

## I. Etat des lieux : la place de la chimie dans notre mode de vie

Avant d'aborder les concepts et les moyens à notre disposition pour faire évoluer la chimie vers un idéal de chimie durable ou de chimie propre, il convient tout d'abord de replacer celle-ci dans le décor. Parmi les sciences dites dures, la chimie occupe en effet une place à part car, en plus de la science dédiée à l'étude de la structure de la matière à l'échelle moléculaire, de ses propriétés et de ses transformations, la chimie est également une industrie parmi les plus importantes au monde en termes de chiffre d'affaire et d'emploi. Ce double visage trouve son origine dans la pratique de la chimie, qui a existé avant même que les connaissances de cet « art » ne soient analysées, conceptualisées et organisées en une véritable discipline scientifique. Le développement de l'industrie chimique, historiquement basé sur des découvertes réalisées dans les laboratoires universitaires et directement appliquées, a ainsi accompagné le développement de nombreux domaines industriels, ce qui rend la chimie industrielle contemporaine incontournable dans les industries de la santé, du bâtiment ou de l'électronique. En raison des risques associés à la pratique de la chimie à l'échelle industrielle, et de la pollution qu'elle peut engendrer, le grand public n'ayant pas toujours conscience de l'importance de sa contribution à la qualité de notre mode de vie, l'image de la chimie s'en trouve affectée.

### 1. Dualité de la chimie : une science et une industrie

#### a. Histoire de la chimie

Quand on remonte le fil de l'histoire de la chimie à la recherche de l'élément fondateur, on peut évoquer dès l'antiquité les opérations de manipulation du feu, de travail des métaux, du verre, de la céramique, d'extraction et d'utilisation des substances naturelles ou encore de fermentation des boissons et de distillation des eaux-de-vie. Toutes ces connaissances pratiques ont été établies et améliorées de façon empirique de génération en génération alors même qu'aucune explication scientifique n'était alors disponible.

La chimie organique telle qu'on la considère aujourd'hui est apparue au XIX<sup>e</sup> siècle. Bien que ce point soit sujet à controverse dans le milieu des historiens des sciences, on considère que la chimie organique est née avec la synthèse accidentelle d'urée par Friedrich Wöhler réalisée en chauffant un mélange d'acide cyanique et ammoniac. Cette découverte connaît alors un retentissement important puisqu'elle met fin à la théorie du fluide vital du très influent savant suédois Jons J. Berzelius selon laquelle la synthèse des molécules du vivant (les molécules organiques) échappe aux lois de la physique et nécessite l'intervention d'un fluide vital, de nature immatérielle.

Suite à cette découverte, les chimistes européens, allemands, britanniques et français notamment, n'ont cessé d'achever les synthèses de molécules comme le camphre, le glucose, l'indigo, l'aspirine, l'atropine et bien d'autres. Les chimistes et les pharmaciens disposaient déjà de molécules organiques isolées

des plantes, désormais ils peuvent en réaliser la synthèse et produire ces molécules sans les aléas de la récolte, parfois outremer, de l'extraction et de la purification. La chimie industrielle connaît ses premiers succès avec les colorants comme la mauvéine de Perkin, ou l'indigo de la jeune société allemande BASF (Badische Anilin und Soda Fabriken).

Dans le but d'améliorer sans cesse les synthèses et d'acquérir la capacité à s'attaquer à des structures de plus en plus complexes, la chimie s'est dotée de méthodologies de synthèse de plus en plus élaborées, permettant de réaliser les transformations désirées de façon efficace et sélective.

### **b. Chimie industrielle**

Avec les débuts de la synthèse organique, il devient donc possible de disposer de grande quantité de certaines substances jusque-là isolées de sources animales ou végétales. Ces substances ont une valeur commerciale conséquente et de nombreuses fabriques vont se créer pour en réaliser la synthèse, certaines étant même établies par des professeurs d'universités, détenteurs quasi-exclusifs du savoir de l'époque. C'est ainsi que Sir William Henry Perkin, qui découvre accidentellement la mauvéine en cherchant à réaliser la synthèse de la quinine, fera fortune avec ce colorant violet utilisé en teinturerie.

