

# Chimie durable

Niveau : 1ere STL

Pré-requis :

- molécule, représentation
- mécanisme réactionnel
- estérification
- oxydoréduction
- montage a reflux
- CCM et calcul de rendement

Objectifs :

- sensibiliser à la chimie durable : définir et comprendre les objectifs de la chimie verte
- synthétiser un biocarburant et appliquer les principes

Biblio :

- livre de TS
- fichier éducol pour la voiture à hydrogène
- la chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale

## Introduction

La chimie est présente dans tout ce qui nous entoure, transport, médicament, hygiène, papier, peinture.. Elle intervient au moins à un stade de la fabrication des produits que nous consommons quotidiennement. Elle reste indispensable au maintien de notre qualité de vie, même si la conscience publique tend à vouloir réduire notre dépendance à une industrie chimique devenue gourmande en ressources fossiles, et générant parfois des pollutions graves et pénalisantes pour les générations futures. C'est dans cet esprit de maîtrise de la dépendance à la chimie qu'apparaissent les prémices d'une industrie « raisonnée » s'inscrivant dans les principes du développement durable. Cette leçon va s'appliquer à un thème d'actualité : l'automobile, quels sont les moyens de réduire les pollutions automobiles.

## Plan du cours

- I. Définition et principes de la chimie durable
  1. Définition
  2. Les douze grands principes de la chimie durable
- II. Comment faire de la chimie durable ?
  1. Le bilan d'atomes
  2. Synthèses chimiques et chimie durable
  3. Solvants et chimie durable
  4. La gestion des déchets

### III. Applications

1. La voiture de demain : la voiture à hydrogène
  2. Principe 0 déchet : synthèse d'un biocarburant
- 

## Définition et principes de la chimie durable

### 1. Définition

Le concept de chimie durable aussi appelée chimie verte ou renouvelable, est assez récent, datant du début des années 90 où l'image de la chimie commençait à se dégrader, en effet il y a eu une prise de conscience sur l'impact de l'utilisation des procédés chimiques sur l'homme et la planète. Ainsi une lutte contre la pollution chimique est née, c'est ainsi qu'est né le terme de chimie durable que l'on peut définir comme suit :

La chimie durable a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses, pour l'homme et/ou l'environnement.

Ce principe de la chimie verte s'applique à tous les domaines de la chimie : pharmaceutique, électronique, cosmétique, agro-alimentaire, automobile...

Autrement dit, la chimie durable cherche donc à palier les défauts de la chimie traditionnelle qu'on accuse souvent d'être polluante, d'exposer les êtres vivants et la planète à des substances nocives.

Son objectif est donc d'utiliser des matières premières, d'employer des techniques et de synthétiser des produits dans le respect de l'environnement et de l'homme dans une perspective à long terme.

Cette nouvelle chimie est définie par douze principes.

### 2. Les douze grands principes de la chimie durable

**La prévention** : il faut éviter à tout prix de produire des déchets et donc des la mise en place des procédés il faut penser à éviter d'en produire trop.

**L'économie d'atomes** : il faut maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produits au cours de la synthèse.

**La conception de méthodes moins dangereuses** : les méthodes de synthèses doivent utiliser (autant que cela est possible) et produire des substances qui sont le moins toxiques pour l'Homme et pour l'environnement.

**La conception de produits chimiques plus surs** : en mettant au point les produits voulus qui soient le moins toxiques possible.

**L'utilisation de solvants et d'auxiliaires moins polluants** : utiliser au maximum des auxiliaires inoffensifs plutôt que des auxiliaires de synthèse comme par exemple des solvants.

**La recherche du meilleur rendement énergétique** : la dépense énergétique doit être pensée en fonction de son impact sur l'environnement et sur l'économie et doit donc être la plus minime possible. Les opérations de synthèse doivent s'effectuer quand cela est possible dans les conditions de température et de pression ambiantes.

**L'utilisation de ressources renouvelables** : il faut s'efforcer d'utiliser des matières premières renouvelables ou des ressources naturelles plutôt que des matières fossiles non renouvelables quand cela est possible.

**La réduction du nombre de dérivés** : il faut éviter au maximum l'apparition de dérivés. Pour se faire, il faut éviter d'avoir recours aux radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques). En effet, ces radicaux peuvent générer de nombreux déchets avec un surplus d'agents réactifs ce qui est à éviter.

