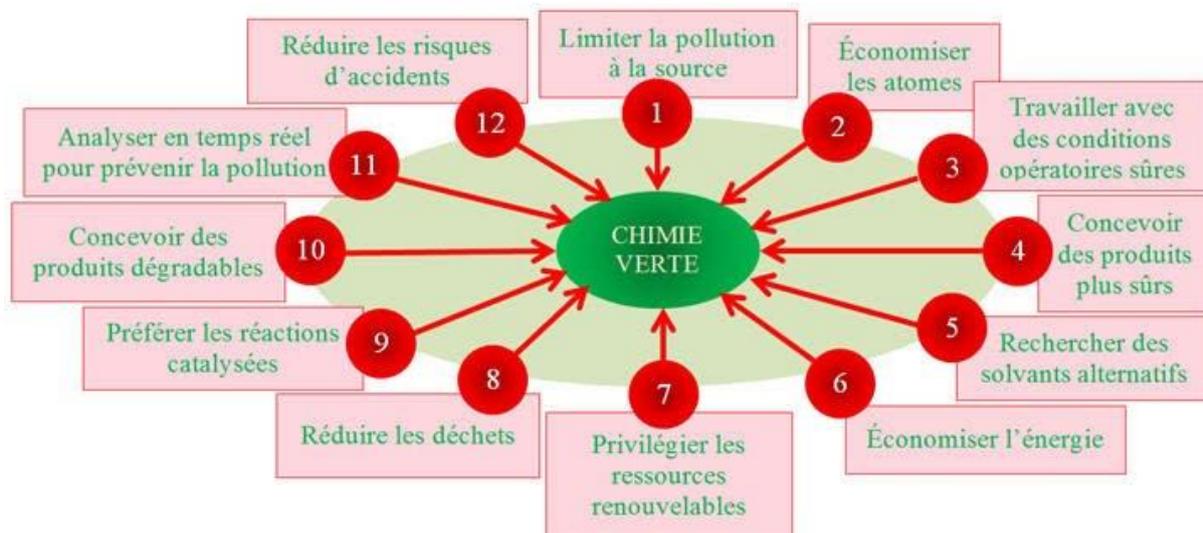


# La Chimie Verte

- *Définition de la chimie verte*
- *Principes de chimie verte*
- *Énoncé des 12 principes de chimie verte*
- *Énoncé des 12 principes d'ingénierie verte*
- *Critères de chimie verte*
- *Analyse de cycle de vie*
- *Cycle anthropique du CO<sub>2</sub>*
- *Matières premières critiques*
- *Aspects réglementaires*
- *Exercices d'application*
- *Examen 2018/2019 et correction*
- *Examen 2019/2020*



# La chimie verte

## 1. introduction :

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

Le concept de développement durable a été élaboré en 1987 par la Commission mondiale sur l'environnement et le développement, présidée par le Premier ministre norvégien, Mme Brundtland.

La chimie verte apparaît comme un outil privilégié, la plaçant au cœur même du développement durable.

D'autres concepts où la chimie verte joue un rôle central concernent l'écologie industrielle, issue de l'analogie avec les écosystèmes naturels, et définie classiquement comme l'ensemble des pratiques industrielles destinées à réduire la pollution. Il s'agit en fait d'un ensemble d'opérations de rationalisation de la production permettant une réduction importante des consommations d'énergie et de matière, une minimisation des déchets, une réutilisation des rejets pour servir de matières premières à d'autres processus de production.

## 2. Définition de la chimie verte :

La chimie verte, ou chimie durable, selon la définition de Paul Colonna, se définit « *comme la conception, le développement et l'utilisation de produits chimiques et de procédés visant à réduire ou éliminer l'usage ou la formation de substances dangereuses ou toxiques pour la santé et l'environnement* ». Stéphane SARRADE complète cette définition : « [...] *la chimie verte, c'est concevoir des produits et des procédés industriels à partir du génie des procédés avec un impact minimum sur trois domaines majeurs : la santé des opérateurs, la qualité de l'environnement et la santé des consommateurs* »

## 3. Principes de chimie verte :

En 1991, Anastas qui était alors le responsable de la Direction générale de la Chimie industrielle à l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis, a énoncé le concept de **Green Chemistry**. L'objectif de la chimie verte, également nommée «chimie en faveur du développement durable» ou «chimie éco-compatible» ou encore «chimie durable», est de prévenir la pollution en concevant les produits et les procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer à la source l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. Ces premières initiatives de recherches répondaient à quatre concepts fondamentaux, qui seront plus tard repris et détaillés par Anastas et Warner à travers les 12 principes, aujourd'hui mondialement reconnus comme les bases de la chimie verte.