Après les couleurs chatoyantes des premiers colorants de synthèse, un autre sens qui sera flatté par la chimie organique va être celui de l'odorat avec la parfumerie. La chimie a en effet contribué de façon significative au développement de la parfumerie en général, à la fois la parfumerie corporelle et la parfumerie fonctionnelle de masse comme ce que l'on trouve dans les lessives pour masquer l'odeur des détergents. La chimie va accompagner l'essor de la parfumerie, notamment française, tout d'abord avec l'obtention d'alcool éthylique distillé pur, qui va remplacer les huiles végétales en tant que fluide dans lequel le concentré de parfum est dilué et utilisé. Ensuite, c'est par l'apport de nouvelles molécules odorantes de synthèse que la chimie va enrichir et diversifier les matières premières à disposition des parfumeurs pour créer leurs parfums. Un des premiers à oser utiliser ces nouvelles substances, alors que seuls les extraits naturels entraient dans la composition des parfums, sera Ernest Beaux. Ce jeune parfumeur crée en 1921 une série de fragrances pour une couturière très en vogue à l'époque. Ses essais de composition sont numérotés, et celui qui retient l'attention de la cliente porte le numéro 5. La cliente était Coco Chanel, et la composition numéro 5, riche en aldéhydes de synthèse, deviendra le mondialement célèbre N°5 de Chanel. Aujourd'hui, la chimie continue de jouer un rôle de premier plan dans l'industrie de la parfumerie, dans l'innovation par de nouvelles molécules, mais également dans le domaine toujours plus performant de la chimie analytique, dont les progrès permettent de donner les clés d'une odeur naturelle complexe grâce à l'analyse de traces, à des seuils de détection que la technologie rend toujours plus bas, ainsi qu'avec la chromatographie couplée à l'olfactométrie.[1]

La chimie a également accompagné la corporation des pharmaciens, de nombreux savants des XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles ayant d'ailleurs ce que l'on appellerait aujourd'hui cette double compétence chimie/pharmacie. Par la capacité à isoler, caractériser, synthétiser, modifier et modéliser des molécules

ayant des propriétés biologiques, la chimie constitue un des principaux rouages de l'industrie pharmaceutique, tant dans la conception et la production du principe actif que dans l'élaboration du véhicule qui va assurer son transport au plus près de la cible biologique, simple excipient ou véritable vecteur avec système de guidage.

Les propriétés physiques macroscopiques de la matière pouvant être modifiées par des changements à l'échelle moléculaire, une part importante de la chimie industrielle concerne aujourd'hui les matériaux, que l'on retrouve de façon omniprésente dans le bâtiment, l'électronique, l'habillement, l'ameublement, l'automobile et bien d'autres équipements de notre vie quotidienne.

### c. Relations science-industrie en chimie

Si l'on en croit les historiens des sciences, la chimie industrielle est née lorsque William Henry Perkin a créé sa fabrique de mauvéine à Londres dans la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, faisant suite à ses découvertes réalisées dans son laboratoire personnel, alors même qu'il était assistant au *Royal College of Chemistry* (aujourd'hui *Imperial College of London*) et assigné à des recherches sur la synthèse de la quinine par August Wilhelm von Hofmann. Les relations science-industrie en chimie sont donc « naturelles ». La pratique de la recherche en chimie n'est pourtant pas identique dans les mondes académiques et industriels, qui se complètent. La recherche académique peut, et doit, consacrer une part importante de son activité à la recherche fondamentale et créer les concepts nouveaux qui permettront les innovations de demain. La recherche industrielle, pressée par des objectifs finalisés précis, va converger plus rapidement vers un résultat planifié, aux dépens parfois de l'acquisition des connaissances laissées en chemin. Le mode de communication des résultats est également différent ; alors que le chimiste académique cherche à publier ses résultats, le chimiste industriel va lui emprunter le parcours de la propriété intellectuelle afin de breveter ses découvertes. Dans certains cas, la connaissance peut même délibérément rester secrète, et ainsi confinée dans le laboratoire industriel et contribuer ainsi au savoir-faire maison sans profiter à la concurrence.

