

La chimie au cœur du développement durable

Un message à faire passer dans l'enseignement et la société

Jacques Augé

Résumé

S'il est généralement admis que la chimie participe au premier chef au développement économique et social d'un pays, sa présence est souvent plus tolérée qu'appréciée. Un changement sensible pourrait s'opérer en raison de la prise en compte de façon très nette des problèmes écologiques dans leur ensemble (évaluation des risques, écotoxicité, prise en compte des déchets, émission des gaz à effet de serre, etc.). La chimie se trouve ainsi de fait au cœur du développement durable et l'impact environnemental en terme de masse peut être quantifié de façon simple comme nous le montrons en proposant une formulation générale de l'efficacité massique de réaction. Quelques exemples de procédés performants sur le plan environnemental sont étudiés. Enfin, l'utilisation de la biomasse, en remplacement, en complément ou en concurrence avec celle du pétrole peut être un champ d'investigation plein d'avenir. C'est un nouveau regard de la chimie qu'il faut maintenant avoir et c'est la responsabilité des enseignants que de présenter cette nouvelle image.

Mots-clés

Chimie verte, développement durable, efficacité massique de réaction, biomasse, enseignement.

Abstract

Chemistry at the heart of sustainable development: a message to get across in education and society

It is generally admitted that the economical and social development of a country is largely due to chemistry. The existence of such an industry is tolerated but sometimes slightly appreciated. A radical change might occur since ecological problematic (evaluation of risks, toxicity, waste disposal, greenhouse gases, etc.) is taken into account as a priority. As a matter of fact, chemistry is now at the heart of the sustainable development. A mathematical expression of the environmental impact factor of a chemical reaction is presented in this article along with few examples of green processes (biphasic processes, biocatalysis). The use of biomass versus petroleum gives an opportunity to chemists to new investigations. We must have a new look towards chemistry and the teachers should take advantage of this to attract students.

Keywords

Green chemistry, sustainable development, reaction mass efficiency, biomass, teaching.

Placer la chimie au cœur du développement durable, c'est réaffirmer sa place éminente dans le développement scientifique et économique d'un pays, mais c'est aussi lui imposer des contraintes d'ordre environnemental. Cela est doublement avantageux pour une discipline parfois décriée. Il est juste que la chimie s'intéresse de près aux procédés qu'elle utilise et aux produits qu'elle crée, à leurs conséquences écologiques, mais il est juste aussi de reconnaître que de nombreux progrès sont en train de se réaliser ; il est maintenant devenu évident que dans la conception même d'un procédé, l'aspect environnemental prend une place primordiale. Cette éco-conception dans le développement chimique devient essentiel et la réflexion en la matière peut être guidée par les douze principes de la chimie verte (voir encadré), qu'il faudrait



Sommet d'une « tour à flux » destinée à la mesure des flux de carbone (sous forme de gaz carbonique) et d'eau entre un écosystème forestier et l'atmosphère (forêt domaniale de Barbeau, 77). © CNRS Photothèque/PONTAILLER Jean-Yves.

pour être moins restrictif plus correctement appeler chimie pour le développement durable [1]. Il me paraît donc intéressant de proposer aujourd'hui une nouvelle vision de la chimie, donnant à celle-ci une image plus valorisante que celle qui est souvent véhiculée. Il y va de l'intérêt même de la discipline aux yeux de nos étudiants.

La problématique du développement durable

C'est à la suite de la demande de l'ONU en 1983 concernant l'environnement et le développement qu'a été rédigé par le Premier Ministre norvégien, Mme Brundtland, le rapport précisant la notion de développement durable comme un développement « *which meets the needs of the present without compromising the*

Les douze principes de chimie verte

1. Il vaut mieux limiter la pollution à la source plutôt que de devoir éliminer les déchets.
2. Dans une réaction chimique, il faut optimiser l'incorporation des réactifs dans le produit final.
3. Il est souhaitable de concevoir des synthèses chimiques moins dangereuses, qui utilisent et conduisent à des produits peu ou pas toxiques pour la santé et l'environnement.
4. Les produits chimiques doivent être conçus de façon à préserver leur fonction tout en réduisant leur toxicité.
5. L'utilisation des solvants et des substances auxiliaires doit être réduite au maximum.
6. La dépense énergétique doit être réduite en privilégiant les procédés ayant lieu à température et pression ambiantes.
7. Il vaut mieux utiliser les matières renouvelables plutôt que les matières fossiles.
8. Les produits dérivés (protection temporaire par exemple) devraient être évités dans la mesure du possible.
9. Les procédés catalytiques sont supérieurs aux procédés stoechiométriques.
10. Les produits chimiques seront conçus en intégrant leur mode de dégradation finale.
11. Des méthodes analytiques en temps réel seront mises au point pour contrôler le procédé avant toute formation de substances nocives.
12. Les procédés seront choisis de façon à minimiser les risques d'accidents, de rejets, d'explosions et d'incendies.

ability of future generations to meet their own needs. » Dès lors, il s'agit d'être socialement Équitable, Écologiquement durable, Économiquement viable (les trois E en français ou les trois P pour les Anglo-saxons : « People, Planet, Profit »). On ne peut pas être plus clair.

