

question qui concerne une des branches les plus nobles et les plus représentatives de la discipline, celle qui s'intéresse à la synthèse. Jusqu'alors, la réflexion des chimistes de synthèse était guidée par deux critères : les fonctions que les substances synthétisées vont accomplir et le coût de production industrielle de ces substances. Avec la chimie verte, un troisième critère s'ajoute : les effets sur la santé et sur l'environnement. Ces effets peuvent être pris en compte dès la phase de conception des molécules et redéfinissent l'idée même d'« élégance » d'une réaction, chère aux chimistes. La chimie verte serait ainsi le serment d'Hippocrate du chimiste : avant tout, ne pas nuire.

Dès 1996, le terme chimie verte s'impose par rapport aux autres terminologies, notamment le terme « bénin par conception », qui s'était révélé trop restrictif. Le concept est renforcé par la création aux États-Unis, en 1995, du Prix présidentiel pour les défis en chimie verte. À partir de 1997, des conférences annuelles sur la chimie verte ont lieu, la Société américaine de chimie diffuse des matériaux pédagogiques pour l'université et le lycée, des masters et des thèses de doctorat sont soutenus.

Un début chaotique en Europe

La diffusion du terme est renforcée par le succès du livre *Green chemistry: theory and practice*, publié en 1998 par P. Anastas et John Warner. S'il a tant de succès, c'est parce qu'il définit la chimie verte en 12 principes pragmatiques, devenus depuis la marque de ce domaine (voir l'encadré page 16). Plusieurs de ces principes (amélioration du rendement, chimie catalytique) constituent déjà des champs de recherche en chimie, mais il s'agit désormais de les rassembler avec un même objectif : construire une chimie soucieuse de la santé et de l'environnement.

En Europe, ce concept s'est développé de façon plus chaotique. Dès 1999, les industriels allemands de la chimie ont réagi défavorablement au terme « chimie verte » qui, pour eux, laissait présager des changements en accord avec les positions du Parti des Verts. Le terme a fini par s'imposer et, en

même temps, le terme « chimie durable » a été de plus en plus utilisé comme équivalent.

Le concept de chimie verte n'a vraiment émergé en France que récemment, dans les années 2007-2008, dix ans après son essor aux États-Unis. Cette émergence coïncide avec le premier programme de financement de l'Agence nationale de la recherche intitulé *Chimie et procédés pour le développement durable*, et avec les débuts du programme interdisciplinaire du CNRS, *Chimie pour le développement durable*.

En France, une chimie avant tout « biosourcée »

Dans la lignée d'un ouvrage intitulé *La chimie verte* dirigé par Paul Colonna, chercheur à l'Institut national de la recherche agronomique, en 2005, la chimie verte a d'abord été vue comme une chimie biosourcée – une chimie qui s'appuie sur des matières premières dérivées de ressources végétales plutôt que du pétrole. Les recherches françaises sur les biocarburants et la chimie végétale étaient déjà engagées depuis de nombreuses années, et le terme « chimie verte » a permis de leur donner un nouveau souffle. Des produits aujourd'hui issus majoritairement du pétrole, tels que des peintures, encres, adhésifs, enrobages de médicaments, couches, emballages, sacs poubelle, couverts pour la restauration rapide et autres plastiques, peuvent à présent être produits à partir de végétaux tels que des oléagineux ou des algues. Certains de ces produits sont même biodégradables et produisent moins de déchets.

Puis, avec l'augmentation du nombre de chercheurs français intéressés par ce domaine, les frontières sémantiques ont évolué, et la chimie biosourcée est redevenue une catégorie de la chimie verte, nommée « chimie du carbone renouvelable », ou « chimie du végétal ». La définition de la chimie verte s'est élargie, incluant par exemple les méthodes qui permettent de réduire la consommation d'énergie ou la catalyse pour limiter les quantités de réactifs utilisés. La chimie verte comporte aussi de nouveaux schémas de synthèse imaginés pour remplacer des réactifs dangereux ; il



© Shutterstock.com/Africa Studio

s'agit, par exemple, d'utiliser des systèmes biologiques (bactéries, levures...) pour fabriquer et transformer des molécules grâce à des procédés enzymatiques ou de fermentation. L'utilisation de matériaux recyclables et la valorisation des déchets participent aussi de la chimie verte. Néanmoins, la confusion subsiste parfois et les usages du terme restent multiples en France. Si désormais la chimie verte ne rime plus seulement avec une chimie qui vise une gestion à long terme des ressources, et devient plus soucieuse des impacts toxiques sur la santé et l'environnement, certains lui préfèrent le terme de chimie durable, qui n'est pas défini précisément.

