

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane Mira de Bejaia
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Polycopié

Cours de Chimie Verte

Ce cours est destiné aux étudiants de Master 1 Chimie et Traitement des Eaux

Réalisé par le Professeur H. SIFAoui

Chapitre I : Généralités sur la chimie verte (CV)

I.1 La chimie et catastrophes

1/ Catastrophes liées à l'industrie chimique

1956 Minamata, Japon : déversement des résidus de mercure dans la baie de Minamata par l'usine chimique Chisso qui produisait de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) en utilisant l'oxyde de mercure comme catalyseur.

La **maladie de Minamata** est une forme d'intoxication au mercure qui a touché durant des décennies des milliers d'habitants des environs de la baie de Minamata, au Japon. Les symptômes et syndromes subis par ces malades se caractérisent par des troubles physiques et neurologiques graves et permanents induits par l'intoxication aux composés de mercure (monométhylmercure principalement). Cette catastrophe a causée des milliers de malades et d'handicapés.

$2 \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CHO}$ en présence de HgO

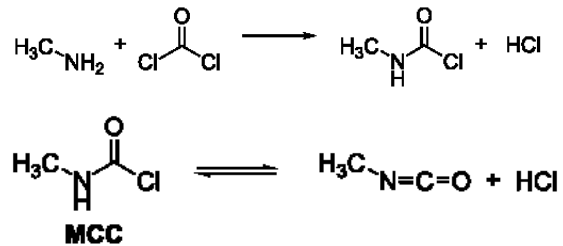
10 Juillet 1976 Seveso, Italie : Le 10 juillet 1976, un nuage d'herbicide, contenant de la soude caustique et de la dioxine ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$), s'échappe durant vingt minutes d'un réacteur de l'usine chimique Icmesa, située dans la commune de Meda, et se répand sur la plaine lombarde en Italie. Quatre communes, dont Seveso, sont touchées. Selon les différentes études, la quantité estimée de dioxine rejetée dans l'atmosphère est d'environ 40 kg. A causé une contamination de 358 hectares. Dès les premiers jours, les feuilles des arbres jaunissent, et les enfants sont atteints de chloracné, affection qui gangrène la peau et nécessite leur hospitalisation. 3000 animaux domestiques sont morts par les émanations, et 77000 têtes de bétail sont abattues.

3 Décembre 1984 Bhopal, Inde : Explosion d'une usine d'une filiale de la firme américaine Union Carbide produisant des pesticides et qui a dégagé environ quarante tonnes d'isocyanate de méthyle dans l'atmosphère de la ville.

Considéré comme l'une des pires catastrophes industrielles de l'histoire, cet accident tue officiellement 3828 personnes, ce bilan ayant été revu en 1989 à 3598 morts, puis à 7575 en 1995. Il fit en fait entre 20000 et 25000 morts selon les associations de victimes. Il y aurait eu 3500 morts la première nuit et un grand nombre par la suite : la moitié dans les premières semaines et l'autre moitié de maladies provoquées par l'exposition aux gaz.

L'isocyanate de méthyle

Est un puissant insecticide, obtenu par réaction du phosgène avec du monoéthylamine, ce qui produit de l'isocyanate de méthyle ($\text{CH}_3\text{-N=C=O}$) produit extrêmement toxique et allergène : c'est un produit qui attaque gravement l'appareil respiratoire, les yeux et la peau. Ce liquide très dangereux pour tous les êtres vivants doit être confiné à une température inférieure à 0°C , température au-delà de laquelle il se transforme en un gaz plus lourd que l'air. Il est explosif au contact de l'eau et de la poussière métallique.



- **13 mai 2000** : explosion de l'usine de stockage de feux d'artifices a Enschede Pays Bas)
 - **21 septembre 2001** : l'explosion de l'usine chimique AZF à Toulouse, France fait 30 morts et plus de 2 500 blessés tout en causant des destructions importantes à Toulouse.
 - **22 octobre 2002** : explosion a la cokerie d'Ougrée Belgique) de l'entreprise Cockerill Sambre Arcelor) : trois morts et une trentaine de blessés.
 - **27 mars 2003** : explosion dans la dynamiterie Nitrochimie, a Billy Berclau.
 - **27 juin 2005**: incendie sur un site SEVESO a Beziers France) dans une usine de pesticides de SMB Formulation. 1700 tonnes de toxiques partent en fumée, le nuage passe sur Narbonne, Carcassonne, Castres, Toulouse. Le 1er juillet, des résidus brulaient encore, le feu étant éteint a cœur le 7 juillet. Plusieurs milliers de personnes sont confinées dans le cadre du PPI.
 - **9 août 2004** : Fukui, à 320 km au nord-ouest de Tokyo, au Japon. Un accident dans la centrale nucléaire de Mihama provoque la mort de cinq personnes et fait sept blessés. La cause de l'accident est une fuite de vapeur non radioactive dans un bâtiment abritant les turbines du réacteur numéro 3. Les victimes ont été prises dans ces jets de vapeurs brulantes.
- 4 Aout 2020** : Explosion au port de Beyrouth, l'origine du souffle destructeur sur la ville serait l'explosion d'un stock de 2750 tonnes de nitrates d'ammonium qui sert dans la fabrication des engrais, laissé en attente depuis 2014 au port. L'explosion a causée 158 morts, 60 disparus, 6 000 blessés, 250 000 à 300 000 personnes sans-abris. Près de la moitié de Beyrouth est détruite ou endommagée.

2/ Catastrophes liées au pétrole

23 Mars 1989 en Alaska : Naufrage du pétrolier Exxon Valdez. L'*Exxon Valdez* est un pétrolier américain qui s'échoua en 1989 sur la côte de l'Alaska et provoqua une importante marée noire. L'échouement de ce navire, et ses conséquences environnementales ont eu un grand retentissement aux États-Unis et entraînèrent des modifications significatives de la législation américaine sur le transport maritime, en particulier de pétrole.

L'échouement a provoqué le déversement de 40 000 tonnes de pétrole brut. Plus de 7 000 km² de nappes polluèrent 800 km de côtes.