**L'utilisation de la catalyse** : l'utilisation d'agents catalytiques sont préférables à l'utilisation de procédés stœchiométrique.

**La conception de produits en vue de leur dégradation** : les produits sont conçus avec l'optique qu'ils deviennent des déchets inoffensifs biodégradables.

**L'observation en temps réel pour prévenir la pollution** : l'observation et la surveillance des opérations en cours doit permettre d'appréhender la formation de potentiels produits dangereux.

**La mise en place d'une chimie plus fiable** : le choix des substances et de leur état physique doit être fait scrupuleusement pour éviter tout risque d'explosion, d'incendies ou d'émanations dangereuses.

## Comment faire de la chimie durable ?

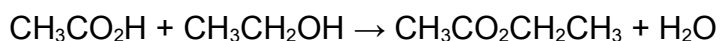
De façon générale, il faut exploiter des sources de matières premières renouvelables. Elle essaie de trouver des substituts aux ressources fossiles telles que le pétrole ou le gaz naturel qui sont condamnées à s'épuiser et dont la combustion produit du dioxyde de carbone responsable de l'augmentation de l'effet de serre. Rentrons un peu plus dans les détails.

### 1. L'économie d'atomes

Dans le but de choisir le procédé qui respecte les principes de la chimie verte, il faut réaliser ce qu'on appelle un bilan d'atome.

Pour cela, on calcul ce qu'on appelle économie d'atomes, il s'agit de la grandeur définie comme le rapport pondéré de la masse molaire du produit sur la somme des masses molaires des réactifs. On note cette grandeur  $E_{at}$ . Une valeur proche de 1 met en évidence le peu de perte d'atomes en sous-produits lors de la réaction. Dans une réaction sans sous-produits prévu,  $E_{at} = 1$ .

Prenons un exemple classique pour illustrer cette notion : l'estérification de l'acide éthanoïque avec l'éthanol :



On a dans ce cas un sous-produit : l'eau, déchet non polluant et non dangereux. Calculons le  $E_{at}$  :

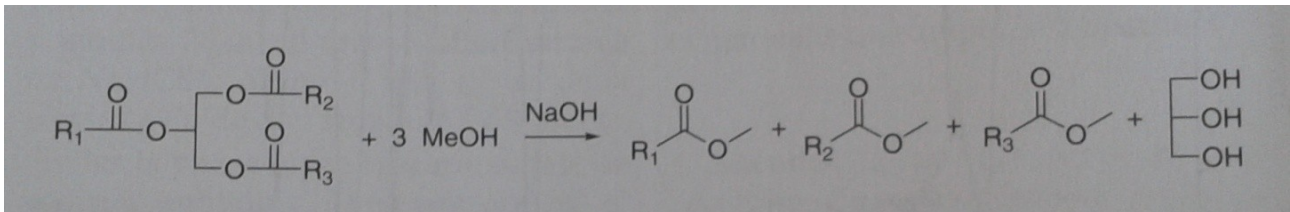
$$E_{at} = \left( \frac{M(CH_3CO_2CH_2CH_3)}{M(CH_3CO_2H) + M(CH_3CH_2OH)} \right)$$

Si nous faisons une application numérique nous obtenons  $E_{at} = 83\%$ . Il y a donc des pertes.

Cet exemple fut facile, il s'agit d'une réaction stoechiométrique.

Prenons un exemple où la stoechiométrie n'est pas la même.

Nous allons étudier une transestérification, réaction que nous mettrons en pratique par la suite :



$R_1 = R_2 = R_3 = C_{17}H_{33}$

Huile végétale est assimilée à du trioléate de glycérine de masse molaire 885,4 g/mol

L'alcool est du méthanol de masse molaire 32 g/mol

Et le biodiesel est de masse molaire 296 g/mol

Le glycérol est le sous-produit.

$$\text{Soit } E_{at} = \frac{3M(C_{19}H_{36}O_2)}{M(C_{57}H_{104}O_6) + 3M(CH_3OH)} \quad \text{Soit } E_{at} = 90\%.$$

## 2. Synthèses chimiques et chimie durable

La chimie durable privilégie les techniques de synthèses qui donnent le moins de sous-produits ou des sous-produits utilisables.

