

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.

Un exemple : des résines époxy à base de vanilline

Les résines époxy, une classe importante de polymères thermodurcissables, sont utilisées en tant que revêtements, peintures, vernis, adhésifs, dans de nombreux secteurs tels que l'électronique, les matériaux ou l'aérospatial.

En raison de leurs propriétés mécaniques et électriques, de résistance chimique, d'adhérence et de leur retrait minimal après durcissement, elles interviennent dans nombre de structures. La plupart de ces polymères sont fabriqués à partir de bisphénol A, un composé qui contient des cycles aromatiques, particulièrement adaptés, car ils confèrent leur résistance thermique et chimique aux résines époxy. Mais le bisphénol A est un perturbateur endocrinien, dont l'impact négatif sur la santé humaine et l'environnement a conduit à son interdiction dans

de nombreux matériaux en France et en Europe. C'est pourquoi des composés de substitution moins dangereux sont nécessaires.

Ainsi, l'industrie chimique montre un intérêt croissant pour des composés aromatiques non nocifs permettant la synthèse de résines époxy thermodurcissables sans bisphénol A. Par ailleurs, avec la limitation et le coût élevé des ressources fossiles, des ressources renouvelables constitueraient un avantage. Mais si de nombreux réactifs issus de ressources renouvelables sont disponibles pour élaborer des matériaux,

notamment à partir de dérivés d'huiles végétales et d'amidon, la plupart ne contiennent pas de cycles aromatiques (les composés aromatiques de la biomasse sont peu disponibles pour la chimie).

Notre équipe s'intéresse à la substitution de composés dangereux et d'origine fossile par des composés moins dangereux et d'origine renouvelable (l'un n'impliquant pas forcément l'autre). Nous étudions notamment la substitution du bisphénol A dans les résines époxy par des composés aromatiques d'origine renouvelable, produits à partir de tanins de différentes espèces d'arbres. Les tanins sont des phénols naturels contenant des cycles aromatiques, présents dans les écorces des arbres. Cependant, ils sont peu abondants et souvent trop réactifs (ils s'oxydent facilement).

Parmi ceux que nous étudions, l'huile de noix de cajou contient trop peu de cycles aromatiques et sa production est limitée. La lignine, le polymère naturel de structure des végétaux le plus abondant, contient une grande concentration de composés aromatiques, mais on ne sait pas encore la dépolymériser. La vanilline est plus prometteuse. Issue de la lignine et produite à l'échelle industrielle, elle permet d'obtenir un composé non dangereux selon les critères de la réglementation européenne. Récemment, nous avons proposé un procédé pour fabriquer des composés de vanilline époxydés qui pourraient remplacer le bisphénol A dans les résines époxy.

- Sylvain Caillol
Directeur adjoint de l'Institut
Carnot Chimie Balard,
à Montpellier

et sans bisphénol A – un perturbateur endocrinien en passe d'être interdit en France (voir l'encadré ci-dessus).

Si ces exemples sont encourageants, ces préoccupations restent encore marginales. Aux États-Unis comme en France, les communautés des chimistes de synthèse et des toxicologues n'ont pas l'habitude de travailler ensemble. De plus, les outils de toxicologie prédictive prêts à l'emploi pour les chimistes sont aujourd'hui hors de portée. Un des enjeux est de savoir s'ils le seront un jour et dans quel délai. La toxicologie et l'écotoxicologie ne sont toujours pas enseignées aux chimistes, à l'exception de rares cas de formations de l'enseignement supérieur qui fournissent aux chimistes des connaissances sur les impacts sanitaires et environnementaux de la chimie (par exemple, à l'École nationale supérieure de chimie de Paris ou à l'Université de Californie à Berkeley).

En France, deux autres raisons s'ajoutent. D'abord, l'État a sous-investi dans la recherche en toxicologie et, plus largement, sur les questions de santé environnementale. Parce que la toxicologie a toujours été associée au contrôle réglementaire des risques chimiques, elle a pu être considérée comme une discipline contre-économique et « moins noble » selon les critères de la science.

De même, le règlement européen REACH (Enregistrement, évaluation, autorisation et restrictions des substances chimiques) n'a qu'une faible résonance sur la recherche académique. L'objectif de ce règlement n'est pas d'interdire des substances dangereuses, mais de les identifier pour mieux permettre leur remplacement par des alternatives plus sûres. On aurait donc pu s'attendre à une explosion des recherches visant à développer des substituts aux molécules dangereuses aujourd'hui en usage. Pour-

tant, ce n'est pas le cas, et la lenteur dans l'application du règlement y est probablement pour quelque chose.

Ce court historique de la chimie verte montre que les avancées dans ce domaine dépendront de l'orientation donnée aux financements publics de la recherche et de l'efficacité des politiques environnementales qui, comme REACH, visent à caractériser les risques chimiques. Si la volonté et la motivation de la communauté des chimistes sont claires, le futur de la chimie verte dépendra beaucoup des politiques publiques. ■

Laura MAXIM est chargée de recherche au CNRS, à l'Institut des sciences de la communication, à Paris.

L. Maxim (dir.), *La chimie durable, au-delà des promesses*, CNRS Éditions, 2011.

P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxf. Univ. Press, 1998.