

La chimie verte adaptée aux exercices et aux expériences

*Karien Van Royen et Mario Smet**
Katholieke Universiteit Leuven, Departement chemie
Celestijnenlaan 200f bus 2404 , 3001 Heverlee
Mario.Smet@chem.kuleuven.be

Qu'est ce que la chimie verte?

Le terme de chimie verte (ou durable) renvoie vers une façon de pratiquer la chimie, à savoir, tenir compte de l'impact que les processus chimiques effectués ont sur les générations (humaines) actuelles et futures, sur la nature et sur l'environnement. La chimie verte essaie par exemple de réduire le plus possible l'utilisation de matières premières et d'énergie, et la production de déchets. Ensuite, le chimiste vert essaie d'utiliser des réactifs dont la toxicité est la plus basse et s'efforce de concevoir des produits (plastiques, médicaments, produits de nettoyage, produits phytosanitaires, ...) avec une toxicité minimale et une biodégradabilité maximale.

Les fondements de la chimie verte peuvent être résumés selon les soi-disant "douze principes" de la chimie verte¹ :

1. Prévention des déchets

Il vaut mieux éviter de produire des déchets que de les évacuer et/ou de les rendre inoffensifs.

2. Efficacité atomique.

Lors de la préparation de produits chimiques, on doit essayer au maximum d'insérer dans le produit final, les atomes des réactifs (en d'autres mots ceci revient à prévenir les déchets).

3. Des synthèses chimiques moins dangereuses.

Les synthèses chimiques doivent être développées de telle sorte qu'elles utilisent le moins possible de réactifs nocifs et/ou produisent le moins possibles de déchets nuisibles

4. Solvants sûrs et autres adjuvants.

Il faut utiliser le moins possible de solvants et autres "moyens"(=remèdes) (comme les silices utilisées pour la séparation en chromatographie) et s'ils sont malgré tout nécessaire, choisir les moins nocifs.

5. Création de produits chimiques plus sûrs.

Les produits chimiques doivent être créés de telle sorte que leur fonctionnalité maximale soit combinée à une nocivité minimum.

6. Energie - efficacité

L'énergie doit être utilisée avec efficacité. Pour cela, les réactions doivent se faire le plus possible à température ambiante et sous pression atmosphérique.

¹ Ces principes sont essentiellement formulés dans l'esprit de l'adapter en industrie.

7. Utilisation de ressources renouvelables

Les combustibles et les matières premières fossiles doivent le plus possible être remplacés par des sources renouvelables.

8. Eviter les étapes inutiles de synthèse.

Lors de la synthèse, il faut éviter le plus possible les étapes, qui ne sont pas strictement nécessaires pour la fabrication des molécules désirées (comme des étapes de protection).

9. Catalyse

Il faut préférer les réactifs qui peuvent être utilisés en quantité catalytiques, plutôt qu'en quantité stœchiométriques.

10. Biodégradabilité

Les produits fonctionnels doivent être créés de telle sorte qu'ils soient facilement biodégradables en produits inoffensifs.

11. Surveillance et adaptation continue des processus de production

Lors de l'exécution d'une réaction, il faut continuellement tenir à l'œil la composition du mélange de réaction, et il doit être possible à chaque moment de pouvoir adapter les conditions de réaction pour obtenir un rendement maximum et éviter la formation de produits indésirables.

12. Utilisation de processus inhérents à la sécurité.

Il faut choisir des produits et des procédés de telle sorte qu'ils produisent peu de danger, même en cas d'un (très invraisemblable) accident comme une fuite, un incendie ou une explosion...

Notre société d'aujourd'hui et notre système économique actuel sont de plus en plus confrontés aux frontières inhérentes aux moyens de la terre, de la nature et de l'environnement. Il est clair que les réserves de combustibles fossiles toucheront un jour à leur fin. La discussion sur le moment où cela arrivera est, en fait, un combat d'arrière-garde. Par conséquent il est nécessaire d'être économe avec l'énergie et mettre à l'honneur les alternatives renouvelables comme les énergies éoliennes, solaires, hydrauliques et de la biomasse. Il est d'ailleurs déjà prouvé suffisamment que (voulu ou pas) la dispersion de certains produits chimiques synthétiques dans l'environnement peut avoir des conséquences néfastes. Les exemples connus sont l'insecticide DDT et les œstrogènes des contraceptifs. Quoiqu'il soit impossible de connaître entièrement à l'avance les conséquences de l'utilisation d'un produit chimique déterminé, il convient donc d'être très prudent avant d'autoriser (la dispersion) les nouveaux produits sur le marché.