En 1998, Anastas et Warner ont proposé **douze principes** pour mettre en pratique la chimie verte, une chimie moderne respectueuse de l'environnement. Tous ces principes visent à diminuer les rejets, la quantité de matière utilisée, en particulier les ressources non renouvelables, la dépense énergétique ainsi que les risques et les dangers.

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

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

**Les quatre concepts de base** (selon la définition de Stéphane SARRADE)

**1. Mieux utiliser la matière première** Utiliser au maximum les matières premières, qui transformées, doivent se retrouver le plus largement possible dans le produit final, limitant ainsi la production de sous-produits. Ceci sousentend d'appauvrir au maximum la matière première utilisée et les déchets résiduels produits (devenant ainsi plus inoffensif pour l'environnement)

**2. Utiliser des solvants propres, non toxiques et compatibles avec l'environnement** Abandonner, par exemple, certains solvants organiques tels que le benzène au profit d'utilisation croissante de fluides supercritiques.

**3. Utiliser au mieux l'énergie, en termes de rendement, d'économies, de sources et de rejets** Exemple d'application : recherche et développement d'agrocarburants de première et de seconde génération, maîtrise des rejets gazeux des véhicules (utilisation des catalyseurs dans les pots d'échappement, filtres à particule...).

**4. Produire des quantités minimales de déchets dans des formes adaptées (solide, liquide ou gazeuse) qui limitent leur dissémination potentielle et facilitent le recyclage** Thématique de l'éco-conception par exemple

**4. Énoncé des 12 principes de chimie verte :**

- 1- Prévenir la pollution.
- 2- Mettre en place l'économie d'atomes et d'étapes.

- 3- Appréhender, concevoir des synthèses moins dangereuses.
- 4- Élaborer des produits chimiques moins toxiques :
- 5- Minimiser l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires de synthèse : « *La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse* ».
- 6- Favoriser l'emploi d'énergies renouvelables.
- 7- Utiliser des matières premières dites renouvelables.
- 8- Réduire le nombre de dérivés susceptibles de créer des déchets qu'il faudra gérer.
- 9- Préférer les procédés catalytiques aux procédés stoechiométriques.
- 10- Concevoir des produits non persistants dans l'environnement :
- 11- Élaborer des moyens d'analyse en temps réel pour lutter contre la pollution.
- 12- Réduire le risque d'accidents, en misant sur des pratiques sécurisées.

#### 4.1. Principe de prévention des déchets :

« *La limitation de la pollution à la source en évitant la production de résidus plutôt que de devoir traiter et éliminer les déchets* ».

Le premier principe est un principe de prévention. La conception d'un produit n'est plus uniquement faite de manière à ce qu'il réponde aux fonctions auxquelles il est destiné; l'éco-conception du produit exige de limiter au maximum les émissions et les sous-produits qui ont nécessairement un impact sur l'environnement. Le premier principe, dit principe de prévention, peut être quantifié par le facteur E (ou facteur environnemental de Sheldon), défini dès 1992 comme suit :

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

Tab. 1.1 : Facteur E dans différents secteurs de l'industrie chimique

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

On constate que le rapport sous-produit/produit augmente avec la complexité des produits synthétisés, Ces données montrent que l'optimisation des procédés en vue de réduire ce rapport est profitable dans tous les domaines de l'industrie chimique.

Principe de prévention est réduire au minimum ou éviter la formation de polluants et de matières résiduelles à la source peut être plus efficace pour protéger l'environnement que traiter ou éliminer la pollution après sa formation.

La prévention de la pollution est particulièrement bénéfique pour les raisons suivantes :

- elle accélère la réduction ou l'élimination des polluants.
- elle réduit au minimum les risques pour la santé.
- elle assure la promotion des technologies qui réduisent les sources de pollution.
- elle permet d'économiser l'énergie, les matières et les ressources.
- elle réduit au minimum les coûts à engager pour faire respecter la réglementation.
- elle limite avec plus de certitude la responsabilité ultérieure.
- elle évite des coûts élevés d'assainissement dans l'avenir.