En particulier la chimie dite douce s'inspire des techniques de synthèse des organismes vivants afin de mettre au points des procédés qui exploitent des matières premières naturelles et qui nécessitent peu d'énergies, tels que des réactions à basse température et en utilisant des catalyseurs au lieu de chauffer.

De plus, il faut éviter d'avoir des substances toxiques dans les produits car leur traitement a un coût énergétique.

## 3. Solvants et chimie durable

Pour minimiser l'énergie, il faut manipuler le moins de matière possible, par exemple en évitant les solvants ou en les choisissant judicieusement. En effet, les solvants sont utilisés en chimie en tant qu'un milieu réactionnel ou pour réaliser des extractions, l'eau est un solvant efficace et non polluant mais n'est pas adapté à toutes les situations.

Il est courant de faire appel à des solvants organiques mais ces derniers sont rarement entièrement éliminés dans produits obtenus et peuvent se diffuser dans l'air, dans l'eau et présenter des risques de toxicité voire être cancérogènes.

La chimie durable suggère donc l'utilisation de solvants inertes qui ne présentent aucun risque pour l'homme et l'environnement comme par exemple le dioxyde de carbone supercritique qui est un liquide obtenu à température ambiante en soumettant du dioxyde de carbone gazeux à une pression de plusieurs dizaines de bars.

Pour évaluer le caractère vert d'un solvant, plusieurs outils ont été développés afin d'établir une classification de leur impact environnemental.

Voici une liste non exhaustive de solvants :

Préférables (verts)	Utilisables (orange)	Indésirable (rouge)
Eau	Cyclohexane	Pentane
Acétone	Heptane	Hexane(s)
Ethanol	Toluène	Ether diisopropylique
2-Propanol	Méthylcyclohexane	Ether diéthylique
1-Propanol	Méthyl t-butyl éther	Dichlorométhane
Acétate d'éthyle	Isooctane	1,2-Dichloroéthane
Acétate d'isopropyle	Acétonitrile	N,N-Diméthylformamide
Méthanol	2-Méthyl-THF	N-Méthylpyrrolidin-2-one
Méthyl éthyl cétone	Tétrahydrofurane	Pyridine
1-Butanol	Xylènes	Diméthyl acetate
t-Butanol	Diméthyl sulfoxyde	1,4-Dioxane
	Acide acétique	1,2-Diméthoxyéthane
	Ethylène glycol	Benzène
		Tétrachlorométhane

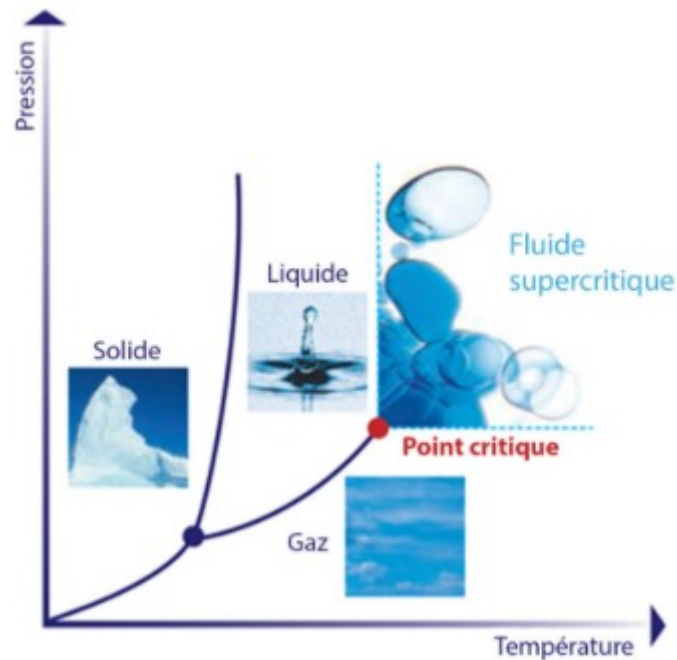
*Attention ne pas présenter le document tel que, sélectionner des solvants que l'on connaît pour éviter de se tirer une balle dans le pied avec le jury.*

## CULTURE :

### A propos du CO<sub>2</sub> supercritique :

La technologie du CO<sub>2</sub> supercritique est basée sur le pouvoir solvant du CO<sub>2</sub> qui est modulable selon les conditions de pression et de température qu'on lui applique. A l'état supercritique, plus de 74bar et de 31°C, le CO<sub>2</sub> possède des propriétés très particulières.