Nos connaissances de toxicologie sont aujourd'hui suffisamment développées pour créer des liaisons telles qu'elles soient moins nocives et/ou qu'elles soient plus rapidement biodégradables. Un bel exemple est les liaisons de tetra-alkylammonium de type **1**, une catégorie classique de détergent qui est déjà utilisée depuis des décennies à grande échelle comme adoucisseur (figure 1). Rapidement, il est apparu que l'introduction d'un groupe amide dans la longue chaîne alkyl pour la formation de l'analogue de type **2** augmente fortement la biodégradabilité. D'autre part, les fragments qui apparaissent sont relativement peu nocifs à cause de leur grande solubilité dans l'eau². L'hydrolyse d'une liaison amide est pour les systèmes vivants une simple opération "indolore", alors que la rupture d'une chaîne

² Des molécules très polaires (soluble dans l'eau) sont en général relativement peu nocives car elles sont facilement éliminées du sang par les reins et parce que généralement elles ne pénètrent pas facilement dans les cellules. Pour cela elles devraient diffuser à travers la membrane cellulaire apolaire.

d'alkyl sans groupe fonctionnel nécessite son oxydation et il s'en suit couramment la formation de radicaux intermédiaires hautement réactifs. Ces radicaux peuvent réagir avec toutes sortes de liaisons sensibles dans la cellule (comme le matériel génétique et les chaînes d'acides gras insaturés dans les membranes cellulaires) et produire de cette manière des dégâts.

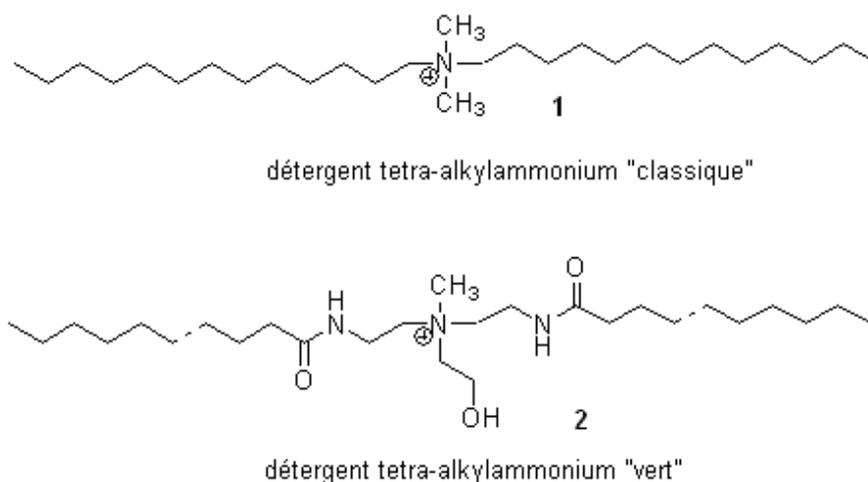


Figure 1. Détergent tetra-alkylammonium et l'alternative "verte"

La chimie verte, mérite-t-elle une place dans l'enseignement?

Les programmes de chimie ne mentionnent pas, ou à peine de façon explicite, la chimie verte. Manier de façon sûre et responsable les produits (chimiques) est par contre un objectif explicite. D'autre part, il est aussi clair qu'une attitude écologique (= respectueuse de l'environnement) fait partie des compétences finales et est très importante dans notre société actuelle. De plus, de jour en jour, la chimie verte gagne en intérêt dans l'industrie. Les coûts de l'énergie, le transport des déchets, l'assurance des travailleurs pour des accidents ou des maladies dus aux produits chimiques et similaires prennent petit à petit le dessus. Par conséquent; l'industrie est demandeuse de scientifiques et d'ingénieurs qui ont l'œil pour cette problématique. Un dernier argument pour introduire un accent vert explicite dans le cours de chimie est pour les élèves, l'effet motivant qui peut en résulter. Trop souvent la chimie est associée à un environnement malsain, à des produits nocifs, à des problèmes d'environnement et toutes sortes de dangers, et ceci éveille peu rarement un certain dégoût. La chimie est cependant elle-même bien placée pour résoudre ces problèmes potentiels et pour cela, la chimie verte est une étape très importante. Lorsque les élèves comprennent ceci, on balaye un obstacle psychologique important à des perspectives extraordinairement excitantes,