Le développement économique d'un pays s'appuie aujourd'hui essentiellement sur des ressources d'origine fossile (pétrole, charbon, gaz naturel), peu chères encore jusqu'à ces dernières années. Dès l'instant où ces matières sont brûlées pour des besoins énergétiques, la combustion engendre du gaz carbonique avec des conséquences climatiques non maîtrisables (1 tonne de carbone donne 3,7 tonnes de CO₂). Il est bon de rappeler qu'il revient à un chimiste, Arrhenius, prix Nobel en 1903, d'avoir dès 1896 lié l'utilisation industrielle des combustibles fossiles à l'effet de serre et à l'augmentation de la température terrestre [2].

Un autre aspect vient du fait que les ressources d'origine fossile ne sont pas inépuisables, même si des progrès sont faits continuellement pour leur extraction. Il est commun de dire aujourd'hui que c'est la ressource pétrole (la plus utilisée parmi les matières fossiles) qui s'amenuise le plus rapidement. Dès lors, il est urgent de développer d'autres sources d'énergie. En ce qui concerne les sources d'origine nucléaire, c'est une option qui a été prise très tôt en France, pour des raisons géopolitiques d'indépendance économique ; il faut rappeler que cette source d'énergie dépend tout de même d'un approvisionnement en minerais. Cette énergie ne peut donc pas être comptabilisée comme issue de ressources renouvelables.

Parmi les ressources renouvelables, citons celles qui émergent aujourd'hui comme l'énergie éolienne, la géothermie, l'énergie solaire avec les cellules photovoltaïques, la biomasse. Dans ces deux derniers domaines, de nombreux chimistes sont à l'heure actuelle très fortement impliqués.

Bilan en gaz carbonique

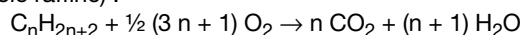
Pour faire baisser le taux de CO₂ atmosphérique, il faut :
- soit diminuer la consommation énergétique ou n'utiliser

que de l'énergie nucléaire, de l'hydrogène (piles à combustible) ou des énergies renouvelables ;

- soit piéger le CO₂, comme cela est en projet dans le bassin de Lacq par le procédé d'oxycombustion [3]. Notons qu'à une température supérieure à 31 °C et une pression supérieure à 74 bars, le CO₂ est sous forme supercritique, donc condensé (la densité de 0,466 au point triple peut atteindre 1,2 à plus haute température et pression). Dès lors, les anciennes fosses d'extraction situées à une profondeur supérieure à 700 mètres peuvent servir de réservoir de CO₂ à condition toutefois de savoir l'y maintenir ;
- soit absorber le CO₂ avec des végétaux, notamment par reboisement.

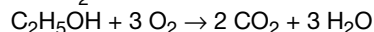
Parmi les ressources renouvelables, celles issues des végétaux peuvent apporter aux chimistes un immense champ d'investigation. Un calcul théorique simple du bilan du CO₂ donne la mesure de la situation :

- Production de CO₂ issu des hydrocarbures aliphatiques (pétrole raffiné) :

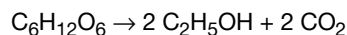


Pour une voiture de consommation moyenne, cela correspond à 120-150 g de CO₂ émis par km.

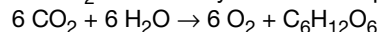
- Production de CO₂ avec de l'éthanol comme biocarburant :



- Production de CO₂ lors de la fermentation alcoolique de glucose :



- Absorption de CO₂ lors de la synthèse chlorophyllienne :



Une mole de glucose est donc formée à partir de six moles de CO₂ ; elle engendrera deux moles de CO₂ par fermentation, puis quatre moles de CO₂ par combustion de l'éthanol formé. Ce calcul théorique (il ne tient pas compte notamment de la consommation énergétique du fermenteur) indique que le bilan d'émission du CO₂ est alors nul. La supériorité d'un biocarburant en termes du taux de CO₂ est indéniable, même si la consommation avec du bioéthanol ne peut être que supérieure à celle obtenue avec des carburants pétroliers en raison de la liaison hydrogène qu'il faudra vaincre lors de la combustion.

Notons toutefois qu'en ce qui concerne le cycle de l'eau, la situation n'est pas aussi favorable, surtout pour les cultures avides d'eau. Le bilan en CO₂ permet une première approche, mais il est loin d'être suffisant car il faut l'associer au bilan en eau pour être réellement dans l'esprit du développement durable.

La chimie face à ses risques

Que la chimie utilise des produits de base issus du pétrole et de la pétrochimie, ou bien qu'elle utilise de la matière issue de la biomasse, elle est confrontée à un certain nombre de risques que l'on peut classer grossièrement en deux catégories :

- les risques peu fréquents mais de gravité extrême,
- les risques de gravité moindre, mais dont la fréquence peut être élevée.

Le risque est en fait le produit de la fréquence par la gravité :

$$\text{risque} = \text{fréquence} \times \text{gravité}$$

Dans la première catégorie, on placera bien évidemment le risque nucléaire ; les contraintes que cette industrie, notamment en France, s'est imposée pour diminuer au maximum la fréquence de risque sont à la mesure de la gravité de celui-ci.

Dans la seconde catégorie, on a typiquement les risques ménagers qui sont très fréquents chez les enfants ; ils sont souvent (pas toujours, hélas) sans gravité.

Pour l'industrie chimique, la situation est médiane et évolutive ; on peut heureusement jouer sur les deux tableaux (fréquence et gravité) pour diminuer les risques.

Quelques graves catastrophes liées à l'industrie chimique sont cependant à déplorer au cours de ces dernières décennies. Elles ont été peu fréquentes et on a pu en retirer des leçons pour l'avenir. Pour concevoir comment diminuer la gravité du risque, on pourra se référer aux principes **3** et **4** de chimie verte (voir *encadré* p. 45). Pour diminuer la fréquence du risque, on se reportera aux principes **11** et **12**.