Les collaborations entre les deux mondes sont néanmoins nombreuses, au travers de dispositifs de financement de thèses doctorales comme les bourses région-entreprise, les conventions CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche), ou les appels à projets multipartenariaux de l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) ou du FUI (Fonds Unique Interministériel). Le système de crédit d'impôt recherche (CIR) mis en place en 1983, amélioré par la loi de finances 2004 et à nouveau modifié par la loi de finances 2008, contribue également à la facilitation des relations académie-industrie au travers de contrats de recherche. Le réseau des pôles de compétitivité, établi à partir de 2004, joue également un rôle important dans l'animation et l'accompagnement de la maturation de projets de recherche collaboratifs public-privé, de même que les SATT (Sociétés accélératrices du transfert de technologies) et les instituts Carnot.

L'existence de liens étroits et productifs entre public et privé est un maillon capital de la chaîne conduisant de la recherche amont à la finalisation industrielle qui est nécessaire à la chimie verte pour peser réellement sur la donne environnementale. En effet, la vocation des réactions et des procédés nouveaux conçus dans le cadre de la chimie verte est qu'ils soient appliqués ensuite dans le domaine industriel pour avoir l'impact positif sur l'environnement qu'ils sont sensés apporter. La réaction idéale de chimie verte répondant efficacement à tous les critères de durabilité n'aura d'intérêt que si elle permet de fabriquer un produit utile, faute de quoi elle ne servira pas l'objectif qui a motivé sa conception.

## **2. Les principaux domaines d'application de la chimie**

La chimie n'opère pas aux yeux du grand public. C'est probablement ce qui la rend suspecte. En effet, on n'achète pas, ou que très occasionnellement, de « produits chimiques » en dehors du bicarbonate de soude, de l'ammoniaque ou du white spirit. En effet, l'activité économique de l'industrie chimique concerne essentiellement le *B to B* (business to business), puisqu'elle fournit aux autres branches industrielles des matières premières converties ensuite en produits finis. La chimie est en fait omniprésente dans le quotidien de chacun d'entre nous, au moins dans les pays industrialisés.

### **a. Santé et hygiène**

C'est le domaine dans lequel l'intérêt de la chimie pour le bien-être de chacun est le plus criant. Nous avons déjà évoqué l'importance de la chimie dans l'industrie pharmaceutique, mais son rôle ne s'arrête pas là. La chimie a permis les progrès les plus significatifs dans l'allongement de notre espérance de vie par son accompagnement de la médecine, du diagnostic et de l'hygiène.

Le traitement par des médicaments des pathologies les plus bénignes jusqu'au plus graves implique des chimistes, en collaboration avec d'autres spécialistes comme les biologistes, les pharmacologues, les médecins, les pharmaciens, galénistes.

Dans la phase de recherche, le chimiste va aider les autres disciplines à comprendre les mécanismes biologiques en proposant des sondes moléculaires et des outils de visualisation et de simulation. Il va également permettre d'optimiser l'activité biologique une fois qu'elle est identifiée par des modifications précises de la structure moléculaire des principes actifs.

Dans la phase de développement, le chimiste va permettre de déterminer la forme sous laquelle le principe actif sera le plus efficace, et le véhicule qui va permettre de le transporter jusqu'à sa cible biologique. Il s'agit dans les cas les plus simples de l'excipient, qui va protéger le principe actif pendant les premières étapes de l'absorption par le patient. L'excipient peut aussi par sa texture et son goût en faciliter la prise. Dans des cas plus élaborés, le chimiste peut mettre en place des éléments moléculaires de ciblage, qui vont permettre de vectoriser le principe actif de façon à ce que son action s'exerce de façon contrôlée dans certaines zones de l'organisme.