La chimie verte en classe

Malgré le fait que les programmes d'enseignement soient très étendus, la chimie verte peut être introduite sérieusement dans les cours, dans le laps de temps imparti. De ce qui précède, le lecteur peut sans doute déjà conclure que la chimie verte, dans une certaine mesure, n'exige que peu de nouvelles connaissances. La chimie verte demande plutôt une habitude, un souci constant une analyse continuelle critique de toutes les manipulations et les processus d'ordre chimique avec les 12 principes fondamentaux en arrière plan. Ainsi des aspects de la chimie verte peuvent être enseignés sans nuire au temps d'enseignement et à la matière enseignée.

La chimie verte peut être adaptée dans les classes à 3 niveaux:

1) On manie les produits chimiques avec attention. Des moyens de protection personnels comme des blouses de labo, des lunettes de sécurité, des gants sont utilisés si c'est nécessaire. Les déchets chimiques sont évacués de façon responsable.

Ceci est le niveau de base. Ceci s'applique à la chimie verte **d'une manière limitée** et ce **d'une façon implicite**. Ce niveau devrait en fait être présent dans chaque cours de chimie qui veut satisfaire au programme actuel.

2) Il faut éviter le plus possible les réactifs nuisibles et une production inutile de déchets. L'échelle à laquelle les expériences doivent être exécutées doit rester la plus petite possible. Ceci doit être consciemment adapté, et à plus forte raison, pour les expériences réalisées par les élèves.

A ce niveau, il est question **d'application consciente** par l'enseignant des douze principes de la chimie verte.

3) L'enseignant introduit explicitement et explique certains concepts et principes de la chimie verte, bien choisis. Il peut faire cela au moyen d'exercices et/ou d'expériences qui seront effectuées en ayant en point de mire d'assimiler d'autres matières comme les calculs stœchiométriques ou les réactions redox. .

A ce niveau, non seulement l'enseignant applique consciemment les principes de la chimie verte, mais **il les explique aussi de façon explicite aux élèves**, si bien qu'ils sont invités à y réfléchir personnellement. Il va de soi que l'application de la chimie verte au 3^{ème} degré, implique l'utilisation des deux niveaux inférieurs.

A côté d'une idée quelque peu rudimentaire de ce qu'est exactement la chimie verte, et pourquoi elle est importante, il peut être intéressant d'inculquer aux élèves une certaine idée de la complexité des problèmes avec lesquels la chimie verte est confrontée. Ceci peut bien être illustré au moyen d'un exemple simple de la vie de tous les jours. Supposons qu'on veut se rendre compte quel emballage est le moins préjudiciable pour l'environnement: des bouteilles en verre réutilisables ou des bouteilles en plastique jetables. De prime abord, il semble que les bouteilles en verre, réutilisables sont plus respectueuses de l'environnement. Cependant, si on considère le problème plus en détail, la réponse semble rapidement moins évidente. En effet, il faut aussi tenir compte des matières premières et de l'énergie consommées pour produire les bouteilles, et de la quantité et de la nocivité des déchets ainsi générés. Ensuite, il faut tenir compte de la consommation de l'énergie pour le transport des boissons conditionnées et des bouteilles vides. La consommation d'eau, de détergents et de l'énergie utilisée pour laver les bouteilles réutilisables est un facteur important.