Concernant la gestion des risques, notons que la directive européenne Seveso relative aux risques d'accidents industriels a été révisée et transcrite en 2000 dans le droit français sous le nom de directive Seveso II ; elle impose des exigences en matière de sécurité concernant des mesures de prévention, des programmes d'inspection des entreprises, une urbanisation contrôlée autour des usines à haut risque. Enfin, la loi du 30 juillet 2003 est un plan global de prévention de tous les risques technologiques et naturels. Elle repose sur les quatre piliers suivants : maîtrise des risques à la source, information du public, maîtrise de l'urbanisation et plans de secours [4].

Une autre évolution inscrite dans le droit concerne la nouvelle approche face aux risques toxicologiques liés aux produits chimiques, à leur fabrication, à leur utilisation et à leur stockage. La nouvelle directive européenne dont l'entrée en vigueur a été fixée le 1^{er} juin 2007 est connue sous le nom de REACH (pour Registration, Evaluation, Authorization, CHemicals). Cela concerne 30 000 substances produites ou importées dans l'Union européenne, diffusées à plus d'une tonne par an. Les exigences faites à l'industriel, en termes de données toxicologiques qu'il devra fournir, dépendent du volume des produits et des risques liés à leur utilisation. Ce sont les substances produites à plus fort tonnage (plus de 1 000 tonnes) ou celles suspectées d'être mutagènes, cancérogènes ou nocives pour la reproduction qui devront être enregistrées les premières. Certains produits pourraient être remplacés par d'autres ou bien leur utilisation pourrait être limitée dans le temps.

Certes, certains produits chimiques, tels que les chlorofluorocarbones (CFC), ont déjà été bannis suite aux travaux de chimistes de l'atmosphère qui avaient montré que les CFC détruisaient la couche d'ozone protectrice du rayonnement solaire. La directive REACH va beaucoup plus loin puisque c'est aux industriels de fournir les preuves que leurs produits sont sûrs et non plus aux pouvoirs publics de prouver qu'ils sont nocifs.

Cette contrainte est forte et devrait conduire à des progrès en toxicologie. Gageons qu'elle permettra, au moins à moyen terme, à l'industrie chimique européenne de faire également d'énormes progrès et de renforcer sa compétitivité. Le fait que le Canada s'intéresse de près à ce programme REACH est de ce point de vue encourageant [5].

Concept d'économie d'atomes et facteurs d'impact environnemental

Considérons deux réactions conduisant au produit P. On peut imaginer que P est obtenu par une réaction de condensation de type $A + B \rightarrow P$, ou bien par une réaction d'addition conduisant également à un sous-produit Q, de type $A + B \rightarrow P + Q$.

La première réaction est par exemple une réaction de Diels-Alder, au cours de laquelle il n'y a aucune perte d'atomes, la molécule P étant constituée de tous les atomes de A et de B. Le facteur économie d'atomes est alors égal à 1 si bien que le principe **2** de chimie verte est parfaitement appliqué.

La seconde réaction est par exemple une autre grande réaction de la synthèse organique, la réaction de Wittig, conduisant à un sous-produit Q qu'il faudra éliminer. Ce sous-produit est souvent de l'oxyde de triphénylphosphine. La réaction de Wittig se fait donc avec une perte d'atomes, le phosphore (III) étant transformé sans régénération aisée en phosphore (V). Le facteur économie d'atomes est alors inférieur à 1. Il est défini [6] de la façon suivante :

$$E_A = \frac{M_P}{M_A + M_B} = \frac{M_P}{M_P + M_Q}$$

où M_A , M_B , M_P et M_Q sont les masses molaires de A, B, P et Q. On a supposé par souci de simplification que les coefficients stoechiométriques étaient égaux à 1 ; dans le cas général, chaque masse molaire doit être affectée du coefficient stoechiométrique correspondant.

Parmi les grandes réactions qui ont un facteur économie d'atomes de 1 et qui sont donc spécialement intéressantes [7], indépendamment de leur rendement et de leur sélectivité, on peut citer les hydrogénations, les hydroformylations, les hydrocyanations, les carbonylations, les aldolisations et les polycondensations.

Parmi les facteurs d'impact environnemental, directement liés aux sous-produits et déchets d'une réaction, on peut mettre en valeur le quotient environnemental et le facteur E de Sheldon [8], l'efficacité massique globale de réaction E_{MR} [9], ou bien l'intensité massique I_M [10] :

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

$$E_{MR} = \frac{\text{masse du produit désiré}}{\text{masse des matières premières}}$$

$$I_M = \frac{\text{masse des matières premières}}{\text{masse du produit désiré}}$$

Par matières premières, on entend les composés de départ, les catalyseurs et autres additifs, les solvants.

$$\text{Notons que } E + 1 = \frac{1}{E_{MR}} = I_M$$

Cette observation nous autorise à n'exprimer que l'un de ces trois facteurs, les deux autres en découlant automatiquement.

Par contre, le quotient environnemental, défini par Sheldon comme le produit du facteur E par un terme qui dépend non plus de la quantité des déchets mais de la nature de ceux-ci, apporte un aspect qualitatif non contenu dans les trois facteurs massiques. Il n'est en effet pas anodin que les déchets soient constitués de sels inoffensifs comme NaCl (dans ce cas, le coefficient multiplicateur est égal à 1) ou bien de sels métalliques lourds (dans ce cas, le coefficient multiplicateur peut atteindre 100 ou 1 000 selon la toxicité de ceux-ci) [8].