#### 4.2. Principe d'économie d'atomes :

« *L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification* ».

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

Pour une réaction simple (Schéma1.1) où les composés A et B donnent le produit P et le sous-produit Q, l'économie d'atomes (AE) est définie comme suit :

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

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

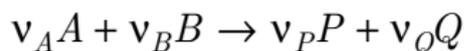


Schéma1.1: Équation-bilan d'une réaction chimique

#### 4.3. Les synthèses moins dangereuses :

« *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* ».

Le troisième principe postule que les méthodes synthétiques doivent autant que possible utiliser des substances peu ou pas toxiques vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement.

#### **4.4. Les produits chimiques moins toxiques :**

« *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* ».

Quant au quatrième principe, il se focalise sur le produit de réaction. Celui-ci doit remplir le rôle pour Problématique du lequel il a été conçu mais, ni lui, ni ses métabolites ne doivent présenter une quelconque toxicité, Il existe de nombreux tests de toxicité aiguë ou chronique et il existe, notamment pour les solvants, des bases de données disponibles, telle que ESIS (*European chemical Substances Information System*). Des modèles de type QSAR (*Quantitative Structure Activity Relationship*) peuvent être des outils prédictifs intéressants pour évaluer la toxicité des molécules.

#### **4.5. Solvants et auxiliaires :**

« *La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse* ».

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

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

Il est possible de classer les solvants selon des critères d'impact environnemental, de toxicité et d'analyse de cycle de vie. la liste des solvants qu'il faut éviter dans la mesure du possible ; il donne également une proposition de solvants alternatifs susceptibles de ne pas induire de profondes modifications sur le cours des réactions et dans le traitement réactionnel.

#### **4.6. Principe d'efficacité énergétique :**

« *La diminution des besoins énergétiques des procédés chimiques en choisissant, dès que possible, des méthodes de synthèse qui peuvent être réalisées à température*

*ambiante et à pression atmosphérique. 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 ».*

Privilégier les procédés ayant lieu à température et à pression ambiante constitue le sixième principe. Chauffer ou refroidir une réaction nécessite dans les deux cas une énergie thermique qui aura un coût et un impact environnemental. De même, un surplus énergétique est exigé s'il faut effectuer des réactions sous haute pression ou sous vide. La tonne d'équivalent pétrole (tep) est une unité de mesure couramment employée par les économistes pour comparer les énergies entre elles. C'est l'énergie produite par la combustion d'une tonne de pétrole moyen, ce qui correspond à 41,86 GJ ou 11,66 MWh.

#### **4.7. Utilisation des matières renouvelables :**

*« 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 ».*

Les matières d'origine fossile, telles que le pétrole, sont à la base de la pétrochimie et de toute la chimie qui s'ensuit. En raison de la diminution ou de la difficulté d'extraction des réserves pétrolières, il est recommandé au travers du septième principe de développer une filière chimique utilisant les matières renouvelables, telles que la biomasse végétale, filière qui pourrait porter le nom de «végétalochimie» par analogie avec la pétrochimie.

#### **4.8. Groupes protecteurs :**

*« La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires ».*

L'utilisation de protections temporaires de groupes fonctionnels, suivies de déprotections devra être évitée car cela implique l'utilisation supplémentaire de réactifs et la génération supplémentaire de déchets. Ce huitième principe met l'accent sur des méthodes couramment mises en pratique en chimie. En fait, ce huitième principe est contenu dans le premier et le deuxième principe car éviter ces étapes permet de diminuer les déchets (principe1) et d'économiser les atomes (principe2).

#### **4.9. Principe de catalyse :**

*« L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stoechiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en termes de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques) ».*

Le but de la catalyse est d'augmenter sensiblement les vitesses de réaction permettant souvent de rendre possibles à température proche de l'ambiante des réactions difficiles, nécessitant autrement un chauffage et/ou une pression élevée. Le catalyseur, introduit en petites quantités, voire en très petites quantités, peut activer un composé de départ pour générer une espèce réactive et permettre ainsi la réaction.

Si par exemple l'espèce réactive est un composé organométallique (où le métal active fortement la nucléophilie du carbone auquel il est attaché, Un autre exemple de catalyse concerne les réactions enzymatiques. On parlera alors de biocatalyse.