Les conséquences sur l'avifaune sont considérables : les hydrocarbures échappés de l'Exxon Valdez sont responsables de la mort d'environ 300 000 oiseaux, dont seulement 30 000 ont pu être récupérés. À titre de comparaison, le naufrage de l'Erika dix ans plus tard, au large des côtes françaises et britanniques, conduit à la disparition de 115 000 à 150 000 oiseaux marins.

- **12 décembre 1999 :** naufrage de l'Erika, pétrolier, au large des côtes françaises. 12 000 tonnes de pétrole lourd répandues.

- **30 janvier 2000 :** déversement accidentel de 100 000 m³ d'eau contenant du cyanure dans un affluent roumain de la Tisza, anéantissant toute vie aquatique dans le cours hongrois.

- **14 novembre 2002 :** naufrage du Prestige, pétrolier, au large des côtes espagnoles. 77 000 tonnes de pétrole lourd sont répandues.

- **27 mars 2003 :** explosion dans la dynamiterie Nitrochimie, à Billy-Berclau.

- **27 juillet 2003 :** naufrage du Tasman Spirit, pétrolier, au large de Karachi, Pakistan, 40 000 tonnes de pétrole brut se déversent dans la mer.

- **30 juillet 2004 :** l'explosion d'un important gazoduc à Ghislenghien, Belgique, fait 24 morts et 132 blessés.

- **27 juin 2005 :** incendie sur un site SEVESO à Beziers en France, dans une usine de pesticides de SMB Formulation. 1 700 tonnes de toxiques partent en fumée, le nuage passe sur Narbonne, Carcassonne, Castres, Toulouse. Le 1er juillet, des résidus brulaient encore, le feu étant éteint à cœur le 7 juillet. Plusieurs milliers de personnes sont confinées dans le cadre du PPI.

- **10 novembre 2005 :** accident de Zeven en Allemagne, dans une usine de biogaz, 4 morts.

- **13 novembre 2005 :** A la suite d'une explosion, déversement de 100 tonnes de benzène, produit hautement toxique, dans la rivière Songhua région de Jilin en Chine.

- **11 décembre 2005 :** Catastrophe de Buncefield, Angleterre : incendie dans un terminal pétrolier : un des plus importants incendies d'Europe qui dura deux jours, 43 blessés.

- **28 mai 2006 :** un forage de la compagnie pétrolière indonésienne (PT Lapindo Brantas) à 14 km au sud de la ville de Sidoarjo à Java Est, atteint la profondeur de 2834 mètres. De l'eau, de

la vapeur et de petites quantités de gaz entrent alors en éruption, provoquant le volcan de boue de Sidoarjo.

- **16 mars 2008** : 500 tonnes de fioul lourd s'échappent d'une raffinerie Total à Donges (Loire Atlantique), dont une centaine de tonnes se déversent dans la Loire.
- **29 janvier 2009** : un camion explose dans la raffinerie des Flandres près de Dunkerque, un mort et cinq blessés.
- **15 juillet 2009** : une explosion sur la plateforme pétrochimique de Carling, en Moselle, fait deux morts et six blessés.
- **7 août 2009** : fuite dans un oléoduc de la Société du Pipeline Sud Européen (SPSE) qui a entraîné le déversement de 4000 mètres cube de brut, contaminant une surface d'environ 5 ha dans la réserve naturelle de la plaine de la Crau.
- **28 mars 2010** : Suite à une inondation, 153 ouvriers se retrouvent piégés dans la mine de charbon de Wangjialing dans la province du Shanxi, en Chine. Au moins 3 000 sauveteurs participent aux secours en pompant environ 2 000 mètres cubes d'eau par heure.
- **20 avril 2010** : la plateforme pétrolière (Deep water Horizon) coule dans le Golfe du Mexique au large de la Louisiane, provoquant l'une des marées noires les plus graves depuis la catastrophe de l'Exxon Valdez. Onze travailleurs y sont morts.
- **6 octobre 2010** : la rupture d'une digue permettant de stocker des résidus dans une raffinerie d'alumine provoque une vague de boue toxique. Le bilan immédiat est quatre morts, 6 disparus et 117 blessés souffrant de brûlures et d'irritations, dont 62 hospitalisés et 8 dans un état grave. Le lendemain, la coulée de boue atteint le Danube.

Les biens faits de la chimie

Ça soigne : synthèse des médicaments

Ça rend beau : synthèse des produits de beauté

Ça rend propre : synthèse des produits hygiéniques

Ça sent bon : extraction des parfums

I.2. Aperçu historique de la CV

Cette idée de chimie verte a émergé au début des années 90 en réponse au *Pollution Prevention Act* des États-Unis, qui appelait le pays à éliminer la pollution et la création des déchets par l'amélioration de la conception des produits propres qui n'engendre pas de déchets.

1990: US Congress passed the Pollution Prevention Act.

1991 : l'EPA (Environment Protection Agency) définissait la chimie verte et le terme officialisé par Paul T. Anastas.

1995: Presidential Green Chemistry Challenge Award crée par Bill Clinton (C-J Li en 2001).

1997: Création de la Green Chemistry Institute (ACS).

1998: Enoncé des 12 Principes de la chimie verte par Paul T. Anastas et John C. Warner (*Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press).

2001: Création de la Canadian Green Chemistry Network (affilié à l'ACS).

2003: Ajout des 12 principes de Green Engineering.

2005, le chimiste japonais Ryōji Noyori a identifié trois clés pour favoriser le développement de la chimie verte : l'utilisation de CO₂ à l'état de fluide supercritique comme un solvant «vert».

2007: REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne sur les produits chimiques (**Europe Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals**).

I.3. Problématiques liées à l'environnement

1- Déchets chimiques

La synthèse chimique est génératrice de déchets :

- Produits secondaires
- Résidus des réactifs
- Solvants utilisés
- Les solvants de nettoyage du matériel utilisé

La pétrochimie également génératrice de déchets :

- Les gaz à effet de serre (CO, CO₂, CH₄, NO, NO₂, N₂O, SO₂,...etc.)
- Le pétrole

2- Energie

La chimie est consommatrice d'énergie :

- Changement de la température (Chauffage ou refroidissement)
- Changement de la pression (Augmentation ou diminution)
- Fonctionnement des équipements et des installations

La chimie verte préconise la réalisation des réactions chimiques aux conditions normales de la pression et de la température (pression atmosphérique et température ambiante) pour réduire la consommation énergétique.

