

## Chapitre 2: Les principes de la chimie verte.

### Introduction

La chimie verte utilise un ensemble de principes qui réduisent ou éliminent l'utilisation ou la production de substances dangereuses dans la conception, la fabrication, et l'application de produits chimiques.

### 1. Prévention des déchets

Il est préférable d'éviter le gaspillage que de traiter les déchets après leur formation. Les coûts d'élimination des matières dangereuses, dépasse généralement le prix des matières premières.

☞ Pfizer a remporté en 2002 le Prix de la Presidential Green Chemistry Challenge pour leur re-conception des processus de fabrication pour la sertraline, un antidépresseur le plus prescrit au monde. Le nouveau processus a entraîné l'élimination d'environ 700 tonnes de déchets par an par rapport à l'ancien procédé. Ainsi ce cas attire l'attention sur l'opportunité importante pour la prévention des déchets en tant que moyen d'accroître la marge de profit dans ces zones de croissance du secteur chimique.

#### 1.1. Recyclage des déchets

La notion de recyclage signifie "revenir dans le cycle de vie". Il s'agit d'une nouvelle utilisation de matériaux en temps que matières premières à partir des déchets. A ce niveau on peut différencier deux sortes de recyclage:

- ✓ Le recyclage des déchets de production: la réutilisation de déchets de production, après ou sans un procédé de traitement, dans un nouveau procédé de production.
- ✓ Le recyclage de produits altérés: recyclage après utilisation, après ou sans traitement, dans un nouveau procédé de production.

#### 1.2. Les possibilités et limites

Le recyclage ne représente qu'une faible partie par rapport au flux total d'un matériau. Il doit contribuer à réduire des quantités de déchets et économiser les réserves en matières premières qui se raréfient.

## 2. Economie d'Atome

L'économie d'atomes est une approche qui cherche à maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produit au cours de la synthèse. Elle permet de réduire la quantité de résidus de réaction, voire de les supprimer totalement.

Les méthodes de synthèse doivent être conçues pour maximiser l'intégration de tous les matériaux utilisés dans le processus du produit final.

Le cadre théorique des méthodes de synthèse propose un classement des réactions en fonction de l'économie d'atomes qu'elles offrent, classement qui permet d'optimiser les schémas de synthèses. On distingue les types de réaction suivants :

- ✓ Le réarrangement : c'est la réorganisation des atomes constituant une molécule, tous les atomes du réactif se retrouvent dans le produit.
- ✓ L'addition : les atomes du réactif et du substrat sont tous présents dans le produit.

↳ L'ibuprofène est un analgésique largement utilisé et commercialisés sous les marques bien connues Advil et Motrin. La synthèse traditionnelle de l'ibuprofène a utilisé six étapes stoechiométriques incorporant moins de 40% d'utilisation d'atome.

BHC a conçu une synthèse catalytique qui ne nécessite que trois étapes, avec une économie d'atome de 80%. Le HF, qui sert à la fois comme catalyseur et solvant, est récupéré et recyclé avec plus de 99,9% d'efficacité. Le processus de l'ibuprofène BHC illustre les compromis qui peuvent être nécessaires en matière de prévention de la pollution. Bien que l'économie d'atome soit doublée, la synthèse utilise un catalyseur dangereux solvant sous forme d'HF. Cependant avec la reprise d'HF, le nouveau procédé représente une amélioration par rapport à la synthèse traditionnelle de l'ibuprofène; la technologie a été commercialisée depuis 1992.

## 3. Synthèses chimiques moins nocives

Autant que possible, des méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour la santé humaine et pour l'environnement. En général, dans une séquence de réactions à plusieurs étapes, ou dans un processus pas à pas, se cachent souvent des réactifs très dangereux et toxiques.

Les réactions qui utilisent les réactifs non-toxiques et le rendement des produits non-toxiques, sont préférables à ceux qui utilisent ou produisent des substances dangereuses, sur le plan

environnemental et économiques. Les réactions et les conceptions de processus, devraient envisager d'utiliser dans la mesure du possible des alternatives plus sûres.

#### 4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires

Les produits chimiques doivent être conçus pour préserver l'efficacité de la fonction tout en réduisant la toxicité. Dans l'industrie pharmaceutique, c'est ce qu'on appelle le rapport efficacité / toxicité.