Le fluide obtenu est caractérisé par une grande diffusivité, de l'ordre de celle des gaz et une densité élevée qui le dote d'une capacité de transport et d'extraction importante.



Les molécules extractibles sont les composés peu polaires de faible masse moléculaire :

- composés lipidiques : acides gras, di/triglycérides, insaponifiables
- huiles essentielles : aldéhydes
- molécules chimiques : hydrocarbures, monomères et petits polymères

L'utilisation de co-solvants permet de modifier la polarité du  $\text{CO}_2$  et d'extraire des molécules plus polaires.

Quant aux produits peu solubles dans le  $\text{CO}_2$ , comme les protéines, les sucres, mais aussi les polymères et les matières textiles pourront être purifiés.








#### 4. La gestion des déchets

La chimie durable préconise d'agir sur trois points :

- la diminution des déchets produits en choisissant des synthèses qui engendrent le minimum de sous-produits
- la valorisation des sous-produits jusqu'alors inutilisés
- la production de substances recyclables ou biodégradables

Dans le cadre des déchets, donner un exemple : les bouteilles d'eau par exemple et donner la signification des symboles :



Symbole	Sigle	Résine
	PET	polyéthylène
	PEHD	polyéthylène haute densité
	PVC	polychlorure de vynile
	PEBD	polyéthylène basse densité
	PP	polypropylène
	PS	polystyrène
	Divers	y compris les PEHD multicolores

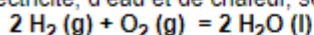
## Applications

Quoi de plus actuel que la pollution automobile, l'essence ou le diesel ? Et pourquoi pas autre chose ?

### 1. La voiture de demain : la voiture à hydrogène

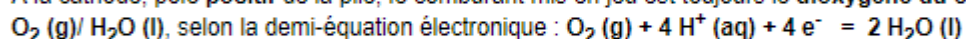
Pour limiter la pollution automobile liée à l'utilisation du pétrole, des prototypes de voitures propulsées à l'hydrogène sont à l'essai. Les moteurs de ces véhicules sont équipés d'une pile à combustible qui crée de l'électricité et de l'eau à partir de dihydrogène et de dioxygène. Le dihydrogène, réducteur, s'oxyde au contact d'un catalyseur en platine en libérant des électrons et des protons captés par le dioxygène, l'oxydant.

La pile à hydrogène est une pile à combustible utilisant le dihydrogène et le dioxygène. Il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée de dihydrogène et de dioxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique de fonctionnement de la pile :

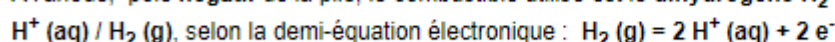


Pour mettre en oeuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes l'anode et la cathode séparées par un électrolyte (milieu bloquant le passage des électrons mais laissant circuler les ions). Cette réaction est déclenchée en utilisant un catalyseur, en général du platine.

A la cathode, pôle positif de la pile, le comburant mis en jeu est toujours le dioxygène du couple



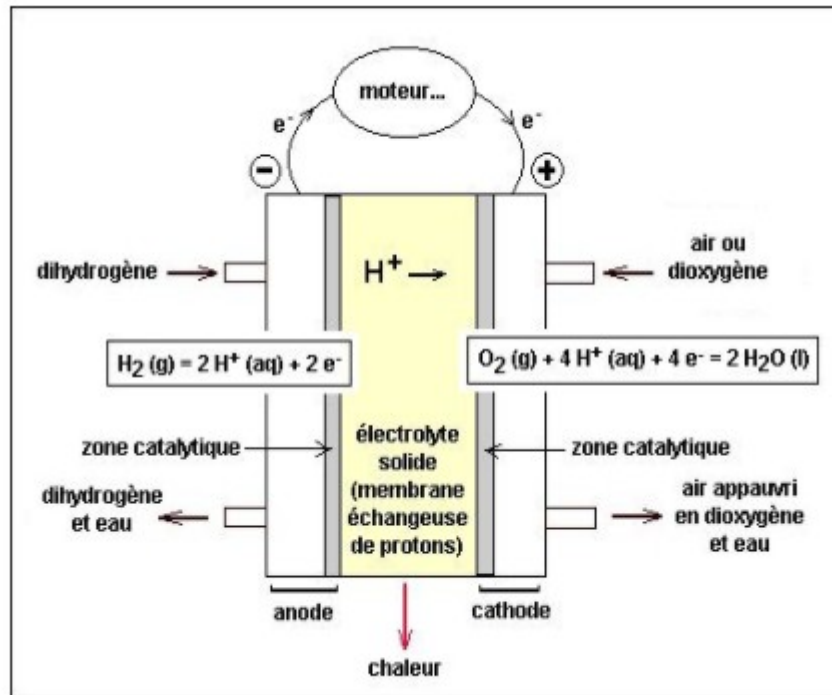
A l'anode, pôle négatif de la pile, le combustible utilisé est le dihydrogène  $\text{H}_2$  du couple