3- Cycle de vie et durée de vies des produits chimiques

Le cycle de vie d'un produit est divisé en cinq 5 étapes :

1. Etape d'extraction des matières premières (MP) ;
2. Etape de production du produit, avec la transformation et fabrication du MP ;
3. Etape de distribution du produit ;
4. Etape d'utilisation du produit (consommation, entretien, réparation et utilisation).
5. Fin de vie de produit (Recyclage, valorisation, élimination, génération des déchets).

Un produit de bons résultats lors de l'analyse de son cycle de vie est un produit qui : Utilise peu des ressources naturelles (matières premières, énergies), ou utilise des ressources renouvelables et/ ou recyclables non polluants, sans ou peu d'émission des gaz à effet de serre ou rejets non dégradables lors de son cycle de vie (fabrication, utilisation et élimination).

I.4. Problématiques liées à la durabilité

La durabilité est une notion qui ne se limite pas au domaine de la chimie. Selon la définition proposée en 1987 par la commission mondiale sur l'environnement et le développement : le développement durable et la notion de durabilité ont trait à un modèle de développement qui répond aux besoins des générations actuelles sans compromettre la capacité des futures générations à répondre aux leurs.

Durabilité = Economique, environnemental et équitable.

1- Ressources renouvelables

Les ressources renouvelables d'intérêt pour la chimie durable sont reconstituées au cours d'un temps de même ordre de grandeur que le temps au cours duquel celles-ci sont consommées. Les sources potentielles répondant à ces critères proviennent évidemment des matières vivantes, et en particulier les bactéries, les végétaux et les algues qui sont d'une croissance rapide.

2- Pollution zéro

Les objectifs de pollution zéro, de technologies propres, de chimie propre sont des idéaux vers lesquels il faut aspirer.

Actuellement l'enjeu se situe plutôt au niveau de la maîtrise de la production de déchets liés à l'activité chimique.

I.5. Définition de la chimie verte

La chimie verte qu'on appelle aussi chimie durable, chimie propre ou chimie de l'environnement (en anglais *Green Chemistry*), est une chimie moderne qui a pour objectif de concevoir des procédés chimiques et de synthétiser des produits chimiques non **dangereux** et respectueux de l'environnement.

Le terme dangereux :

- Substance inflammable, - Substance explosive,
- Substance toxique - Substance cancérigène et/ou mutagène,
- Substance qui porte atteinte à l'environnement

I.6. Principaux domaines d'application de la chimie verte

- 1/ Pharmaceutique : synthèse de médicaments
- 2/ Cosmétique : synthèse des produits de beauté (parfums, les crèmes, etc.)
- 3/ Domestique : produits de nettoyage, textiles
- 4/ Agriculture : pesticides (insecticides, herbicides,....etc.), les engrais
- 5/ Automobile : Peintures, Polymères, Vernis
- 6/ Électronique : composants, affichages (polymères conducteurs)
- 7/ Aérospatial

I.7. Les douze principes de la chimie verte

Paul T. Anastas, chimiste organicien pour l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis, a formulé les 12 principes directeurs de la chimie verte avec John C. Warner. Ils traitent de l'utilisation de solvants plus propres et de matériaux de base renouvelables pour la mise en œuvre de processus efficaces, énergétiquement parlant, et l'utilisation de produits chimiques dégradables dont on peut se débarrasser facilement.

Les douze principes de la chimie verte reposent sur trois fondements essentiels qui sont l'économie de matière, l'économie d'énergie et la réduction des dangers.

1. Prévention

Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou à s'en débarrasser. (Limiter la pollution à la source)

2. Économie d'atomes

Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.

3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses

Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'être humain et l'environnement.

4. Conception de produits chimiques plus sûrs

Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.

5. Solvants et auxiliaires moins polluants

Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.

6. Concevoir pour l'efficacité énergétique

La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.

7. Utilisation de ressources renouvelables

Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.

8. Réduction du nombre de dérivés (déchets)

Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en réduisant au minimum l'utilisation de radicaux bloquants protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques), car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.

9. Catalyse

Favoriser les réactions catalytiques au détriment de réactions stœchiométriques.

10. Conception de produits dégradables

Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation, ils se dégradent facilement dans la nature.

11. Analyse en temps réel en vue de prévenir la pollution

Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.

12. Une chimie fondamentalement plus fiable (réduire les risques d'accidents)

Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

I. 8. Passage de l'économie rectiligne à l'économie circulaire

Economie rectiligne

Produire → Transporter → consommer → Déchets → Jeter

Economie circulaire (Economie verte)

Produire → Transporter → consommer → Déchets → Recyclage

- Le terme d'économie circulaire apparaît pour la première fois dans un livre **d'économie de l'environnement** publié par R. Kerry Turner et David William Pearce en 1989.
- L'économie circulaire intervient dans l'optimisation de l'utilisation des ressources limitées (dont le foncier) ou en voie de raréfaction (plusieurs minéraux ou métaux dont le **Béryllium (Be⁹)**, le **Cobalt (Co²⁷⁵⁹)**, l'**Indium (In⁴⁹¹¹⁵)**, le **Magnésium (Mg¹²²⁴)**, les **Terres Rares** (rare-earth elements **REE**), le **Tungstène (W⁷⁴¹⁸⁴)** sont de plus en plus demandés par l'industrie.