#### **4.10. Principe de biodégradabilité :**

*« 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 ».*

Que deviennent les produits chimiques à la fin de leur usage ? C'est la question soulevée par le dixième principe. Ainsi les produits chimiques, s'ils ne peuvent pas être recyclés, doivent pouvoir se dégrader sans nuire à l'environnement. Le cycle de vie des produits, «du berceau à la tombe», doit être maîtrisé. Une attention toute particulière doit être portée aux métabolites.

#### **4.11. Analyse en temps réel :**

*« La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et, si possible, à quantifier la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification) ».*

Les méthodes analytiques, respectant elles-mêmes les principes de chimie verte, doivent être développées pour suivre en temps réel les processus de fabrication afin d'éviter la formation de produits dangereux et toute pollution, de contrôler les échantillons et de développer la traçabilité.

#### **4.12. Diminution des risques chimiques :**

*« Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux ».*

Le dernier principe a trait à la prévention des accidents par une diminution des risques chimiques, les procédés étant choisis de façon à limiter les risques d'accidents, de rejets, d'explosions, d'incendies. Tout risque, y compris dans les transports, sera évalué et pris en compte dans un plan de prévention.

### **5.Énoncé des 12 principes d'ingénierie verte**

**1.** Les matières premières et l'énergie utilisées ou libérées doivent être programmées pour limiter tout danger intrinsèque.

2. Il vaut mieux ne pas générer de déchets que d'avoir à les traiter.
3. Les opérations de séparation et de purification seront conçues de manière à limiter la consommation d'énergie et de matières premières.
4. Les produits, les procédés et les dispositifs seront conçus de manière à optimiser les masses, l'énergie, l'espace et le temps.
5. On développera les procédés favorisant l'élimination des produits au fur et à mesure de leur formation plutôt que les systèmes forçant les conditions à leur obtention.
6. La complexité et l'entropie des substances et des systèmes doivent être prises en compte avant tout recyclage, réutilisation ou valorisation.
7. On s'attachera à avoir comme but la durabilité et non la pérennité.
8. La capacité d'une installation ou son adaptabilité ne doivent tenir compte que des besoins réels.
9. La diversité des matériaux dans les produits finis doit être limitée au maximum pour faciliter leur déconstruction ou leur recyclage.
10. Les produits, procédés et dispositifs doivent être conçus de façon à intégrer et à interconnecter les flux d'énergie et de matière.
11. Les produits, procédés et dispositifs doivent être conçus pour pouvoir être valorisés après usage.
12. Les sources énergétiques et les ressources en matières premières doivent être renouvelables, plutôt qu'épuisables.

Il y a de profondes similitudes entre certains principes d'ingénierie verte et de chimie verte. Par exemple, le deuxième principe d'ingénierie verte correspond exactement au premier principe de chimie verte. Le douzième principe d'ingénierie verte est similaire au septième principe de chimie verte.

## **6. Critères de chimie verte**

On peut définir quatre niveaux hiérarchiques d'indicateurs allant des indicateurs les plus globaux aux indicateurs les plus précis.

### **6.1. Au niveau sociétal :**

Les critères à ce niveau peuvent se classer dans les cinq catégories suivantes:

- \* l'assurance de pouvoir toujours disposer d'énergie, qui conduit à deux indicateurs: l'efficacité énergétique (rapport entre énergie produite et énergie dépensée) et le caractère renouvelable de l'énergie utilisée;

- \* la qualité de l'air, qui rend compte des émissions polluantes et des COV (composés organiques volatils);

\* le changement climatique lié notamment à l'émission de gaz à effet de serre<sup>2</sup> (principalement CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O) et de gaz détruisant la couche d'ozone.

\* la disponibilité en eau potable, qui peut être liée au cycle de l'eau et à son usage plus ou moins intensif.

\* la maîtrise des sols qui comprend leur disponibilité et leur éventuelle contamination.

## **6.2. Au niveau d'une infrastructure**

Au niveau d'une infrastructure, cela concerne essentiellement la disponibilité des terrains et des ressources allant des matières premières au produit fini. Il existe deux indices. Le premier (*MIPS-Material Intensity Per unit Service*) correspond au poids des entrants par rapport à l'unité de service, le second correspond à la part de matériaux renouvelables par rapport à ceux utilisés.

## **6.3. Au niveau d'une compagnie** À ce niveau, les indicateurs sont de trois sortes:

\* la disponibilité énergétique.

\* les émissions engendrées par l'outil de production.

\* la quantité d'eau utilisée par rapport à la valeur ajoutée.