Pour illustrer l'importance des facteurs massiques qui peuvent être quantifiés [11], examinons quatre cas de figures pour la réaction $A + B \rightarrow P + Q$ et donnons à l'efficacité massique de réaction une formulation simple et unique, ce qui à l'heure actuelle fait défaut [12].

• **Conditions stoechiométriques, solvants et catalyseurs recyclés**

x moles de A réagissent avec x moles de B pour donner y moles de P ; le rendement de la réaction est :

$$\varepsilon = \frac{y}{x}$$

$$E_{MR} = \frac{yM_p}{xM_A + xM_B} = \varepsilon E_A$$

$$\text{d'où } E = \frac{1}{\varepsilon E_A} - 1$$

• **Conditions non stoechiométriques, solvants et catalyseurs recyclés**

x moles de A réagissent avec z moles de B qui se trouve en excès ($z > x$; $z = x + \phi$) :

$$E_{MR} = \frac{yM_p}{xM_A + xM_B + \phi M_B}$$

En définissant un facteur stoechiométrique σ tel que :

$$\sigma = 1 + \frac{\text{masse de l'excès de B}}{\text{masse des réactifs pris en quantité stoechiométrique}}$$

$$\text{il vient } \sigma - 1 = \frac{\phi M_B}{xM_A + xM_B}$$

$$\text{et donc : } E_{MR} = \frac{\varepsilon E_A}{\sigma}, \text{ d'où } E = \frac{\sigma}{\varepsilon E_A} - 1$$

• **Conditions stoechiométriques, solvants et catalyseurs non recyclés**

En plus des paramètres précédents, il faut introduire la masse de solvants utilisés (solvant de réaction, d'extraction, de lavage...) et la masse de catalyseurs non recyclés. Appelons S la somme de ces masses :

$$E_{MR} = \frac{yM_p}{x(M_A + M_B) + S} = \frac{yM_p}{x(M_A + M_B) \left[1 + \frac{S}{x(M_A + M_B)} \right]}$$

$$E_{MR} = \frac{\varepsilon E_A}{1 + s}, \text{ d'où } E = \frac{1 + s}{\varepsilon E_A} - 1$$

$$\text{avec } s = \frac{\text{masse des solvants et catalyseurs non recyclés}}{\text{masse des réactifs pris en quantité stoechiométrique}}$$

• **Conditions non stoechiométriques, solvants et catalyseurs non recyclés**

En utilisant la même définition que précédemment pour le facteur stoechiométrique, il vient :

$$E_{MR} = \frac{yM_p}{x(M_A + M_B) + \phi M_B + S} = \frac{yM_p}{x(M_A + M_B) \left[\sigma + \frac{S}{x(M_A + M_B)} \right]} = \frac{\varepsilon E_A}{\sigma + s},$$

$$\text{d'où } E = \frac{\sigma + s}{\varepsilon E_A} - 1$$

• **Cas général**

Finalement, nous venons de démontrer qu'une formule simple et unique permet de donner pour les quatre cas de

figures l'expression de l'efficacité massique de la réaction (et donc du facteur E de Sheldon qui lui est directement relié) :

$$E_{MR} = \frac{\varepsilon E_A}{\sigma + s}$$

dans laquelle σ est le facteur stoechiométrique défini plus haut ($\sigma = 1$ dans les conditions stoechiométriques) et le quotient s est le rapport entre la masse de tous les produits qui n'interviennent pas dans l'équation bilan et des réactifs pris en quantité stoechiométrique. En fait, il faut faire intervenir dans le quotient s la partie **non récupérée** de tout type de solvant (solvant de réaction, d'extraction, de lavage, éluant), d'additifs (par exemple acides et bases pour neutraliser), de supports chromatographiques, de promoteurs ou de catalyseurs... Si tous ces produits pouvaient être récupérés, s serait nul.

Que se passe-t-il si tout ou partie des réactifs est récupéré, ou bien si tout ou partie du sous-produit Q est récupéré ? Il suffit de le porter en négatif dans le dénominateur de la formule précédente.

Appelons R la masse des réactifs (A et/ou B) récupérés et Q la masse du sous-produit Q récupéré pour une utilisation ultérieure ou autre ; alors :

$$E_{MR} = \frac{\varepsilon E_A}{\sigma + s - r - q}$$

$$\text{avec } r = \frac{R}{x(M_A + M_B)} \text{ et } q = \frac{Q}{x(M_A + M_B)}$$

Notons que dans ce cas, il faut intégrer dans le nouveau quotient s les solvants et additifs non recyclés, nécessaires à la récupération des produits A, B et Q.

Par souci d'homogénéisation, on donnera la formulation suivante de l'efficacité massique globale de réaction :

$$E_{MR} = \frac{\varepsilon E_A}{1 + b + s - r - q}$$

$$\text{où } b = \frac{\text{masse de l'excès de B}}{\text{masse des réactifs pris en quantité stoechiométrique}}$$

$$s = \frac{\text{masse de tous les solvants, additifs, catalyseurs non récupérés}}{\text{masse des réactifs pris en quantité stoechiométrique}}$$

$$r = \frac{\text{masse des réactifs récupérés après réaction}}{\text{masse des réactifs pris en quantité stoechiométrique}}$$

$$q = \frac{\text{masse du sous-produit récupéré}}{\text{masse des réactifs pris en quantité stoechiométrique}}$$

Si tous les réactifs n'ayant pas réagi sont récupérés, alors $r = 1 + b - \varepsilon$.