Terres rares (REE) :

N°	Nom	Symbole
1	Scandium	Sc ₂₁ ⁴⁵
2	Yttrium	Y ₃₉ ⁸⁹
3	Lanthane	La ₅₇ ¹³⁹
4	Cérium	Ce ₅₈ ¹⁴⁰
5	Praséodyme	Pr ₅₉ ¹⁴¹
6	Néodyme	Nd ₆₀ ¹⁴⁴
7	Prométhium	Pm ₆₁ ¹⁴⁷
8	Samarium	Sm ₆₂ ¹⁵⁰
9	Europium	Eu ₆₃ ¹⁵²
10	Gadolinium	Gd ₆₄ ¹⁵⁷
11	Terbium	Tb ₆₅ ¹⁵⁹
12	Dysprosium	Dy ₆₆ ^{162.5}
13	Holmium	Ho ₆₇ ¹⁶⁵
14	Erbium	Er ₆₈ ¹⁶⁷
15	Thulium	Tm ₆₉ ¹⁶⁹
16	Ytterbium	Yb ₇₀ ¹⁷³
17	Lutécium	Lu ₇₁ ¹⁷⁵

I.9. Les outils de la chimie verte

I.9.1. Rendement d'une réaction chimique

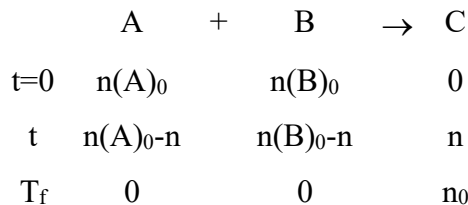
Le rendement R d'une réaction chimique est défini comme le rapport entre le nombre de mole de produit n_p obtenu expérimentalement et le nombre de mole maximal $n_{P(max)}$ que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

$$R = \frac{n_p}{n_{P(max)}}$$

Le rendement R peut également s'exprimer comme le rapport entre la masse de produit m_p obtenue expérimentalement et la masse de produit théoriquement attendue $m_{P(Th)}$ si la réaction était totale.

$$R = \frac{m_p}{m_{P(Th)}}$$

Exemple :



$$R = \frac{n}{n_0}$$

I.9.2. Le facteur économie d'atomes (E_{At})

On appelle le facteur économie d'atomes, la grandeur définie comme le rapport pondéré de la masse du produit sur la somme des masses des réactifs :

$$E_{At} = \frac{\text{masse du produit désiré}}{\text{somme des masses des réactifs}} = \frac{m(\text{produit désiré})}{\sum m(\text{Réactifs})}$$

Soit la réaction chimique : $a A + b B \rightarrow p P$

$$E_{At} = \frac{m_p}{m_A + m_B} = \frac{p \cdot M_P}{a \cdot M_A + b \cdot M_B}$$

I.9.3. Le facteur environnemental (E)

Le facteur environnemental (E) introduit par Roger Sheldon est défini comme le rapport de la masse totale de déchets sur la masse de produit :

$$E = \frac{\text{masse totale des déchets}}{\text{masse du produit}}$$
$$E = \frac{m_A + m_B - m_p}{m_p} = \frac{a \cdot M_A + b \cdot M_B - p \cdot M_P}{p \cdot M_P}$$

Le facteur environnemental E met en évidence l'importance de la masse de déchets générés lors d'une synthèse. Sa valeur idéale est la plus faible possible, en tendant vers zéro.

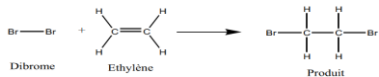
Relation entre le facteur E et le facteur E_{At} :

$$E = \frac{a \cdot M_A + b \cdot M_B - p \cdot M_P}{p \cdot M_P} = \frac{1 - \frac{p \cdot M_P}{a \cdot M_A + b \cdot M_B}}{\frac{p \cdot M_P}{a \cdot M_A + b \cdot M_B}} = \frac{1 - E_{At}}{E_{At}}$$

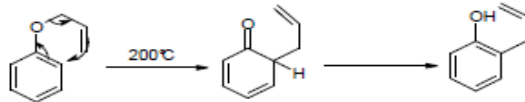
$$E = \frac{1 - E_{At}}{E_{At}} \Rightarrow E_{At} = \frac{1}{1 + E}$$

Exemples de réaction dont $E_{At}=1$

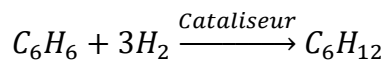
1/ Réaction d'addition électrophile :



2/ Réaction de réarrangement de Claisen :

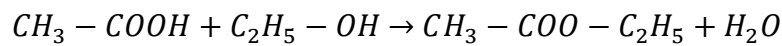


3/ Réaction catalytique (hydrogénation de benzène)



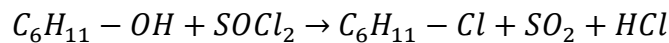
Exemples de réaction dont $E_{At}<1$

1/ Réaction d'estérification acide éthanoïque / éthanol



$$E_{At} = \frac{m_P}{m_A + m_B} = \frac{p \cdot M_P}{a \cdot M_A + b \cdot M_B} = \frac{88}{60 + 46} = 0.83$$

2/ Réaction de substitution



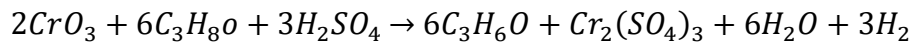
$$E_{At} = \frac{m_P}{m_A + m_B} = \frac{p \cdot M_P}{a \cdot M_A + b \cdot M_B} = \frac{120.5}{102 + 119} = 0.545$$

$$E = \frac{m_A + m_B - m_P}{m_P} = \frac{a \cdot M_A + b \cdot M_B - p \cdot M_P}{p \cdot M_P} = \frac{102 + 119 - 120.5}{120.5} = 0.83$$

$$E = \frac{m_D}{m_P} = \frac{m_{SO_2} + m_{HCl}}{m_P} = \frac{M_{SO_2} + M_{HCl}}{M_P} = \frac{64 + 36.5}{120.5} = 0.83$$

$$E = \frac{1 + E_{At}}{E_{At}} = \frac{1 - 0.545}{0.545} = 0.83$$

6/ Réaction à réactifs multiples (réaction d'oxydation chromique de propan-2-ol)



$$E_{At} = \frac{m_P}{m_A + m_B + m_C} = \frac{6 * M(C_3H_6O)}{2 * M(CrO_3) + 6 * M(C_3H_8O) + 3 * M(H_2SO_4)} = \frac{6 * 58}{2 * 100 + 6 * 60 + 3 * 98} = 0.4075$$

$$E = \frac{m_A + m_B + m_C - m_P}{m_P} = \frac{2 * M(CrO_3) + 6 * M(C_3H_8O) + 3 * M(H_2SO_4) - 6 * M(C_3H_6O)}{6 * M(C_3H_6O)}$$