Introduction de la chimie verte par comparaison des réactions et ou des calculs de stœchiométrie.³

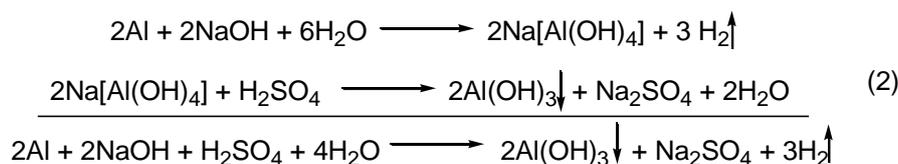
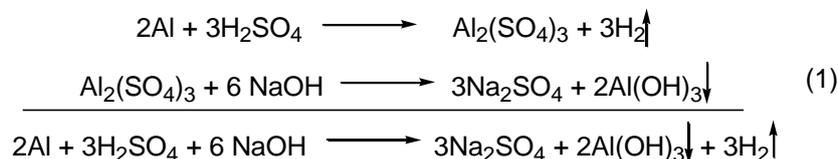
Préparation de l'hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium est une matière qui est utilisée pour la fabrication de médicaments qui soignent les brûlures d'estomac. Supposons qu'on désire le préparer à partir de l'aluminium métallique. A première vue deux méthodes de préparation semblent être possible. Etant donné que l'aluminium est un amphotère, on peut aussi bien le dissoudre dans des acides et dans des bases, pour pouvoir précipiter l'hydroxyde. Les deux manières de préparation (1)

³ Y. Song, Y. Wang, Z. Geng, *J. Chem. Educ.*, **2004**, *81*, 691.

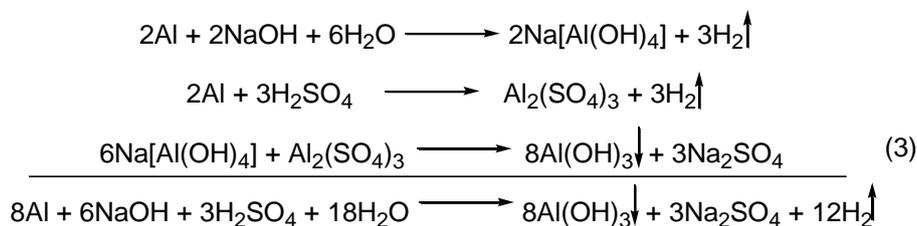
et (2) se distinguent seulement par l'ordre dans lequel le processus a lieu. Superficiellement, il ne semble pas y avoir de différences entre les deux procédés, quant à la durabilité.

Un simple calcul de stœchiométrie nous apprend qu'en réalité pour préparer 8 moles d'hydroxyde d'aluminium selon le processus (1), il faut 24 moles de NaOH et 12 moles de H₂SO₄ alors que pour la préparation de la même quantité de Al(OH)₃ selon le procédé (2) il faut seulement 8 moles de NaOH et 4 moles de H₂SO₄.



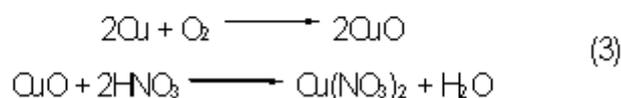
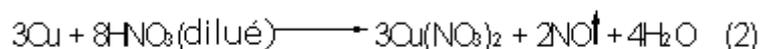
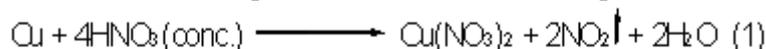
L'exercice peut naturellement être rendu un peu plus complexe en demandant quelle **masse** de réactif est nécessaire pour préparer une certaine quantité de Al(OH)₃. D'autre part, il existe une troisième stratégie (3) qui, en utilisant les mêmes réactifs, est atomiquement encore plus efficace. Des élèves forts peuvent peut-être y arriver par eux même, moyennant éventuellement quelques conseils bien choisis. La stratégie consiste à dissoudre une partie de l'aluminium dans la base et le reste dans l'acide et ensuite de mélanger les deux solutions.

De cette façon il ne faut que 3 moles de H₂SO₄ et 6 moles NaOH pour 8 moles de Al(OH)₃.



Préparation du nitrate de cuivre (II)

Pour la préparation du nitrate de cuivre (II) au départ de cuivre, les élèves, avec suffisamment de connaissances sur les réactions redox, moyennant quelques conseils, peuvent faire eux même facilement quelques suggestions. Les stratégies les plus courantes sont les méthodes (1), (2) en (3). On voit directement que les méthodes diffèrent quant à la durabilité



La stratégie (1) est la moins efficace atomiquement et produit 2 moles du très nocif dioxyde d'azote par mole de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La stratégie (2) consomme manifestement moins de HNO_3 et autorise (même exige) qu'on utilise ce réactif corrosif sous une forme diluée qui est intrinsèquement moins dangereuse. De plus, on produit une plus petite quantité de déchets nuisibles. La stratégie (3) consomme le moins de HNO_3 et ne produit aucun déchet, mis à part l'inoffensive eau!