Si le sous-produit Q est entièrement récupéré, alors $q = \varepsilon(1 - E_A)$.

Dans le cas où les réactifs et le sous-produit sont entièrement récupérés,

$$E_{MR} = \frac{\varepsilon E_A}{s + \varepsilon E_A},$$

$$\text{ce qui donne : } E = \frac{s}{\varepsilon E_A}$$

L'efficacité massique globale de réaction E_{MR} est reliée au rendement ε de la réaction et au facteur économie d'atomes E_A par une relation très simple et unique, où l'on peut faire intervenir à volonté la part des réactifs récupérés, celle q du sous-produit récupéré ainsi que la part s des auxiliaires (solvants, additifs, catalyseurs...). Dans le cas

particulier, mais courant, où les réactifs et le sous-produit sont récupérés, la dernière équation donnant le facteur E de Sheldon montre clairement que la charge du catalyseur et sa régénération ainsi que le recyclage des solvants ont une importance capitale sur l'impact environnemental. Ce quotient s doit naturellement être le plus proche de zéro pour disposer d'un processus « vert », tel que nous le rappelle le principe 5 de chimie verte.

Procédés biphasiques

L'utilisation de la catalyse en milieu biphasique présente beaucoup d'intérêts concernant la récupération des produits, ce qui correspond à un gain (économique et écologique) au niveau de la quantité des solvants utilisés. Nous étudierons deux milieux biphasiques : eau-milieu organique et liquides ioniques-milieu organique.

Nous avons montré avec André Lubineau pourquoi et dans quelles conditions on peut s'attendre à de bons rendements et de bonnes sélectivités en milieu aqueux [13]. Lors de l'hydroformylation du propène par le procédé Ruhrchemie/Rhône-Poulenc [14], le catalyseur à base de rhodium portant des phosphines hydrosolubles est dissous dans la phase aqueuse ; par contre, l'oléfine n'est que très partiellement soluble, mais la réaction a lieu en phase aqueuse et il s'agit réellement de catalyse homogène, l'aldéhyde formé étant relargué au fur et à mesure de sa formation. Le procédé permet également d'augmenter la sélectivité en produit linéaire.

De même, il a été montré que les liquides ioniques peuvent jouer un rôle primordial dans une telle récupération de produits [15]. Ainsi, dans le procédé Difasol (IFP) de dimérisation des butènes en octènes, le catalyseur est dissous dans le liquide ionique, alors que le butène n'est que partiellement soluble ; la réaction a lieu dans le liquide ionique et les octènes formés sont immédiatement relargués, donc faciles à récupérer. Le rendement est amélioré puisqu'on limite pratiquement totalement la réaction entre le produit (octène) et le composé de départ (butène), réaction qui conduirait au sous-produit en C₁₂ (du dodécène apparaît dans le procédé classique). Enfin, catalyseur et liquide ionique sont récupérés pour une utilisation ultérieure.

Biotechnologies blanches

Les biotechnologies blanches font partie des procédés de chimie verte selon le principe 9 de chimie verte. Il s'agit en fait de l'utilisation de micro-organismes, de cellules vivantes ou bien des enzymes qui les composent afin de réaliser des transformations chimiques. On parlera de **biocatalyse** si l'enzyme a été isolée, mais pas nécessairement purifiée, de **biotransformation** si on utilise un micro-organisme donné, de **fermentation** si on fait une culture de micro-organismes (bactéries, levures, champignons...) sur un milieu nutritif qui leur sert ensuite de substrat.

Un exemple de biocatalyse industrielle est la transformation du glucose en fructose par la glucose isomérase (*figure 1*), transformation qui se fait avec un facteur économie d'atomes égal à 1 et une efficacité massique proche de 1. Cette réaction enzymatique, couramment utilisée aux États-Unis par les sociétés sucrières (plus d'un million de tonnes/an) utilise le glucose obtenu par hydrolyse de l'amidon provenant des cultures de maïs et de pommes de terre. Le fructose qui a un pouvoir

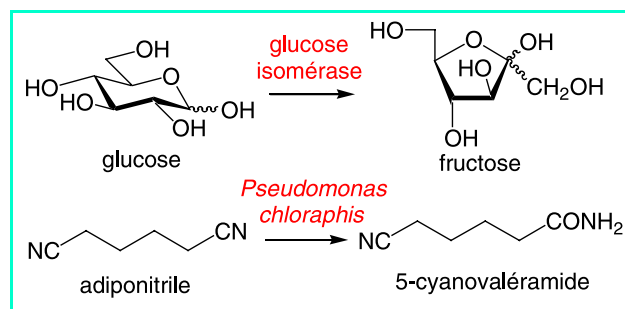


Figure 1 - Exemples de biotechnologie blanche.

sucrant supérieur au saccharose est utilisé massivement dans l'industrie alimentaire aux États-Unis.

Lorsque l'enzyme n'est pas isolée, on peut utiliser directement le micro-organisme. Un tel exemple de biotransformation est l'utilisation de la bactérie *Pseudomonas chloraphis* dans l'hydratation de l'adiponitrile en 5-cyanovaléramide (Dupont de Nemours, 10 t/an) catalysée par une nitrile hydratase, réaction qui a un facteur économie d'atomes égal à 1 (*figure 1*) [16].