## **6.4. Au niveau des procédés :**

Ces indicateurs peuvent se classer en trois catégories

\*/ l'efficacité énergétique, rapport entre l'énergie théorique requise et l'énergie effectivement dépensée

\*/ les facteurs liés aux produits engendrés et à leur fin de vie, quant à leur toxicité, leur écotoxicité, leur recyclabilité, leur valorisation ultime, leur biodégradabilité.

\*/ les indicateurs liés aux ressources, tenant compte des masses utilisées (entrants).

## **7. Analyse de cycle de vie :**

L'analyse de cycle de vie est une méthode d'évaluation des impacts environnementaux qui peut s'appliquer à différents secteurs. C'est une démarche itérative qui fait le bilan des flux de matières et d'énergies entrant et sortant à chaque étape du cycle de vie d'un produit. Un tel cycle est qualifié Selon les normes ISO 14040 et 14044, une analyse de cycle de vie comporte quatre stades, définis ci-dessous.



### Analyse de cycle de vie

#### 7.1. Définition des objectifs et du champ de l'étude

Il faut tout d'abord définir dans quel but (éco-conception, communication, évaluation comparative) l'étude est réalisée. Il faut également définir une unité fonctionnelle (par exemple la production d'une tonne de produit chimique), les frontières du système (à partir de quelles matières premières fait-on démarrer l'étude, quelles étapes du cycle de vie sont prises en compte?), les paramètres-clés (pureté du produit par exemple), les flux de référence (matière, énergie, transport...), les catégories d'impact à considérer, les méthodes d'allocation des impacts environnementaux (par exemple dans un procédé donnant accès à plusieurs produits qui peuvent être valorisés)..

#### 7.2. Inventaire du cycle de vie

Il s'agit de faire l'inventaire des flux (flux entrants tels que eau, matières premières, énergie, flux sortants tels qu'émissions dans l'air, l'eau, les sols)

## 8. Cycle anthropique du CO<sub>2</sub>

Nous avons vu qu'Arrhenius publia en 1896 une étude prévoyant l'influence sur la température terrestre de l'augmentation de gaz à effet de serre, tels que le CO<sub>2</sub>. Les raisons anthropiques de cette augmentation sont liées à l'extraordinaire essor de l'industrie et des transports ...

### 8.1. Principe de calcul du facteur d'émission de CO<sub>2</sub>

Ce facteur est défini comme le rapport entre la quantité (en masse) de CO<sub>2</sub> émis par unité d'activité (exprimée en masse, volume ou énergie).

## 8.2. Les différentes méthodes pour réduire le taux de CO<sub>2</sub>

On peut distinguer quatre grandes méthodes qu'il faut probablement mettre en avant simultanément pour obtenir une réduction effective du taux de CO<sub>2</sub>.

### Diminution de la consommation

Le gaz carbonique étant émis dans tout moteur à explosion, une réduction de la consommation de carburants par exemple entraîne automatiquement une réduction de CO<sub>2</sub>

### Utiliser les énergies renouvelables et le nucléaire

Les énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) émettent par combustion du gaz carbonique. Il est clair que les centrales nucléaires émettent infiniment moins de CO<sub>2</sub> que les centrales thermiques. L'énergie nucléaire n'est cependant pas une énergie renouvelable puisqu'il y a consommation de combustible, même s'il y a recyclage d'une grande partie des déchets (il reste des déchets ultimes qui constituent un problème majeur dans cette industrie) Parmi les énergies renouvelables, citons la géothermie, l'hydraulique, le solaire, l'éolien, l'hydrolien ou la biomasse.

### Réduire le CO<sub>2</sub> en méthane ou en méthanol

La réaction de réduction de CO<sub>2</sub> en méthane sur un catalyseur au nickel a été découverte en 1902 par Sabatier, Le CO<sub>2</sub> peut également être réduit en acide formique ou en méthanol.

## 8.3. Recyclage chimique du CO<sub>2</sub>

Trois approches sont possibles, une approche horizontale où le CO<sub>2</sub> est incorporé sans changement du nombre d'oxydation du carbone (préparation de l'urée à partir d'ammoniac, de polycarbonates à partir d'époxyde), une approche diagonale où le CO<sub>2</sub> est incorporé avec réduction du nombre d'oxydation du carbone (préparation d'amides, d'esters et d'alcools) [32] et une approche verticale correspondant à une simple réduction du CO<sub>2</sub> (pour une revue sur l'exploitation et le recyclage du CO<sub>2</sub>).