$$E = \frac{2 * 100 + 6 * 60 + 3 * 98 - 6 * 58}{6 * 58} = 1.454$$

$$E = \frac{m_D}{m_P} = \frac{m_{(Cr_2(SO_4)_3)} + m_{(H_2O)} + m_{(H_2)}}{m_{(C_3H_6O)}} = \frac{1 * M_{(Cr_2(SO_4)_3)} + 6 * M_{(H_2O)} + 6 * M_{(H)}}{6 * M_{(C_3H_6O)}} = \frac{392 + 6 * 18 + 6}{6 * 58} = 1.454$$

$$E = \frac{1 - E_{At}}{E_{At}} = \frac{1 - 0.4075}{0.4075} = 1.454$$

Chapitre II : Catalyse, Biocatalyse & Technologies propres

II. 1. Définitions

Définition de la catalyse : La catalyse est une réaction chimique qui se réalise en présence d'un catalyseur qui peut être un élément ou un composé chimique. On distingue trois types de catalyses, la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse mixte homogène-hétérogène.

Catalyse homogène : Une catalyse homogène est une réaction où le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel. Le désavantage de la catalyse homogène d'un point de vue chimie verte est la nécessité des coûts supplémentaires pour la récupération du catalyseur qui se trouve mélangé dans les produits.

Catalyse hétérogène : Une catalyse hétérogène est une réaction où le catalyseur est non soluble dans le milieu réactionnel (il reste à l'état solide). L'avantage de la catalyse hétérogène est la récupération facile du catalyseur à la fin de la réaction.

Catalyse mixte : La catalyse mixte est une réaction qui contient des catalyseurs solubles et des catalyseurs non solubles dans le milieu réactionnel.

Définition d'un catalyseur : Un catalyseur est un élément ou un composé chimique qui accélère et oriente la réaction sans réagir avec les réactifs.

La biocatalyse : La biocatalyse, ou catalyse enzymatique, correspond à l'utilisation de composants biologiquement actifs qu'on appelle les enzymes comme catalyseurs dans les réactions catalytiques.

Définition d'une enzyme : Une enzyme est une protéine qui joue le rôle d'un catalyseur dans les réactions biochimiques, il existe plusieurs types et sont nommées selon leur action. Les principales catégories d'enzymes sont :

- 1- Les oxydoréductases :** les oxydases sont utilisées dans la formation des liaisons C-O comme l'oxydation des alcools, des cétones, des aldéhydes et des amines, par contre les réductases sont utilisées dans la formation des liaisons C-N comme la réduction des nitriles en amines.
- 2- Les transférases :** ce type d'enzymes sont utilisées dans le transfert des groupements fonctionnels d'une molécule à une autre.
- 3- Les hydrolases :** Les hydrolases, elles hydrolysent les différents types de liaisons (esters, amides, anhydrides, ...etc.) et les enzymes comme la lipase, la protéase et l'acylase sont utilisées pour la formation des liaisons carbone-carbone(C-C) et des liaisons carbone-hétéroatome (C-O, C-N, C-S,etc.).
- 4- Les lyases :** Sont des enzymes utilisées dans la formation ou l'élimination des doubles liaisons.

- 5- Les isomérase** : sont des enzymes utilisées dans le réarrangement des atomes à l'intérieur de la même molécule qui peut conduire à l'inversion de la stéréochimie du carbone chiral (de S vers R ou l'inverse), ou bien à l'inversion de l'isométrie géométrique Cis-Trans ou l'inverse dans le cas des alcènes.
- 6- Les ligases** : sont des enzymes utilisées dans la formation de nouvelles liaisons chimiques entre deux molécules pour former une molécule plus grosse.

Avantages de la catalyse

Les réactions catalytiques sont considérées comme des réactions qui répondent aux critères de la chimie verte, car elle permet de :

- a- Réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental.
- b- Diminuer les quantités de réactifs utilisés.
- c- Réduire les quantités de déchets par rapport aux réactions stœchiométriques.

Technologie propre

La technologie propre est axée sur l'élaboration et la mise en œuvre de produits et services novateurs qui visent à réduire les coûts, la consommation d'énergie et l'impact environnemental de la pollution et des déchets tout en améliorant la productivité et l'efficacité.

II. 2. Catalyse acide dans l'eau : acides de Bronsted, acides de Lewis,

Acides de Lewis hydro-compatibles et Acides de Lewis verts.

Définition de l'acide de Bronsted :

Un acide de Bronsted est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs protons (H^+).

Exemple : $AH \rightarrow A^- + H^+$

Une base de Bronsted est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs protons.

Exemple : $A^- + H^+ \rightarrow AH$

L'acide AH et la base A^- sont conjugués et forment un couple acido-basique AH/ A^- .

Chaque couple est défini par sa demi-équation.

Exemple:

Acide éthanoïque/ ion éthanoate: $CH_3CO_2H(aq) \leftrightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H^+$

Définition de l'acide de Lewis

Un acide de Lewis est une substance qui peut accepter un doublet non liant d'électrons d'une autre substance pour former une liaison.



Une base de Lewis est une substance qui peut mettre son doublet non liant d'électrons en contact avec une autre substance pour former une liaison.



Acides de Lewis hydro-compatibles

L'utilisation de l'eau comme solvant en chimie verte présente des avantages et des inconvénients :

1/ Avantages :

- 1- L'eau est un solvant non toxique, non inflammable, non explosif et très peu coûteux,
- 2- Le séchage préalable des solvants et des réactifs devient inutile,
- 3- L'utilisation de solutions aqueuses de substrats ou de substances hydratées est possible,
- 4- L'eau présente des propriétés physiques et chimiques uniques telles qu'une grande constante diélectrique et une haute densité d'énergie de cohésion par rapport à la plupart des solvants organiques.