Au moment du diagnostic, et au cours du suivi du traitement, les membres du corps médical font appel à des tests, réactifs ou appareils élaborés par des chimistes. Le dosage de certains marqueurs moléculaires (métabolites) est en effet capital pour constituer un diagnostic et veiller au suivi du traitement par des médicaments.

Dans le domaine de l'hygiène, la chimie a permis de disposer de substances ayant des propriétés lavantes ou antiseptiques, avec en premier lieu le savon, obtenu dès l'antiquité en traitant des corps gras (triglycérides) par des cendres de certains bois (riches en substances basiques). Aujourd'hui, la diversité des tensioactifs utilisés pour l'hygiène corporelle ou dans les produits ménagers se traduit par une grande diversité de produits disponibles dans le commerce. L'hygiène, c'est également les produits antiseptiques, bactéricides, ou antifongiques, dont le rôle sera de prévenir les infections.

#### **b. Bâtiment**

Le bâtiment et les travaux de construction et de rénovation consomment de nombreuses substances conçues par des chimistes. En effet, les propriétés physiques des matériaux utilisés dans le bâtiment telles que la dureté, l'élasticité, la résistance thermique ou électrique découlent de propriétés moléculaires. De la même façon, les peintures, à la fois pour la couleur et le mode de séchage et de réticulation font intervenir des processus chimiques.

Un intérêt particulier est porté à l'heure actuelle sur la performance énergétique des bâtiments, qui est permise par l'emploi de matériaux adéquats.

Les recherches actuelles sur l'élaboration de matériaux biosourcés à partir de composés issus de la biomasse comme la cellulose ou à partir de déchets industriels, agricoles ou domestiques, constituent un axe très important de la chimie durable.

#### **c. Electronique**

La miniaturisation des appareils, concomitante à l'augmentation des performances générales a été permise par une augmentation de la performance des matériaux entrant dans la composition des composants électroniques, et notamment les microprocesseurs. Ce sont les propriétés semi-conductrices des matériaux comme le carbure de silicium ou l'arséniure de gallium qui permettent ces propriétés.

#### **d. Cosmétiques et parfums**

Les cosmétiques constituent une très large gamme de produits d'hygiène, de soin et d'embellissement. Ils se composent d'une base fluide, crème, émulsion, gel, huile, solution, éventuellement conditionnés ou diffusés sous forme de mousses ou d'aérosols, ou d'une base solide qui va éventuellement contenir un actif. Ces bases contiennent un savant mélange de substances tensioactives, d'agents de texture, de colorants, de conservateurs, d'antioxydants, de filtres UV et de parfum. Un grand nombre de spécialités de la chimie sont à l'œuvre dans la conception et la production des cosmétiques avec les aspects de physico-chimie, formulation, stabilité, chimie analytique, en plus des talents mis en œuvre pour trouver de nouveaux actifs, substances naturelles ou de synthèse.

Nous avons déjà évoqué les relations entre chimie et parfumerie fine plus haut. La découverte et la production de molécules odorantes sont des activités d'industriels de la chimie qui vont vendre les matières premières aux parfumeurs ou créer eux-mêmes des parfums pour de grandes marques. Parmi les dix sociétés du secteur en termes de chiffre d'affaire, deux sont des sociétés françaises basées à Grasse, dans les alpes maritimes.[2]

#### e. Agriculture et agroalimentaire

L'amélioration du rendement des terres cultivées opérée dans la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle et que l'on appelle « révolution verte » a été permise par la sélection variétale, les progrès de l'irrigation, la mécanisation ainsi que par l'utilisation d'engrais minéraux et de produits phytosanitaires pour protéger les récoltes des parasites.

Les engrais minéraux, sources des apports en azote, phosphore et potassium, sont connus et utilisés dans l'agriculture depuis la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Il s'agit de sels comme les nitrates, phosphates, ou autres composés ioniques.