↳ Le World Wildlife Foundation (WWF) a mené une campagne visant à éliminer progressivement l'utilisation des agents anti-salissures sur les navires. Les gros navires ont toujours utilisé des produits chimiques appelés composés organo-étain pour lutter contre l'accumulation des barnaches et plantes marines sur leur coque.

Les composés organo-étains, sont considérés comme parmi les produits chimiques les plus toxiques jamais rejetés dans l'environnement marin. Même à des concentrations très faibles, leur impact négatif dans le milieu marin a été démontré.

"Rohm and Haas" a développé une alternative non toxique, le remplacement des composés organo-stanniques en 1996 avec un produit appelé Sea-Neuf, ce produit se dégrade rapidement dans l'environnement, ne s'accumule pas; il est sans impact de toxicité chronique pour la vie marine qui l'entoure.

#### 5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires

Les réactions chimiques sont généralement menées dans des solvants. La plupart des solvants sont des composés organiques volatiles (COV) qui ont un impact sur l'environnement.

Les substances auxiliaires sont utilisées pour promouvoir une réaction, mais ne sont pas incorporées dans le produit final. Elles deviennent une partie du flux de déchets (environ 80 %) et peuvent présenter un danger pour l'environnement.

Des procédés sans solvant ou dans des solvants verts seront privilégiés.

↳ En 1996, Dow Chemical, a élaboré une méthode alternative pour la fabrication de mousse de polystyrène qui n'utilise pas de CFC (substances nuisibles sur la couche d'ozone). Les traditionnels agents gonflants utilisés, contribuent à altérer la couche d'ozone et au réchauffement de la planète; tandis que la nouvelle méthode utilise le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) qui est entièrement inoffensif, non toxique et existant de façon naturelle en quantité abondante.

## 6. Amélioration du rendement énergétique

Les besoins énergétiques ont des impacts économiques et environnementaux, ils doivent être minimisés. Pour cela, les méthodes de synthèse devraient être effectuées à température et pression ambiantes par soucis d'efficacité énergétique.

Lors d'une réaction chimique, il faut privilégier les réactions qui ont lieu à température ambiante et à pression atmosphérique. Le fait de chauffer, refroidir, effectuer une réaction sous vide ou sous pression a un coût énergétique et un impact environnemental.

↳ Un procédé catalytique a permis à la Société Donlar de polymériser le Poly-Aspartate Thermique (TPA) à une température inférieure, diminuant ainsi la demande d'énergie; en outre le TPA est non toxique, respectueux de l'environnement, biodégradable et constitue une véritable alternative viable à l'acide polyacrylique ( PAC ) qui n'est pas biodégradable. La synthèse catalytique de TPA illustre le principe 4 et le principe 10.

## 7. Utilisation de matières premières renouvelables

L'industrie chimique est basée essentiellement sur les matières premières à base de pétrole. Les réserves pétrolières étant en forte diminution, il est recommandé de rechercher et identifier des alternatives durables à long terme. Certaines de ces alternatives existent et sont à base de matières premières agricoles.

↳ La société Cargill Dow LLC a été fondée en 1997, elle prétend être la première entreprise à proposer annuellement une famille de polymères et intermédiaires provenant entièrement de ressources renouvelables.

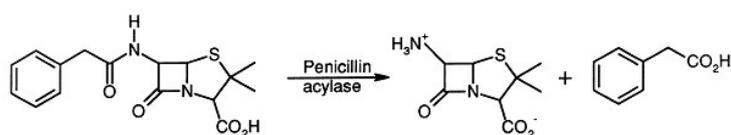
Le coût et les performances de ces produits intermédiaires nécessaires peuvent rivaliser avec des matériaux classiques à base de pétrole. En 2002 elle a développé "des acides poly-lactique (PLA)" à partir de la biomasse qui est une ressource renouvelable. Le PLA est fabriqué à partir d'acide lactique généré à partir de biomasse à travers un processus de fermentation naturelle, et utilisé dans la production des vêtements et les matériaux d'emballage en plastique. Non seulement que ces produits sont fabriqués à partir de ressources renouvelables, mais sont aussi capables d'être complètement recyclés même après usage.