Et la toxicité, qui était pourtant la préoccupation originale de la chimie verte ?

Dès les débuts de la chimie verte, des chimistes ont proposé de déterminer, avec l'aide de toxicologues, les caractéristiques moléculaires responsables de la dangerosité des substances chimiques et ainsi de les éviter en concevant de nouvelles molécules qui en seraient dépourvues. Plusieurs méthodes étaient possibles : analyser les mécanismes d'action et utiliser les relations entre la structure et l'activité, éviter certains groupes fonctionnels ou minimiser la biodisponibilité des molécules, c'est-à-dire les modifier de telle sorte qu'elles n'arrivent pas aux organes qu'elles pourraient endommager.

Qu'en est-il aujourd'hui, 20 ans après les débuts de la chimie verte ? Aux États-Unis comme en France, les propriétés toxiques des

substances sont étudiées à diverses étapes des procédés : on privilégie des solvants moins ou pas dangereux (par exemple, l'eau ou le dioxyde de carbone supercritique remplacent, quand c'est possible, des solvants organiques), on réduit autant que possible les quantités de produits néfastes et on tient compte de la biodégradabilité des matériaux. Toutefois, si des avancées ont bien été enregistrées dans la conception des procédés, la relation entre chimie et toxicologie reste le maillon faible de la chimie verte lorsqu'il s'agit de prévoir que telle nouvelle molécule aura ou non des propriétés toxiques.

Une étude toxicologique encore timide

Certes, quelques illustrations de cette préoccupation toxicologique peuvent être évoquées. À l'Université Carnegie Mellon, aux États-Unis, des chimistes de l'équipe de Terry Collins collaborent avec des spécialistes des perturbations endocriniennes (hormonales) ; leur travail commun a permis de proposer des tests pour anticiper des propriétés indésirables dans la synthèse de nouvelles substances. L'Université de Californie à Berkeley développe aussi des recherches dans ce sens dans son Centre pour la chimie verte, via une équipe interdisciplinaire. À l'Université Yale, P. Anastas coordonne un projet récemment financé par la NSF et l'EPA, visant à développer des démarches toxicologiques prédictives applicables à la chimie de synthèse. En chimie, la modélisation joue déjà un rôle important pour concevoir et optimiser les procédés de synthèse. Il s'agit d'intégrer une composante environnementale aux modèles existants et d'en déduire une estimation de la toxicité des produits de synthèse.

En France, on peut citer la synthèse, par une équipe mixte du CNRS et de l'Université de Rennes, de mousses plastiques, les polyuréthanes biodégradables, sans utiliser d'isocyanates – des substances toxiques. Un autre exemple est l'élaboration, par la Chaire européenne de chimie nouvelle pour un développement durable ChemSuD et une équipe de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, de résines époxy biosourcées

Les 12 principes de la chimie verte

- 1 Prévention :** il vaut mieux éviter la production de déchets qu'investir dans leur élimination.
- 2 Économie d'atomes et de réactifs :** les synthèses doivent optimiser l'incorporation, dans le produit final, des matériaux utilisés au cours du procédé.
- 3 Synthèse moins nocive :** les méthodes de synthèse doivent utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et pour l'environnement.
- 4 Produits moins toxiques :** pour une fonction donnée, les produits chimiques doivent être conçus de façon à minimiser leur toxicité.
- 5 Solvants moins dangereux :** lorsque c'est possible, éviter l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.
- 6 Économie d'énergie :** les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des impacts sur l'économie et l'environnement et doivent donc être minimisés. Les méthodes de synthèse devraient avoir lieu à température et pression ambiantes.
- 7 Ressources renouvelables :** lorsque c'est faisable d'un point de vue technique et économique, les matières premières utilisées doivent être renouvelables.
- 8 Moins d'agents auxiliaires :** lorsque c'est possible, tout écart inutile au schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être évité.
- 9 Catalyse :** les réactifs catalytiques (les plus sélectifs possibles) sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques.
- 10 Dégradation :** les produits chimiques doivent être conçus pour se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, évitant ainsi leur persistance dans l'environnement.
- 11 Contrôle en temps réel :** des méthodologies analytiques doivent être développées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel des procédés, avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
- 12 Limiter les accidents :** les substances utilisées dans un procédé chimique et leur forme devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.