Comme exemple de fermentation, rappelons que la fermentation alcoolique utilise comme micro-organisme une levure, *Saccharomyces cerevisiae*, et qu'elle permet de produire de l'éthanol à partir du glucose issu de l'hydrolyse de l'amidon ou du saccharose. Notons que la fermentation alcoolique a un facteur économie d'atomes très largement inférieur à 1 ($E_A = 0,51$) par suite de dégagement de CO₂. Un moyen d'abaisser le taux de CO₂ serait naturellement de le récupérer ou de le séquestrer à l'issue de la fermentation, ce qui serait donc très intéressant en termes de bilan de CO₂ (le calcul précédant ne tient pas compte de cette possibilité).

Biomasse végétale

La production d'alcool à partir du glucose ouvre de nouvelles perspectives de développement d'une filière industrielle basée sur la biomasse [17] en lieu et place du pétrole [18]. La première étape de la pétrochimie, correspondant au vapocraquage du pétrole en éthylène, qui peut être éventuellement hydraté en éthanol, est alors remplacée par la fermentation alcoolique (*figure 2*). Il s'agit là d'une parfaite illustration du principe 7 de chimie verte.

Une utilisation intensive d'éthanol pourrait venir de son usage comme biocarburant en complément de l'essence. Notons que l'antidétonant ETBE (éthyltertiobutyléther) est formé à partir d'éthanol issu de la biomasse et d'isobutène issu du pétrole.

Les filières industrielles utilisant la biomasse peuvent être exploitées dans l'élaboration de nombreux produits de commodité et je ne citerai que quelques exemples tirés de *L'Actualité Chimique* de novembre 2002 [19] : les adhésifs à base de tannins, les produits lignocellulosiques, les tensioactifs à base de sucre, la chimie de l'amidon avec notamment le produit de réduction du glucose (le sorbitol ou glucitol), les produits issus des hémicelluloses tels que xylanes et xylose et son produit de réduction (le xylitol), les huiles végétales, le caoutchouc...

En ce qui concerne les huiles végétales (triglycérides) issues du colza, tournesol, soja..., leur méthanolyse, catalysée par un oxyde mixte d'aluminium et de zinc dans le procédé Esterip (IFP) [20], donne des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) et du glycérol (*figure 3*). La réaction se fait

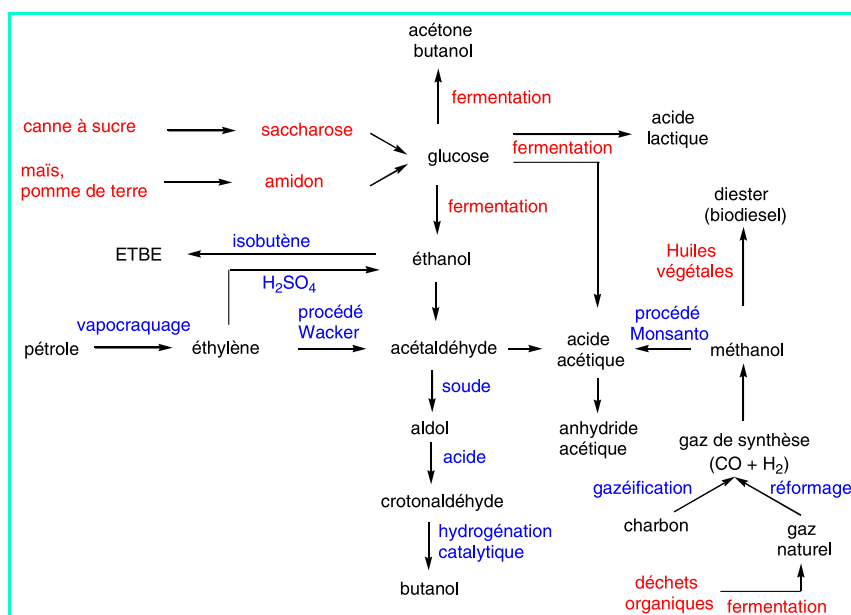


Figure 2 - Procédés utilisant la biomasse (en rouge) et les matières fossiles (en bleu).

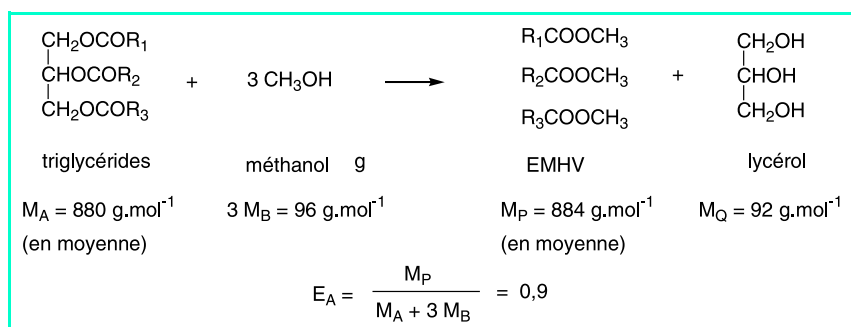


Figure 3 - Méthanolyse des huiles végétales.

avec un facteur économie d'atomes approximativement de 0,9 (valeur qui dépend naturellement de la longueur de la chaîne aliphatique, donc de la plante dont on extrait l'huile). Si l'on veut utiliser massivement les esters méthyliques comme biocarburant en complément du gazole, il faut alors trouver une filière permettant de développer le glycérol à la même échelle. La réaction n'a de sens économique (perte de 10 % en masse si on n'utilise pas le glycérol) et environnemental (que fait-on du glycérol ?) que si le sous-produit est utilisé. Un exemple d'utilisation récente liée à la mise sur le marché de glycérol concerne sa transformation en épichlorhydrine selon le procédé Epicerol® (Solvay) [21].