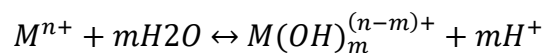
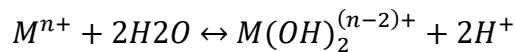
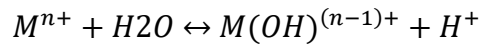
2/ Inconvénients :

- 1- L'eau est un solvant difficile à évaporer,
- 2- La plupart des substances organiques sont insolubles dans l'eau,
- 3- Certains substrats, réactifs ou catalyseurs peuvent être décomposés en présence d'eau,
- 4- À la fin de la réaction, l'eau doit être traitée pour éliminer toute trace de contaminant organique.

La plupart des acides de Lewis traditionnellement utilisés sont très sensibles à la présence d'eau et leur utilisation en synthèse organique est limitée à des réactions réalisées en milieu anhydre. D'un point de vue activité, les acides de Lewis se coordonnent avec un site base de Lewis d'un réactif, habituellement un atome d'azote ou d'oxygène, induisant la polarisation du réactif en déplaçant la densité électronique du réactif vers le catalyseur. C'est à ce niveau que réside un des problèmes majeurs de la catalyse par acide de Lewis en milieu aqueux. L'eau, elle aussi, possède un site base de Lewis et hydrate facilement la plupart des acides de Lewis, empêchant ainsi leur coordination avec le réactif organique.

Cependant, il est primordial de bien faire la différence entre la forme hydratée d'un acide de Lewis (toujours potentiellement active vis-à-vis d'un substrat) et sa forme hydrolysée (généralement inactive).

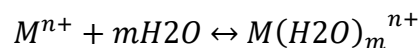
Réaction d'hydrolyse des ions métalliques :



La constante d'hydrolyse k_h :

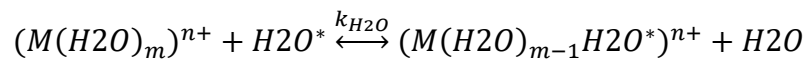
$$k_h = \frac{|M(OH)_m^{(n-m)+}| |H^+|^m}{|M^{n+}|} \rightarrow pk_h = -\text{Log}(k_h)$$

Réaction d'hydratation des ions métalliques :



Réaction d'échange des molécules d'eau autour de l'ion métallique M^+ :

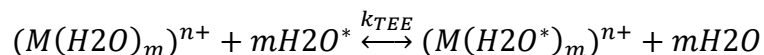
1- Réaction d'échange d'une molécule d'eau autour de l'ion M^+



Le temps de séjour moyen de la molécule d'eau autour de l'ion M^+ :

$$\tau = \frac{1}{k_{H_2O}} \text{ en seconde}$$

2- Réaction d'échange de toutes les molécules d'eau qui entourent l'ion M^+



Constante de taux d'échange de l'eau $= k_{TEE} = mk_{H_2O} [(M(H_2O)_m)^{n+}]$ en S^{-1}

Il est important de connaître la stabilité des acides de Lewis utilisés en conditions aqueuses vis-à-vis de leur hydrolyse possible.

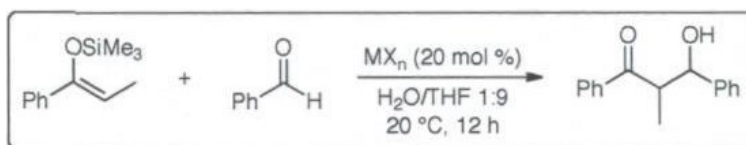
Sur la base d'observations et de mesures expérimentales, les principaux critères d'un bon acide de Lewis hydrocompatible sont :

- 1- Le sel métallique doit posséder un pK_h , intermédiaire $4 \leq pK_h \leq 10$.
 - Si la valeur de pK_h est trop faible ($pK_h < 4$), les cations sont facilement hydrolysés et des ions oxoniums sont générés.
 - Si la valeur de pK_h , est trop grande ($pK_h > 10$), l'acidité de Lewis est généralement trop faible pour une catalyse efficace.

Ensuite, la constante de taux d'échange de l'eau ("water exchange rate constant WERC") k_{TEE} , qui correspond à la mesure du taux d'échange des molécules d'eau d'hydratation autour du cation métallique, doit être la plus grande possible pour permettre un échange rapide entre les molécules d'eau d'hydratation et les sites basiques du réactif. Cette constante est étroitement reliée à la capacité du réactif à être activé par l'acide de Lewis et donc à réagir lors d'une réaction de catalyse organique.

Exemple :

Réaction de Mukaiyama de la synthèse d'un aldol :



Dans cette réaction de Mukaiyama de la synthèse d'un aldol à partir de benzaldéhyde et de l'éther d'énol silylé, les acides de Lewis actifs (rendement en aldol $> 50\%$) possèdent des valeurs de pK_h comprises entre 4.0 et 10.0 et des valeurs de k_{TEE} supérieures à $3.2 \times 10^6\text{ s}^{-1}$.

Cette corrélation entre activité catalytique et valeurs de pK_h et WERC a permis de mettre en évidence les métaux susceptibles de former des acides de Lewis hydro-compatibles efficaces. Les principaux métaux mis en avant par cette étude sont : Fe(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), ainsi que les métaux de terres rares, Sc(III), Y(III) et les lanthanides Ln(III).

Les constantes pK_h et k_{TEE} de ces acides de Lewis hydro-compatibles :

N°	Acide de Lewis	Symbole	pK_h	$10^{-8} k_{TEE}$
1	Fer	Fe ²⁺	9.5	3.2
2	Cuivre	Cu ²⁺	7.53	2
3	Zinc	Zn ²⁺	8.96	5
4	Cadmium	Cd ²⁺	10.08	1
5	Plomb	Pb ²⁺	7.71	75
6	Scandium	Sc ³⁺	4.3	0.48
7	Yttrium	Y ³⁺	7.7	0.13
8	Lanthane	La ³⁺	8.5	2.1
9	Cérium	Ce ³⁺	8.3	2.7
10	Praséodyme	Pr ³⁺	8.1	3.1
11	Néodyme	Nd ³⁺	8	3.9
12	Prométhium	Pm ^{x+}	-	-
13	Samarium	Sm ³⁺	7.9	5.9
14	Europium	Eu ³⁺	7.8	6.5
15	Gadolinium	Gd ³⁺	8	0.63
16	Terbium	Tb ³⁺	7.9	0.78
17	Dysprosium	Dy ³⁺	8	0.63
18	Holmium	Ho ³⁺	8	0.61
19	Erbium	Er ³⁺	7.9	1.4
20	Thulium	Tm ³⁺	7.7	0.064
21	Ytterbium	Yb ³⁺	7.7	0.8
22	Lutécium	Lu ³⁺	7.6	0.06