La chimie verte appliquée aux expériences

La soi-disant "expérience de la bouteille bleue" (dont sont décrites un grand nombre de variantes⁴) peut être utilisée pour illustrer plusieurs concepts chimiques qui sont importants au niveau de programme scolaire de chimie. Il s'agit ici des lois des gaz, de la stœchiométrie et des réactions redox. La forme classique de cette expérience utilise une solution de 20 g de glucose, 16 g d'hydroxyde de potassium et 1 mg de bleu de méthylène dans 600 ml d'eau. Cette solution est versée dans une bouteille fermée d'un litre, de telle sorte qu'il reste environ 400 ml d'air dans la bouteille. Après dissolution des constituants, le bleu de méthylène devient incolore, car il est réduit par le glucose. En secouant la bouteille, il se passe un contact intense entre l'oxygène de l'air emprisonné dans la bouteille et la solution, de telle sorte que le bleu de méthylène retrouve sa forme oxydée colorée. Lorsqu'on arrête de secouer la bouteille, la couleur bleue disparaît petit à petit pour revenir à nouveau lorsqu'on l'agite. On peut répéter ceci un grand nombre de fois. Cette expérience constitue un bel exemple d'une réaction simple à réaliser et à suivre visuellement, dans laquelle un gaz est impliqué. On peut par exemple, faire calculer aux élèves le nombre de cycles théoriques en partant de la quantité d'oxygène qu'il y a dans la bouteille et la stœchiométrie globale de la réaction (la connaissance de la structure précise du réactif n'est ici pas exigée).



Il va sans dire que cette expérience (dont il existe une grande quantité de variantes⁵) n'est pas vraiment compatible avec les principes de la chimie verte étant donné qu'on utilise de relativement grandes quantités du très corrosif KOH . Une alternative, dite "verte" de la version de la bouteille bleue utilise d'autres réactifs en combinaison avec un catalyseur et peut donc être utilisée pour illustrer la catalyse⁵. Le mode d'emploi de celle-ci et la version classique sont décrits dans le tableau ci-dessous. La version verte fait usage de l'acide ascorbique au lieu de glucose comme agent réducteur (Schéma 1). Le Cu^{2+} fait fonction de catalyseur (aussi bien pour l'oxydation du bleu de méthylène par l'oxygène gazeux que pour la réduction du bleu de méthylène par l'acide ascorbique).⁵ On peut bien illustrer ceci en préparant le mélange sans ajouter le catalyseur. La couleur est conservée.

⁴ <http://www.chem.leeds.ac.uk/delights/texts>

⁵ NaHCO_3 amène le pH à une valeur optimale de 3 et le sel de cuisine ajouté fournit des ions chlorure qui optimise l'efficacité du catalyseur Cu^{2+} par complexation.

Version classique	Version verte ⁶
20 g glucose	2,4 g acide ascorbique
16 g KOH	75 mg NaHCO ₃
1,0 mg bleu de méthylène	3,0 mg bleu de méthylène
600 ml eau	1 g NaCl
	36 mg CuSO ₄ .5H ₂ O
	600 ml H ₂ O

Il est clair que le risque pour l'enseignant et pour les élèves ainsi que la charge qui pèse sur l'environnement en utilisant la version verte est beaucoup plus faible.

Le pH de la solution est fort éloigné du corrosif pH 13 de la version classique. En outre, la bouteille fonctionne mieux parce que le jaunissement permanent qui apparaît lors de la version classique est beaucoup moins évident. .