L'histoire de la fermentation acétobutyrique, qui est loin d'être terminée, est intéressante à plus d'un titre. Même si la production de butanol par fermentation microbienne a été observée par Pasteur en 1861, ce n'est qu'en 1912-1913 que les travaux de Weizmann (qui deviendra en 1948 le premier Président de la République d'Israël) à Manchester ont permis d'isoler une culture *Clostridium acetobutylicum* donnant de bons rendements en acétone et en butanol [22]. Le procédé Weizmann a été utilisé pendant la Première Guerre mondiale car il permettait de produire de grosses quantités d'acétone utile dans l'industrie des explosifs, d'abord en Angleterre, puis au Canada pour des questions d'approvisionnement en amidon. Cela a entraîné durant ces années une accumulation de butanol dont on n'avait pas *a priori* l'utilisation. Grâce

au développement aux États-Unis de l'industrie automobile, le butanol a ensuite pu être utilisé dans les peintures à séchage rapide par Dupont de Nemours. Il faut noter qu'en 1945, 60 % de la production de butanol aux États-Unis étaient issus de la fermentation acétobutyrique. Seulement 40 % de butanol étaient issus du pétrole ; cependant, cette filière pétrochimique n'a fait que croître puisqu'en 1960, le butanol était entièrement produit à partir du pétrole aux États-Unis. La dernière usine de production de butanol issu de la fermentation a fermé ses portes en 1981 en Afrique du Sud, cette prolongation étant liée aux difficultés d'approvisionnement pétrolier dans ce pays. La pétrochimie, au cours des soixante dernières années, a en effet permis d'abaisser sensiblement les coûts de production et de dissocier la production de butanol de celle de l'acétone. L'histoire de cette fermentation est en train de rebondir. On sait que le mélange ABE 3/6/1 (acétone-butanol-éthanol) est un excellent carburant de voiture qui peut être mélangé aussi bien au super qu'au diesel. D'autre part, le butanol qui tolère plus facilement que l'éthanol la contamination en eau, produit une énergie de combustion de 29,2 MJ par litre, légèrement inférieure à celle de l'essence, mais nettement supérieure à celle de l'éthanol (16 MJ/L) ; il se vaporise plus facilement que l'éthanol, ce qui est important puisque le carburant doit être vaporisé avant d'être brûlé. Le butanol pourrait donc faire partie des biocarburants de deuxième génération. Un accord vient d'être signé entre Dupont de

Nemours et BP pour développer cette filière [23]. Signalons également que la jeune société Metabolic Explorer, créée en 1999 à Clermont-Ferrand, produit du butanol par fermentation à partir de l'amidon [24].

Notons que dans l'amidon, polymère comestible de glucose, toutes les liaisons de jonction sont α , alors que dans la cellulose, polymère non comestible de glucose, elles sont toutes β (figure 4). Il est de ce fait beaucoup plus difficile d'hydrolyser enzymatiquement la cellulose que l'amidon, mais il est clair qu'une telle utilisation de biomasse non comestible serait, sur le plan du développement harmonieux de la filière agricole, beaucoup plus intéressante. La même réflexion peut être faite avec les hémicelluloses où des unités xylose sont reliées par des liaisons β . Cellulose et hémicelluloses sont les constituants majeurs des résidus agricoles (paille) ou forestiers (sciure). Il y a là des perspectives intéressantes de développement pour la chimie et la biochimie.

Conclusion

Le message qu'il faut retenir au travers de ces réflexions basées sur quelques avancées en chimie est le suivant : si la chimie est source de développement économique et social (les biens de consommation, la santé), elle peut aussi trouver

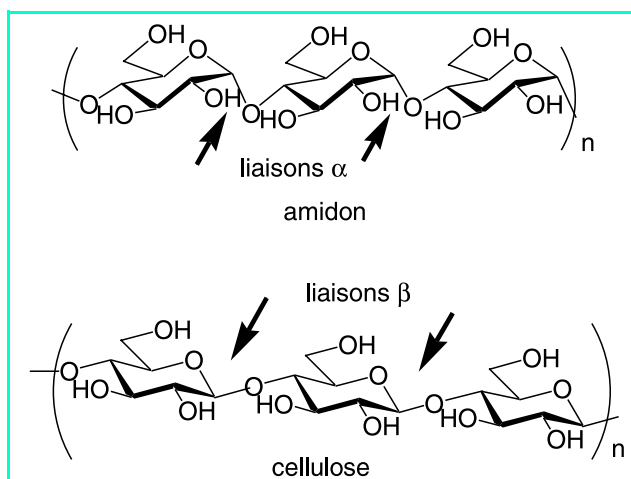


Figure 4 - Différence de structure entre l'amidon (polymère comestible du glucose) et la cellulose (polymère non comestible du glucose).

des solutions à l'impact environnemental que ce développement induit inmanquablement. Cet impact environnemental peut s'exprimer de façon extrêmement simplifiée en terme quantitatif. Plus difficile est le problème du cycle de l'eau dont il faudra tenir compte lors du développement d'une filière biomasse (par exemple en utilisant les résidus de plantes les moins consommatrices en eau) en complément de la filière pétrole et gaz naturel. Placer la chimie au cœur du développement durable, c'est lui donner une mission qui vaut que l'on se batte pour elle et qui devrait par-là même attirer les meilleurs parmi nos étudiants. C'est aussi pour les professeurs de chimie un moyen de passionner leur jeune public. La chimie a devant elle de grands champs d'investigation ; recevant cette année la médaille Priestley, la plus haute distinction de l'American Chemical Society, Georges Whitesides notait : « *We are at a wonderful time for chemistry. It is, I believe, in the position of physics in the 1910s, just before quantum mathematics made the world impossibly strange, or biology in the 1950s, just before the double helix obliterated the old biology* » [25].