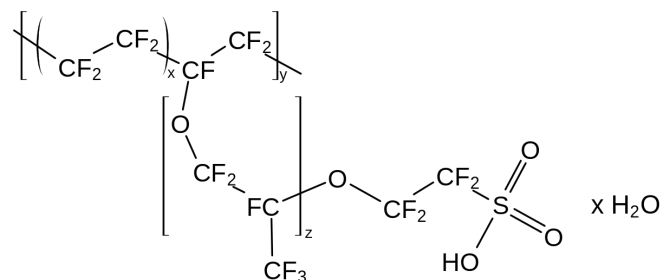
Le dihydrogène et le dioxygène utilisés peuvent être fabriqués par électrolyse de l'eau. On peut aussi utiliser le dioxygène de l'air.

Lors de l'électrolyse de l'eau les réactions qui se produisent aux électrodes sont inverses de celles de la pile.





Membrane = polymère hydraté = nafion ci-dessous



La majeure partie du  $\text{H}_2$  est fabriquée à l'échelle industrielle par décomposition du méthane issu de la pétrochimie en présence de vapeur d'eau chaude. Des recherches s'orientent vers l'utilisation de micro algues pour la synthèse de  $\text{H}_2$  par photosynthèse.

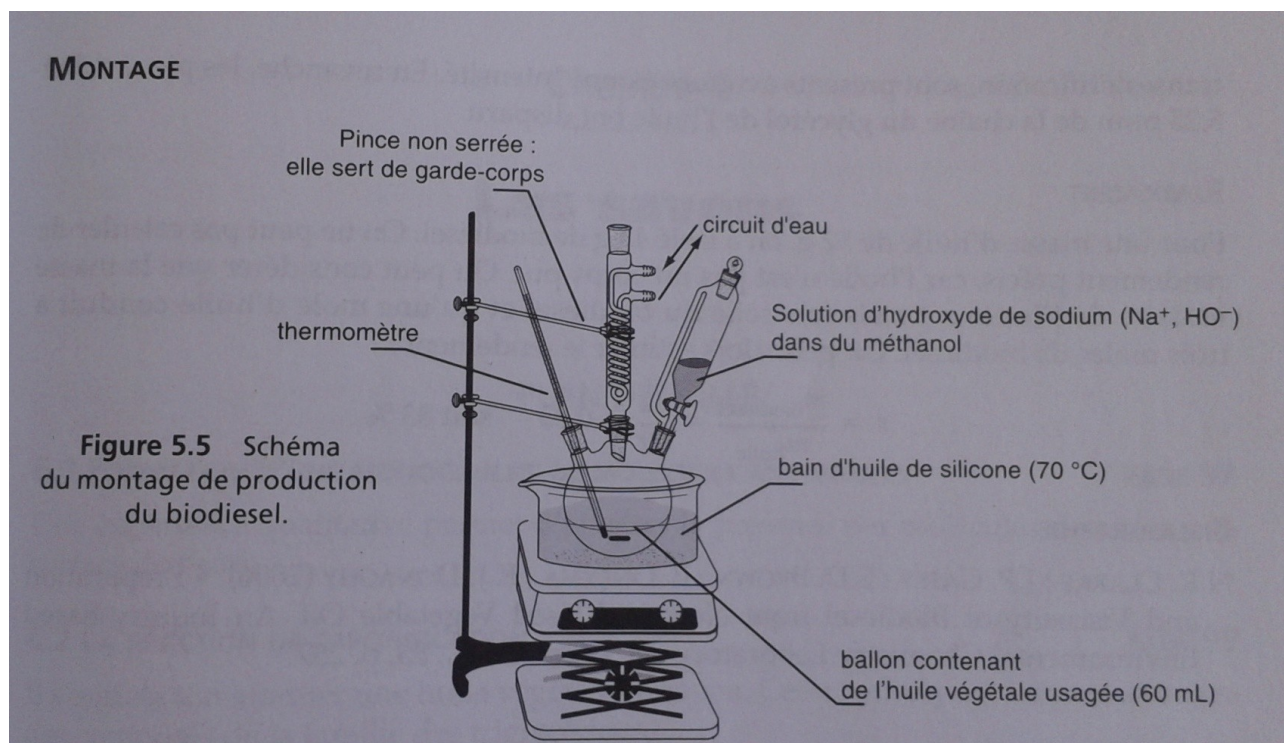
## 2. Principe de O déchet lors de la synthèse d'un biocarburant