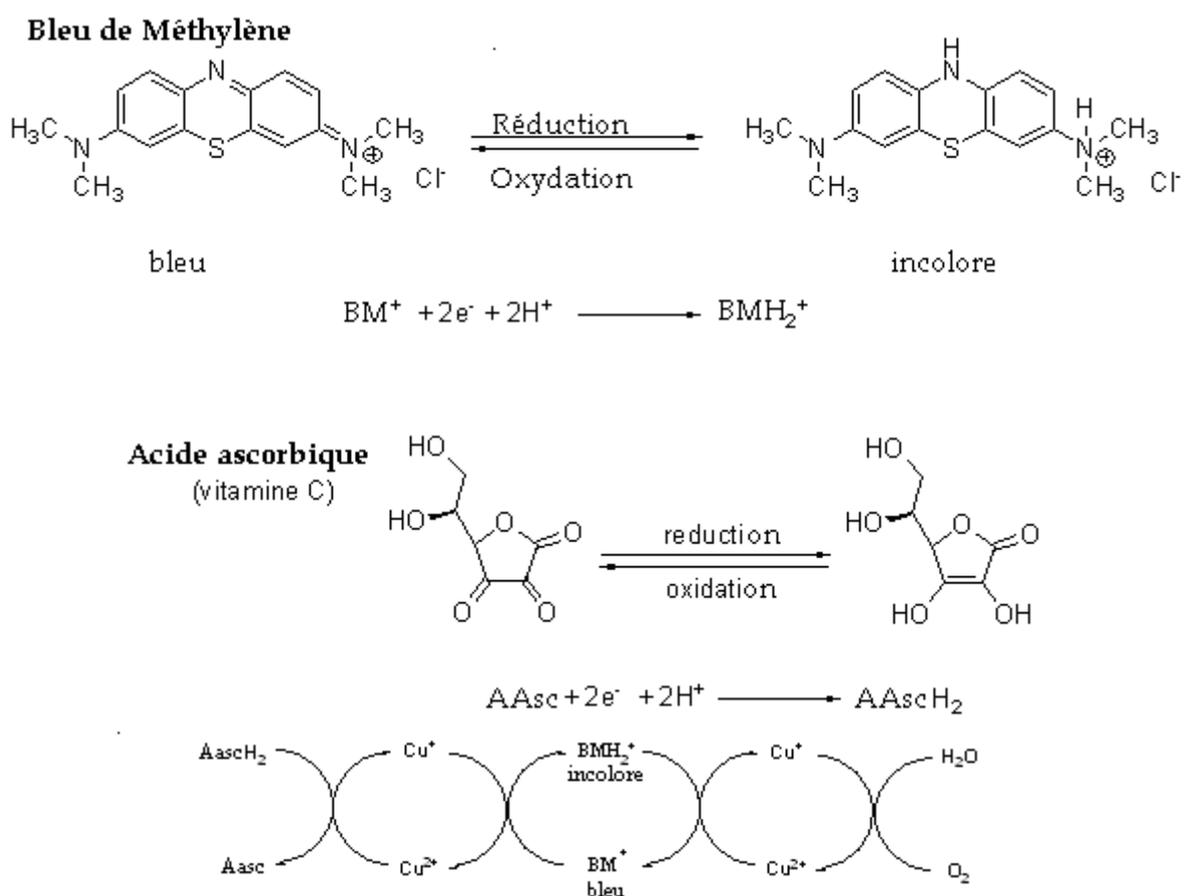


Schéma 1. Réaction rédox de la bouteille bleue dans sa version verte

⁶ NaHCO₃ amène le pH à une valeur optimale de 3 et le chlorure de sodium à ajouter des ions chlorures ce augmente l'efficacité du catalyseur Cu²⁺ par complexation.

Conclusion:

Moyennant une stratégie bien choisie, certains aspects de la chimie verte peuvent être facilement introduits de façon explicite dans l'enseignement secondaire. Ceci n'est pas seulement un soutien pour la politique de prévention de l'école elle-même, mais ceci profite à la motivation des élèves et plus tard à leurs études et à leurs activités professionnelles.

Sources intéressantes d'information sur la chimie verte.

Green chemistry: theory and practice, P. T. Anastas, J. C. Warner, Oxford : Oxford University Press, 2000.

Green chemistry: an introductory text, M. Lancaster, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002.

Praxis der Naturwissenschaften/Chemie in der Schule, **2007**, 56, nr. 5.

European Technology Platform for Sustainable Chemistry, <http://www.suschem.org/>