Références

- [1] Anastas P.T., Warner J.C., Origins, current status and future challenges of green chemistry, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, p. 686.
- [2] Arrhenius S., On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground, *Phil. Mag.*, **1896**, 41, p. 237.
- [3] Séquestration du CO₂ : Total lance le premier projet industriel français en partenariat avec Air Liquide, *Infochimie Magazine*, **2007**, 478, p. 53.
- [4] Labbé J.-P., Une révolution culturelle pour le risque industriel français, *Chimie-Paris* **2006**, 313, p. 6 ; <http://aida.ineris.fr>
- [5] www.substanceschimiques.gc.ca

- [6] Trost B.M., The atom economy, a search for synthetic efficiency, *Science*, **1991**, 254, p. 1471.
- [7] Trost B.M., On inventing reactions for atom economy, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, p. 695.
- [8] Sheldon R.A., Consider the environmental quotient, *ChemTech*, **1994**, 24, p. 38.
- [9] Curzons A.D., Constable D.J.C., Mortimer D.N., Cunningham V.L., So you think your process is green, how do you know? Using principles of sustainability to determine what is green, a corporate perspective, *Green Chem.*, **2001**, 3, p. 1.
- [10] Eissen M., Metzger J.O., Environmental performance metrics for daily use in synthetic chemistry, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, p. 3581.
- [11] Andraos J., Unification of reaction metrics for green chemistry: applications to reaction analysis, *Org. Process Res. & Dev.*, **2005**, 9, p. 149.
- [12] a) Augé J., Détermination mathématique de l'impact environnemental pour une séquence réactionnelle, *Symposium Éco-conception, Chimie pour le développement durable*, FFC, Montpellier, **2007** ; b) Augé J., A new rationale of reaction metrics for green chemistry. Mathematical expression of the environmental impact factor of chemical processes, *Green Chem.*, **2008**, DOI: 10.1039/B711274B.
- [13] a) Lubineau A., Augé J., Queneau Y., Water-promoted organic reactions, *Synthesis*, **1994**, p. 741 ; b) Lubineau A., Augé J., Water as solvent in organic synthesis, *Topics in Current Chem.*, **1999**, 206, p. 1.
- [14] Cornils B., Modern solvent systems in industrial homogeneous catalysis, *Topics in Current Chem.*, **1999**, 206, p. 133.
- [15] a) Chauvin Y., Musmann L., Olivier H., A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, p. 2698 ; b) Chauvin Y., Olivier-Bourbigou H., Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents, *ChemTech*, **1995**, 25, p. 26.
- [16] Bensoussan C., Biocatalyse industrielle, *L'Act. Chim.*, août-sept. **2002**, p. 48.
- [17] Danner H., Braun R., Biotechnology for the production of commodity chemicals from biomass, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, p. 395.
- [18] Chimie sans pétrole, les intermédiaires bio s'invitent dans la chimie, *Infochimie Magazine*, **2006**, 475, p. 6.
- [19] « La chimie des substances renouvelables », *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**.
- [20] Ballerini D., Hillion G., Méthanolyse des huiles végétales, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. **2002**, p. 64.
- [21] Heming M., Claude d'Onidol S., Glycérol, une croissance de la demande attendue pour 2008, *Infochimie Magazine*, **2006**, 474, p. 40.
- [22] Jones D.T., Woods D.R., Acetone-butanol fermentation revisited, *Microbiol. Rev.*, **1986**, p. 484.
- [23] DuPont et BP s'associent dans le biobutanol au Royaume-Uni, *Infochimie Magazine*, **2006**, 474, p. 23.
- [24] Ménard C., Metabolic Explorer à l'assaut de la chimie de commodité, *ChimiePharma*, **2007**, 375, p. 1.
- [25] Whitesides G.M., Revolutions in chemistry, *Chem. & Eng. News*, **2007**, 85, p. 12.



Jacques Augé

est professeur à l'Université de Cergy-Pontoise dont il a dirigé l'UFR Sciences et Techniques durant cinq ans. Il est membre de l'UMR 8123 CNRS-ESCOM-UCP*.

* Département de chimie, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, Neuville-sur-Oise, 95031 Cergy-Pontoise.
Courriel : jacques.auge@u-cergy.fr



Prix spécial division CNRS/division Enseignement-Formation de la SFC « pour une chimie soucieuse de l'environnement »



Appel à candidature

Un prix spécial, décerné conjointement par le CNRS et la division Enseignement-Formation sera remis à l'occasion des 24^e Journées pour l'innovation et la recherche dans l'enseignement de la chimie (JIREC) qui se tiendront à Ambleteuse du 14 au 16 mai 2008 (voir p. 57).

Ce prix récompensera la conception d'un **travail expérimental pédagogique** illustrant une ou plusieurs des douze recommandations pour une « chimie soucieuse de l'environnement » (« green chemistry ») (voir la liste sur le site des JIREC* et également la version de J. Augé en encadré p. 45 de ce numéro). Nous espérons que vous pourrez découvrir ces travaux ensuite dans nos colonnes.

*<http://www.univ-valenciennes.fr/congres/JIREC2008>

Date limite de dépôt des candidatures : 15 février 2008.