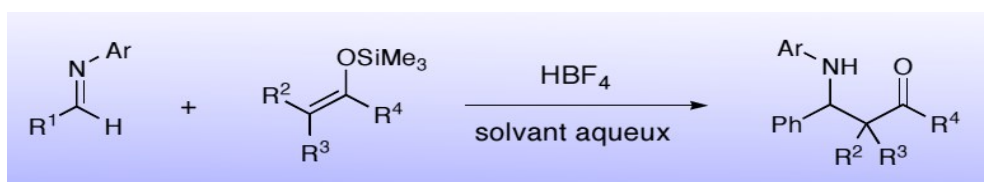
Acides de Lewis verts : à part les acides de Lewis à base du cuivre, du zinc, du cadmium et du plomb qui sont des métaux lourds et toxiques, les autres on peut les considérés comme des acides de Lewis verts. En plus de ces acides à base de métaux, il y a aussi des acides de Lewis organiques comme :

- Acide acétique (CH₃COOH),
- Acide citrique HOOC-CH₂-COHCOOH-CH₂-COOH,
- Acide malique HOOC-CHOH-CH₂-COOH,
- Acide tartrique HOOC-CHOH-CHOH-COOH.

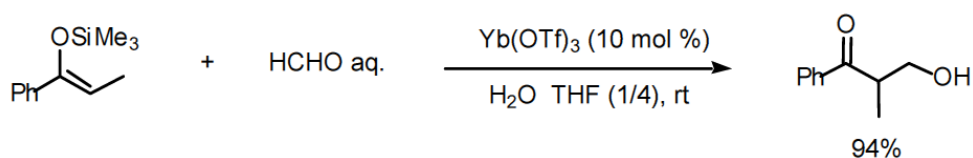
Acides de Bronsted verts : en plus des acides minéraux comme l'acide phosphorique (H₃PO₄) et l'acide hydrotetrafluoroborique (HBF₄), il existe des acides de Bronsted verts organiques comme :

- Acide acétique (CH₃COOH),
- Acide citrique HOOC-CH₂-COHCOOH-CH₂-COOH,
- Acide lactique (CH₃CHOHCOOH),
- Acides aminés (R-CHNH₂COOH).

Exemple de réaction avec l'acide de Bronsted dans l'eau :



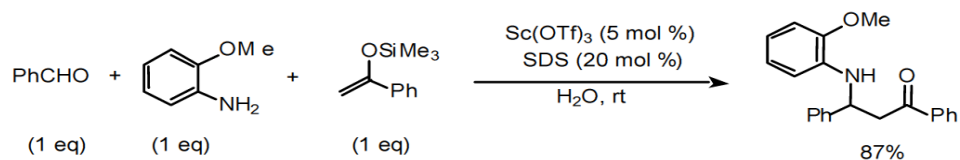
Exemple de réaction avec l'acide de Lewis dans l'eau :



Ether d'énol silylé + acétaldehyde

Aldol

Trifluorométhylsulfonate qu'on appelle aussi le triflate (OTF) est de formule chimique (CF₃SO₃⁻).

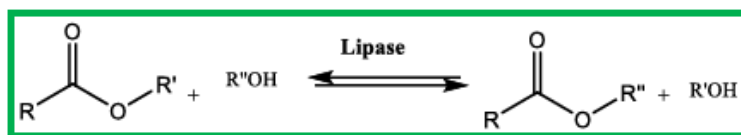


SDS: dodecylsulphate de sodium (Surfactant) CH₃(CH₂)₁₁-CH₂-O-SO₃Na

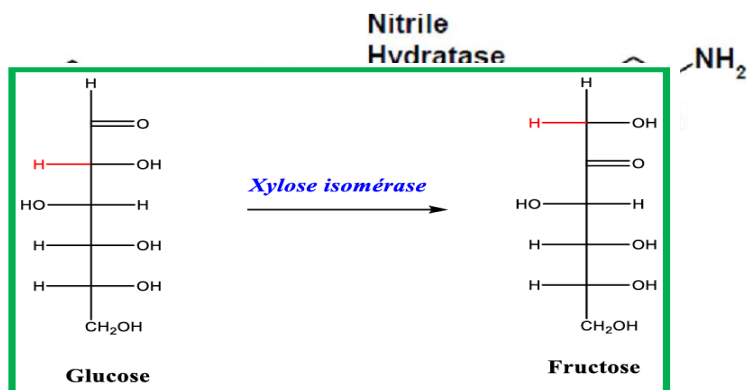
1. Triflate de scandium (Sc(OTf)₃)
2. Triflate d'yttrium (Y(OTf)₃)

II. 3. Exemples de biocatalyse en synthèse organique

1/ La réaction de trans-estérification :



2/ Réaction de synthèse de d'acrylamide de MITSUBISHI



3/ Réaction d'isomérisation du glucose en fructose

II. 4. Organocatalyse

L'organocatalyse consiste à utiliser des molécules organiques spécifiques comme catalyseurs. Les catalyseurs organiques sont utiles pour la synthèse asymétrique afin d'obtenir les formes énantiomorphe et/ou diastéréo-isomérique désirées, particulièrement importants dans la synthèse des médicaments. Les réactions utilisant des catalyseurs organiques se déroulent généralement via quatre mécanismes distincts selon que le catalyseur agit comme un acide de Lewis, une base de Lewis, un acide de Bronsted ou une base de Bronsted.

Les catalyseurs organiques s'avèrent intéressants dans le développement d'une chimie durable en raison de leur efficacité et de leur sélectivité. L'organocatalyse est en effet compatible avec un certain nombre des principes fondamentaux de la chimie verte, en permettant des synthèses moins dangereuses, en optimisant le rendement énergétique et en améliorant les économies d'atomes.

