburants p.38) « Les océans, le nouveau monde de la chimie durable. »
- Rapport ADEME : « Analyses de cycle de vie appliquée aux biocarburants 1^{ère} génération consommés en France » (site <http://www2.ademe.fr>)
- Deux TP sur le site académique de Besançon : Dosage et identification de l'éthanol dans un biocarburant. Synthèse d'un biocarburant.
- Site http://artic.ac-besancon.fr/sciences_physiques/ressources/liste_ressources.php

Isosorbide :

- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Isosorbide>
- <http://www.roquette.fr/>
- http://www.olympiades-chimie.fr/national_2009_2010/diapoonc2010.pdf
- vidéo sur le diester d'isosorbide (Polysorb[®] ID 37) : <http://www.reactions-chimiques.info/4e-edition-du-Prix-Pierre-Potier-L.html>

Le CO₂ supercritique :

Deux vidéos :

- <http://www-centre-saclay.cea.fr/fr/LES-GRANDS-DEFIS-DE-LA-CHIMIE-par-Stephane-Sarrade-chef-du-departement-de-physico-chimie-du-CEA>
- <http://www.webtv.univ-montp2.fr/9430/59e-congres-national-des-professeurs-de-physique-et-de-chimie-udppc-lundi-24-octobre-2011-part-3/>
- « La chimie d'une planète durable » et « Quelles sont les ressources de la chimie verte ? » de Stéphane Sarrade aux éditions du Pommier.