Les phytosanitaires sont de nature minérale ou organique et, si certains sont utilisés traditionnellement comme la « bouillie bordelaise » (principalement composée de sulfate de cuivre), les plus récents sont des molécules organiques. Elles sont conçues et produites par des chimistes pour prévenir l'attaque des parasites, bactériens, champignons, insectes ou autres animaux et protéger ainsi les récoltes. Certains produits sont aussi utilisés pour éviter la prolifération d'autres végétaux concurrents de l'espèce cultivée, comme c'est le cas des désherbants, qui sont parfois aussi simples que le chlorure de fer (III), sel aux propriétés anti-mousses.

### 3. Image de la chimie

Malgré les nombreuses applications bénéfiques de la chimie dans la vie quotidienne, celle-ci jouit d'une image plutôt négative dans le grand public. On retrouve dans le langage courant des termes tels que « produit chimique » ou « goût chimique » avec une connotation péjorative.

Il existe tout d'abord une confusion, compréhensible, entre la chimie en tant que science et la chimie en tant qu'industrie. On ne retrouve pas une telle dualité dans les autres disciplines scientifiques. La chimie est une science qui s'intéresse à la structure, aux transformations et aux propriétés de la matière à l'échelle moléculaire. En tant que science, elle produit du savoir.

L'industrie chimique va appliquer les connaissances scientifiques du domaine pour produire des substances en vue de leur utilisation pour profiter de leurs propriétés. Cette méfiance conditionne la perception du grand public des notions de sécurité, innocuité, toxicité. Un « produit chimique » est réputé nocif, par opposition à un « produit naturel », beaucoup mieux considéré.

Les idées de chimie verte ont aussi vocation à renouveler cette image négative, par son action et ses préoccupations.

## II. Problématiques liées à l'environnement

### 1. Déchets chimiques

La chimie de synthèse est génératrice de déchets chimiques provenant des réactions elles-mêmes (produits secondaires, résidus de réactifs, solvants) et dans certains cas de leur traitement. Dans le cas de réacteurs polyvalents, les phases de nettoyage entre deux campagnes de synthèse sont aussi génératrices de déchets.

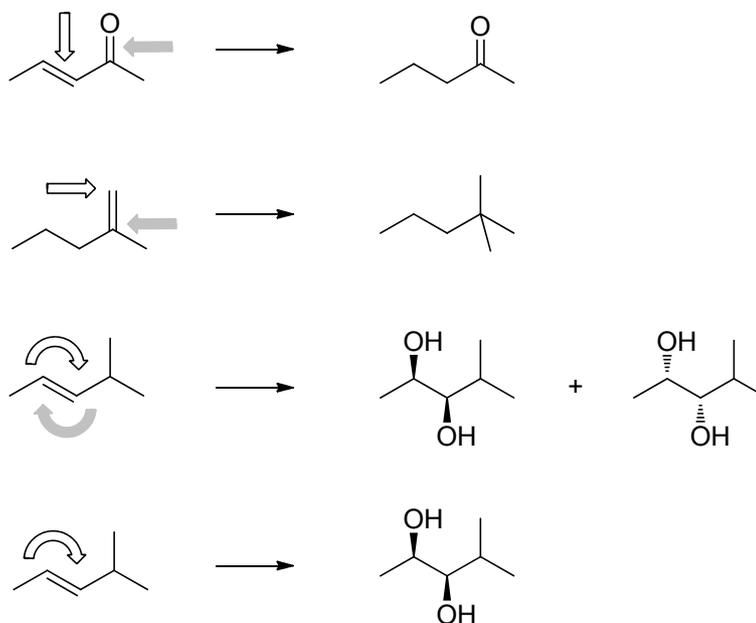
Pendant longtemps, la solution à la pollution était la dilution dans les volumes perçus comme infinis de l'hydrosphère. Beaucoup d'usines étaient implantées le long des cours d'eau, ce qui permettait de disposer d'un excellent fluide caloporteur pour refroidir les installations, et de pouvoir rejeter dans ce courant d'eau les déchets de l'usine. Ce genre de pratiques est bien entendu proscrit aujourd'hui dans les pays industrialisés, mais il n'en va pas de même dans tous les pays disposant d'une industrie chimique.