## 9. Matières premières critiques

L'Union européenne a répertorié 14 matières premières critiques, essentiellement des métaux (Tableau suivant). Ces matières sont considérées comme critiques car les réserves connues sont localisées dans certaines zones géographiques parfois à risques, que l'extraction des minerais coûte de plus en plus chère, Cela exige donc de porter une attention particulière à leur recyclage.

antimoine	gallium	magnésium	métaux du groupe du platine (platine, palladium, iridium, rhodium, ruthénium et osmium)
béryllium	germanium	niobium	
cobalt	graphite	tantale	terres rares (yttrium, scandium et lanthanides)
fluorine	indium	tungstène	

## 10. Aspects réglementaires

## **10.1.Réglementation REACH (*Register, Evaluation, Authorization, Chemicals*)**

Une nouvelle réglementation (REACH) sur les substances chimiques a été votée par le Parlement européen le 13 décembre 2006 :

\* R(*registration*): il s'agit d'enregistrer auprès de l'Agence européenne d'Helsinki (Finlande) les 30 000 substances produites ou importées dans l'Union européenne, diffusées à plus de 1 tonne par an.

\* E (*evaluation*): le nombre de données à fournir par l'industriel est proportionnel aux quantités de produits et aux risques liés à leur utilisation.

\* A (*authorization*): l'agrément est donné par l'Agence; certains produits devront être remplacés par d'autres et si cela s'avère impossible, ils pourront être soumis à une autorisation limitée dans le temps. Parmi les substances soumises à une autorisation spécifique, citons les substances classées CMR (Cancérogènes, Mutagènes et Reprotoxiques). Une procédure de restriction peut être adoptée (une règlement qui interdit l'utilisation de substances pour certains usages. Exemple: l'utilisation de certains phtalates est interdite dans les jouets et les articles de puériculture dans des conditions >0,1% en matière plastifiée).

\* CH (chemicals): la réglementation s'applique aux substances chimiques (éléments chimiques et composés), aux préparations (mélanges et solutions) et aux articles pouvant relarguer des substances chimiques. La réglementation ne s'applique pas aux substances radioactives, aux substances en contrôle ou transit douanier, au transport de substances dangereuses, aux déchets intermédiaires non isolés.

## **10.2.Réglementation CLP (*Classification, Labellisation, Packaging*)**

Cette réglementation sur la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances chimiques, qui a été publiée le 31 décembre 2008 par le *Journal officiel* de l'UE.

## **10.3.Directive européenne 2009/28/CE**

Cette directive concerne la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables (éolienne, solaire, aérothermique, géothermique, hydrothermique, marine et hydroélectrique, biomasse, gaz de décharge, gaz de stations d'épuration d'eaux usées et biogaz)

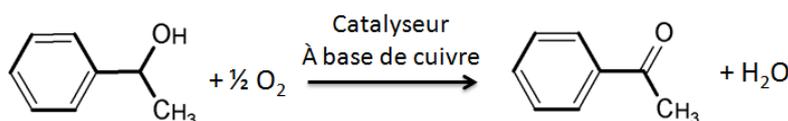
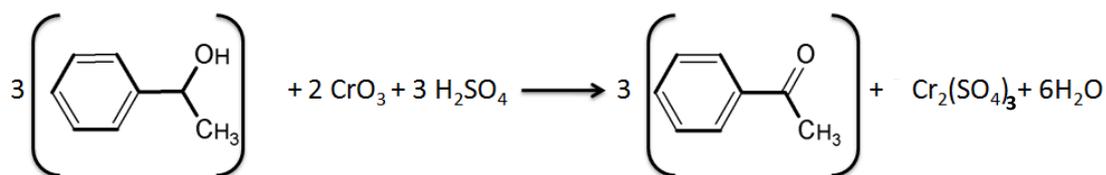
**Examen de fin de semestre 1****Q1-** À quoi vise la chimie verte ?**Q2-** Nommer brièvement 5 principes de la chimie verte ?**Q3-** Quel est le solvant vert parmi les constituants ci-dessous ?

**a)** Méthanol, **b)** Chlorofluorocarbures (CFC), **c)** Monoxyde de carbone, **d)** Dioxyde de carbone, **e)** Oxyde de deutérium.