La réaction de transestérification vue précédemment nous montre qu'il y a un peu de perte lors de la production du biodiesel.

Nous allons donc dans un premier temps, réaliser la synthèse de ce biocarburant, puis utiliser les déchets produits.



## Montage :



## Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 250mL muni d'un réfrigérant à boule, d'une ampoule de coulée, verser 60mL d'huile végétale, la chauffer en bain marie (de l'eau suffit) jusqu'à ce qu'elle atteigne une température d'environ 60°C. Pendant ce temps, dissoudre 0.34g de soude ( $\text{NaOH}$ ) dans 12mL de méthanol. La dissolution se fait difficilement, utiliser une cuve à ultrason pour faciliter la dissolution. Puis une fois la soude dissoute l'introduire dans l'ampoule de coulée ( robinet fermé). Ouvrir le robinet une fois la température de l'huile environ égale à 60°C, introduire le méthanol au goutte à goutte.

Après une heure d'agitation chauffée, on laisse refroidir à température ambiante. On constate qu'il y a deux phases que l'on va séparer. La phase du haut est notre biodiesel, celle du bas, le glycérol.

Le biodiesel isolé est laver avec du  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturé, qui élimine le reste de soude que peut éventuellement contenir le biodiesel. Puis on le sèche au  $\text{MgSO}_4$  anhydre. Puis on filtre dans un erlenmeyer préalablement pesé.

On traite le biodiesel et on le caractérise par CCM en la comparant à l'huile initiale.

On mesure les rapports frontaux pour comparer aux valeurs tabulées (0.2 pour l'huile et 0.6 pour le biodiesel). Nous avons bien obtenu notre biodiesel.

Calculons le rendement de cette synthèse.

Pour cela, on va calculer le rapport entre la masse produite de biodiesel et la masse d'huile introduite initialement.

Il faut donc calculer la masse d'huile initiale : on a introduit 60mL, la masse volumique de l'huile est de 0.91 kg/L, on a donc une masse d'huile de 54.6g. On a pesé la masse à vide de l'erenmeyer, il suffit donc de soustraire cette masse à celle avec le biodiesel pour obtenir la masse produite de biodiesel, soit  $m = 44.3\text{g}$

Ainsi en faisant le rapport des deux, et on obtient un rendement de 81% → solution non négligeable et plutôt avantageuse dans le cadre de la chimie durable, on n'utilise plus les ressources fossiles, le méthanol fait parti des solvants dits verts.

Seul problème, la production du sous-produit : le glycérol mais celui ci peut être utilisé, il s'agit d'un corps gras, il peut donc être traité par saponification pour former un savon ou encore être traité pour devenir un plastique biodégradable utilisable pour les bouteilles, les poches, autre.

Pour cela : On fait une réaction entre le glycérol (2mL = plastifiant) et l'amidon (2.5g) contenu dans la maïzena avec du HCl (2mL à 0.1M) + 20mL d'eau dans bécher agité + eau bouillante (15 minutes) + 1 goutte de soude (viscosité) + 1heure d'étuve + repos à température ambiante = bioplastique sur papier alu.

Nous avons ici créer un carburant répondant aux critères de la chimie verte et en plus créer un plastique biodégradable à partir des déchets.

## **Conclusion**

C'est sur cette synthèse sans déchet que se termine cette leçon où nous avons vu les principes de la chimie verte que nous ensuite appliqués. La chimie durable est un sujet d'actualité, dans le cadre du respect de l'environnement, on cherche sans cesse à limiter les pollutions de toutes sortes pour protéger notre environnement déjà mis à mal.