Afin de répondre à la réglementation et de limiter les coûts, le recyclage a été développé dans la filière chimie pour le traitement d'une partie des déchets. Les réactifs à base de métaux par exemple sont souvent retraités pour régénérer le métal, surtout lorsqu'il s'agit d'un métal précieux (palladium, rhodium, platine, ...). Ce recyclage est parfois intégré dans le procédé avec des réactifs ou catalyseurs supportés, que nous aborderons en détail au cours des chapitres 2, 3 et 6.

Une réponse que la chimie verte propose d'apporter à la problématique des déchets est une lapalissade, puisqu'elle consiste à dire qu'une partie de la solution consiste à éviter la formation de déchets. En effet, plutôt que de gérer la question des déchets en aval, mieux vaut prévenir leur formation en amont. Du point de vue de chimiste, cela signifie créer de nouvelles réactions qui vont intrinsèquement conduire à la formation d'une quantité de déchets plus limitée, tout en permettant de former le produit désiré. La chimie verte va donc être amenée à revisiter des réactions existantes, mais dans des versions plus performantes du point de vue de l'**économie d'atomes**. Cette nouvelle façon de considérer la question de la performance d'une réaction chimique est capitale dans la démarche de chimie verte : le rendement n'est plus l'unique critère d'évaluation de la performance d'une réaction.

Prévenir la formation de déchets, concrètement, cela pourra être par exemple rendre une réaction plus sélective de façon à former uniquement le produit cible. La **sélectivité** est d'ailleurs l'enjeu majeur dans la recherche en méthodologie de synthèse organique, et peut intervenir à différents niveaux (Schéma 1). La **chimiosélectivité** va être la capacité d'un système réactionnel à activer sélectivement au niveau d'un substrat une seule des différentes fonctions chimiques réactives. La **régiosélectivité** va traduire la capacité à toucher sélectivement un atome au sein d'une fonction réactive (par exemple, la sélectivité de type Markovnikov). La **stéréosélectivité** va elle se baser sur la capacité à former un produit ayant une structure tridimensionnelle définie, donc de contrôler la façon dont les substituants vont se positionner dans l'espace par rapport à certains éléments de symétrie de la molécule. L'**énantiosélectivité** est

observée dans la forme la plus raffinée des réactions stéréosélective, puisqu'au cours de celles-ci, la totalité des éléments de symétrie sera contrôlée.



**Schéma 1. De haut en bas, exemples de chimiosélectivité, régiosélectivité, diastéréosélectivité et énantiosélectivité.**

Produire uniquement la molécule d'intérêt, c'est éviter les déchets au moment de la fabrication, mais c'est également un moyen d'optimiser la proportion de substance active dans le produit fini. C'est le cas de nombreux stéréoisomères et notamment les énantiomères. L'interaction de substances actives avec le vivant, que ce soit dans l'action d'un médicament, d'un arôme ou d'un odorant, implique au niveau moléculaire l'interaction avec une ou plusieurs enzymes. Les enzymes étant des protéines, elles sont constituées d'acides  $\alpha$ -aminés chiraux et ont la capacité innée de discerner une molécule chirale de son énantiomère. Ce phénomène de discrimination chirale entraîne souvent des propriétés biologiques divergentes pour un couple d'énantiomères. Souvent, on peut se contenter d'utiliser le racémique pour la propriété désirée, à condition d'avoir vérifié l'innocuité de chaque stéréoisomère. Cependant, la quantité active ne représente alors dans le meilleur des cas que 50% de la quantité utilisée. Il devient donc pertinent de pouvoir produire uniquement le stéréoisomère actif, afin de ne pas libérer dans la nature cette fraction de substance inutile. Ceci est un autre aspect de la chimie durable, c'est-à-dire limiter la quantité de matière utilisée pour arriver à une quantité d'effet donnée.