**Q4-** Les biopolymères illustrant le principe de chimie verte, qui est ?**Q5-** Quel est le principe déterminant de la toxicologie et quels paramètres environnementaux l'affectent ?**Q6-** Donner la notion de l'énergie renouvelable ainsi que les différentes sources ?**Q7-** Comment évaluer le caractère éco-compatible d'une réaction chimique ?

**Q8-** (a)- Écrire l'équation de la réaction équilibrée pour la précipitation du carbonate de calcium à partir de carbonate de potassium et de chlorure de calcium puis déterminer l'économie de l'atome. (b)- Comment cela se compare-t-il à l'exemple où  $K_3PO_4$  réagit avec le  $CaCl_2$  ?

**Q9-** Parmi les deux réactions suivantes, quelle est la réaction idéale qui répond au concept de l'économie d'atome? Calculer le pourcentage de l'économie d'atome pour les deux réactions? Déduire le pourcentage de la masse des déchets ?



\*\*\***Bon Courage**\*\*\*

*Faculté des Sciences et Technologie*

*Département Génie des Procédés*

*1ère année Master (GC) 2018/2019*

*Module: Chimie Verte*

### **Correction de l'Examen**

**R1 (2pts)**- La règle des 4R; Remplacer, Réduire, Réglementer et Recycler

-Remplacer: (Réactifs toxiques, Solvants organique et Energies fossiles)

-Réduire: (Déchets, Matériaux, Dangers, Risques, Energie et le Coût)

-Réglementer: (poser des limites, limiter l'impact sur les opérateurs, consommateurs, l'environnement et les déchets)

-Recycler: (Déchets, Réactifs et Solvants)

**R2 (2pts)**- (1) Prévention, (2) Economie d'atomes, (3) Catalyseur, (4) Synthèse non toxique et (5) Produits chimique plus sûr.

**R3 (2pts)**- Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub> SC)

**R4 (2pts)**- Utilisation des produits biodégradables.

Les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.

**R5 (2pts)**- Principe N°04. Synthèse non toxique

Des synthèses moins dangereuses lorsque les substances utilisées ou produits lors de procédés chimiques ne sont pas dangereuses pour **l'homme** et **l'environnement**.

**R6 (2pts)**- C'est une énergie obtenue à partir des sources qui se renouvellent et ne s'épuisent donc jamais à l'échelle du temps humain.

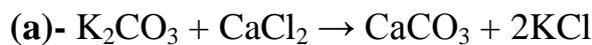
Les sources de cette énergie:

- Energie Solaire
- Energie Eolienne
- Energie hydraulique
- Energie géothermique
- Biomasse

**R7- (2pts)**

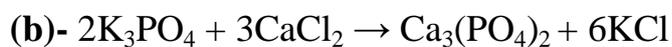
Amont	Réaction	Aval
-Trace des produits de départ	-Sécurité	- Voire les Produits désirés
-Trace des réactifs	-Economie d'atome	- Recyclage des réactifs
- Solvants (Toxicité, réactivité)	-Efficacité	-Déchets (recyclables ou non)
	-Paramètres énergétiques	-Solvants (récupérable, recyclable)

**R8- (3pts)**



$$Economie\ d'\ Atome = \frac{CaCO_3\ g/mol}{K_2CO_3\ g/mol + CaCl_2\ g/mol} \times 100$$

$$Economie\ d'\ Atome = \frac{100.08\ g/mol}{138.21\ g/mol + 110.98\ g/mol} \times 100 = 40.16\%$$

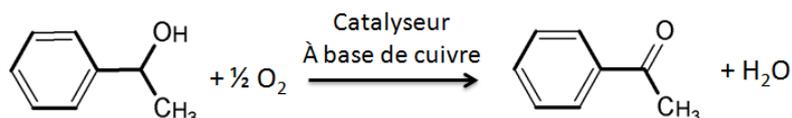


$$Economie\ d'\ Atome = \frac{Ca_3(PO_4)_2\ g/mol}{2(K_3PO_4\ g/mol) + 3(CaCl_2\ g/mol)} \times 100$$

$$Economie\ d'\ Atome = \frac{310.18\ g/mol}{2(212.27\ g/mol) + 3(110.98\ g/mol)} \times 100 = 40.95\%$$

### R9- (3pts)

-La réaction qui répond au concept de l'économie d'atome;



$$\text{Economie d'Atome}(\%) = \frac{\text{La masse molaires des produits}}{\text{La masse molaires des réactifs}} \times 100$$