## 8. Réduction de la quantité de produits dérivés

Lors de synthèses multi-étapes de composés polyfonctionnels, on est souvent amené à utiliser des groupements protecteurs. Les étapes de protection et de dé-protection qui permettent d'obtenir une sélectivité lors de la synthèse sont des étapes supplémentaires qui conduisent à la

production des déchets. Il faut donc, quand cela est possible, éviter l'utilisation de groupements protecteurs en privilégiant l'utilisation de réactifs ou des conditions opératoires plus sélectifs.

Il est souvent nécessaire lors de l'exécution d'une synthèse multi étapes, de protéger un groupe fonctionnel sensible de la réaction indésirable ou à convertir temporairement un composé à son sel pour en faciliter la séparation. Les réactions catalytiques peuvent souvent offrir une sélectivité accrue qui minimise le nombre de modifications requises dans une séquence réactionnelle.



*Figure II-10 : La nouvelle synthèse de l'APA [6]*

## 9. Catalyse

Un catalyseur est une substance qui utilisée en très faible quantité, permet d'accélérer une réaction chimique. Il n'est pas consommé ou détruit lors de la réaction et peut ainsi souvent être recyclé, récupéré et réutilisé. Enfin, il a la propriété d'être sélectif.

Un catalyseur permet parfois de réaliser une réaction à température ambiante et à pression atmosphérique, alors il permet d'économiser de l'énergie et de réduire le temps de réaction. Il permet ainsi une meilleure utilisation des atomes des molécules de départ qui se retrouvent tous dans le produit désiré et non dans des produits secondaires qu'il faut séparer, recycler, ou détruire.

Alors qu'une réaction classique donne souvent, outre le produit recherché, des co-produits ou sous-produits non désirés ; la présence d'un catalyseur favorise la formation du produit recherché

✎ En 1999, le Prix académique du Challenge de la chimie verte, a été donnée au groupe de Collin pour la conception d'un catalyseur d'oxydation bénigne appelée TAML. Les catalyseurs TAML sont non-toxiques, catalyseurs à base de fer et utilisés pour nettoyer les flux d'eaux usées dans l'industrie des pâtes et papiers. Les avantages pour l'environnement comprennent:

- ✓ La diminution des besoins d'énergie.
- ✓ L'élimination des composés organiques chlorés du flux de déchets.
- ✓ Une diminution de la consommation d'eau.

Les catalyseurs sont également entièrement dégradables en composants inoffensifs.

### 10. Conception de substances non-persistantes

Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'à la fin de leurs fonctions, ils ne persistent pas dans l'environnement et se décomposent en produits de dégradation inoffensive.

↳ Pyrocool met au point en 1998 un agent non toxique, entièrement dégradable d'extinction d'incendie et de refroidissement. Les traditionnels extincteurs ont utilisé des halogènes et produits chimiques ou des matériaux fluorés. Ces composants s'infiltrent dans l'environnement aquatique, les systèmes d'approvisionnement en eau et les contaminent.

### 11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution

Les méthodologies analytiques doivent encore être développées afin de permettre en temps réel, la surveillance et le contrôle en cours de fabrication avant la formation de substances dangereuses. Il ya deux aspects de ce principe "temps et les matériaux".

En temps réel, des techniques d'analyse doivent être développées pour une utilisation dans les processus de fabrication à grande échelle. Avec une meilleure surveillance, on peut concevoir des processus plus sensibles tout en ayant le droit à l'utilisation de "Réactifs" justes et à temps avec l'emploi de techniques réduisant au minimum les dommages environnementaux.

En outre, il est nécessaire d'améliorer les techniques d'analyse de consommer moins de matières; de nouvelles méthodes chromatographiques qui utilisent moins de solvants ou ne nécessitent pas de mélanges complexes de solvants ; doivent être développées.

### 12. Chimie essentiellement sécuritaire afin de prévenir les accidents

Ce principe concerne la prévention des accidents par une diminution des risques chimiques. Les procédés doivent être choisis de façon à limiter les risques d'accidents, de rejets, d'explosions, d'incendies. Tout risques sera évalué et pris en compte dans un plan de prévention.