*Economie d'Atome*

$$= \frac{3(120.15\text{g/mol})}{3(122.17\text{ g/mol}) + 2(99.99\text{ g/mol}) + 3(98.09\text{ g/mol})} \times 100$$

$$\text{Economie d'Atome} = 41.87\%$$

Le pourcentage de la masse des déchets.

$$100\% - 41.87\% = 58.13\%$$

Pourcentage de la masse des déchets: est égale à 58.13%

$$\text{Economie d'Atome} = \frac{120.15\text{ g/mol}}{122.17\text{ g/mol} + 16\text{ g/mol}} \times 100$$

$$\text{Economie d'Atome} = 86.95\%$$

Nom:.....Prénom:.....

**Examen de Chimie Verte**

**I-Questions aux choix**

**Q1 (2pts): Laquelle des définitions suivantes correspondent à la définition appropriée de la chimie verte?**

a) Lorsque les produits sont conçus, fabriqués, emballés et utilisés de manière à limiter la quantité ou la toxicité des déchets créés

**b) Lorsque les produits et procédés chimiques sont conçus de manière à réduire l'utilisation ou la création de substances dangereuses**

**Q2 (2pts): Lequel des éléments suivants n'est pas l'un des douze principes de la chimie verte?**

a) Concevoir des produits chimiques et des produits plus sûrs

b) Maximiser l'économie de l'atome

**c) Eviter l'utilisation des catalyseurs**

d) Utilisation des matières premières renouvelables

**Q3 (2pts) La chimie verte vise à?**

a) Concevoir des produits et processus chimiques qui maximisent les profits

b) Concevoir des produits chimiques et des procédés plus sûrs qui réduisent ou éliminent l'utilisation et la génération de substances dangereuses

c) Concevoir des produits et des processus chimiques qui fonctionnent le plus efficacement

d) Utiliser l'énergie non renouvelable

**Q4 (2pts) Les chimistes verts réduisent le risque de?**

a) Réduire le danger inhérent à un produit ou procédé chimique

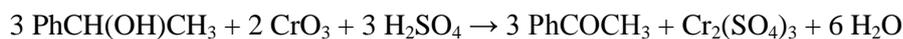
b) Minimiser l'utilisation de tous les produits chimiques

c) Inventer des technologies qui nettoieront les sites toxiques

d) Développer des produits recyclés

**Les réponses seront inscrites dans les vides prévus**

**Q1 (3pts):** On s'intéresse à deux voies de synthèse d'une cétone à partir d'un alcool secondaire:



En vous appuyant sur 3 des 12 principes de la chimie verte, quelle synthèse minimise l'impact environnemental ?  $M_{Cr}= 51,99$  ,  $M_C= 12,01$  ,  $M_S= 32,06$   $M_O= 15,99$  ,  $Ph \equiv$  Phényle.

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

**Q2 (3pts):** Différents paramètres de chimie verte ont été développés pour aider à évaluer les processus chimiques, y compris les deux que vous avez étudiés: l'économie de l'atome et le facteur E. Selon vous, lequel serait le plus efficace pour évaluer les procédures utilisées en termes de chimie verte? Expliquez votre réponse.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

**Exercice (3pts):** Calculez le facteur *E* (E-Factor) si 1,456g de  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  ont été préparés en utilisant 0,911g de  $\text{FeSO}_4$ , 0,126g de  $\text{HNO}_3$ , 0,294g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,396g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et 20g d'eau non récupérable. Comment le facteur *E* changerait-il si la réaction pouvait se faire sans solvant?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

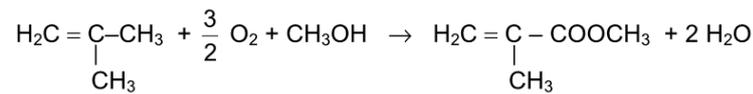
.....

.....

.....

.....

**Exercice (4pts):** Les économies d'atomes sont égales à 0,465 pour le procédé ACH et 0,690 pour le procédé MGC. Déterminer la valeur de l'économie d'atomes pour le procédé isobutène suivante:



Commenter le résultat obtenu et conclure en justifiant si l'un des trois procédés peut être privilégié du point de vue du respect des principes de la chimie verte.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

\*\*\**Bon Courage*\*\*\*