1- L'avantage de l'organocatalyse :

Les catalyseurs organiques sont :

1/ Moins chers

2/ Non toxiques

3/ Insensibles à l'air et à l'humidité

3/ Les réactions d'organocatalyse sont réalisées à des conditions normales de la pression et de la température (faible coût d'énergie)

2- Les inconvénients de l'organocatalyse :

Les catalyseurs organiques sont :


1/ Moins actifs que les enzymes

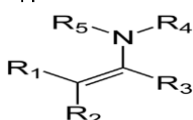
2/ Moins actifs que les catalyseurs organométalliques

Les catalyseurs organiques :

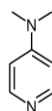
Parmi les catalyseurs organiques on trouve :

1- les ions iminium, $R_1R_2C=N^+R_3R_4$

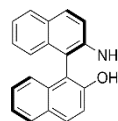
2- les pipéridines, 

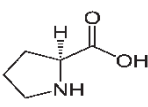
3- les énamines, 

4- la diméthylaminopyridine (DMAP),

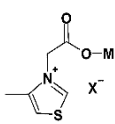


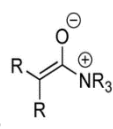
5- le 2-amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphtyle (NOBIN),

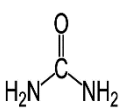


6- les prolines, 

7- les imidazolidinones, 

8- les sels de thiazolium, 

9- les énolates d'ammonium, 

10- les catalyseurs organiques à base d'urée. 

Les catalyseurs organiques sont utilisés dans des réactions les plus courantes, notamment Diels-Alder, les aminoalkylations de Mannich, les réactions d'addition de Michael, les aldolisations et d'autres.

Chapitre III : Molécules bioactives & extraction verte

III.1. Les molécules bioactives

1/ Définition : Les substances bioactives sont des molécules extraites des sources animales ou végétales, ayant des propriétés physico-chimiques bénéfiques pour la santé humaine, offrant un large champ d'application : pharmaceutiques, cosmétiques, additifs nutritionnels, compléments alimentaires...etc.

2/ Importance des molécules bioactives

Les molécules bioactives sont cruciales pour la médecine moderne. Elles offrent :

1. Des propriétés antioxydantes, qui aident à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs.
2. Des effets anti-inflammatoires, utiles dans la gestion de maladies chroniques comme l'arthrose.
3. Des activités antimicrobiennes, essentielles pour combattre les infections.

Grâce à leurs multiples propriétés, ces molécules sont souvent utilisées dans le développement de nouveaux médicaments et compléments alimentaires.

3/ Structure chimique des molécules bioactives

Les molécules bioactives présentent une variété de structures chimiques complexes. Elles peuvent typiquement inclure des groupes fonctionnels tels que des *hydroxyles (-OH)*, des *amines (-NH₂)*, et des *carboxyles (-COOH)*. Ces groupes influencent leurs propriétés biochimiques et leur activité. Il est important de comprendre que la disposition spatiale des atomes dans ces molécules joue un rôle significatif dans leur capacité à interagir avec des cibles biologiques. Cette propriété est souvent exprimée dans la notion de **stéréochimie**.

Exemples

- 1- Les polyphénols qui ont des effets antioxydants puissants
- 2- Les saponines qui sont des protecteurs de plantes contre les pathogènes et les herbivores
- 3- Les oméga-3 qui offrent des bienfaits cardiovasculaires

4/ Les polyphénols

4.1/ Définition des polyphénols

Les polyphénols sont des métabolites secondaires synthétisés dans les plantes. Ils possèdent un ou plusieurs cycles aromatiques avec un ou plusieurs groupes hydroxyles allant de molécules phénoliques simples jusqu'à des composés fortement polymérisés.

Les composés phénoliques sont des constituants largement répandus dans des aliments végétaux (fruits, légumes, céréales, olives, légumineuses, chocolat, ...etc.) et des boissons (thé, café, bière, vin, ...etc.).

4.2/ Classification des polyphénols

Les polyphénols constituent le groupe de produits naturels le plus distribué dans le règne végétal. Cette large distribution a conduit à différentes façons de classer ces composés en se basant sur l'origine, la fonction biologique ou la structure chimique.

En utilisant la classification selon la structure chimique, les polyphénols sont divisés en plusieurs classes selon le nombre d'anneaux phénoliques qu'ils contiennent et les éléments structuraux qui lient ces anneaux entre eux.

Les principaux groupes de polyphénols sont :

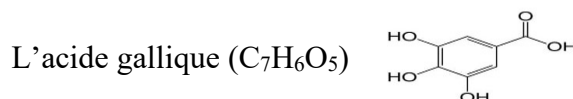
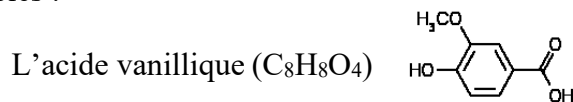
- 1- Les acides phénoliques,
- 2- Les flavonoïdes,
- 3- Les alcools phénoliques,
- 4- les stilbènes,
- 5- Les lignanes.

4.2.1/ Les acides phénoliques

Les acides phénoliques sont subdivisés, en deux principaux types :

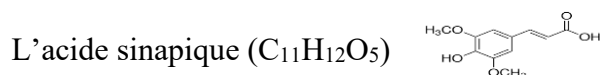
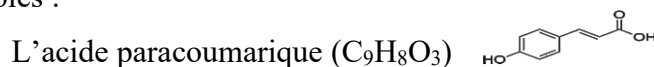
1/ Les dérivés de l'acide benzoïque

Exemples :



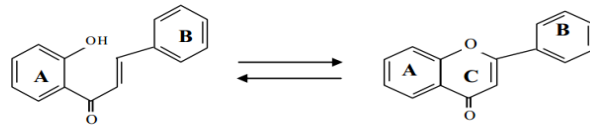
2/ Les dérivés d'acide cinnamique

Exemples :



4.2.2/ Les flavonoïdes

Les flavonoïdes représentent la classe la plus répandue des composés phénoliques dans le règne végétal. La structure de base d'un flavonoïde est formée de deux cycles aromatiques en C6 (A et B) reliés par une chaîne de 3C qui peut évoluer en un cycle hétérocycle (C).

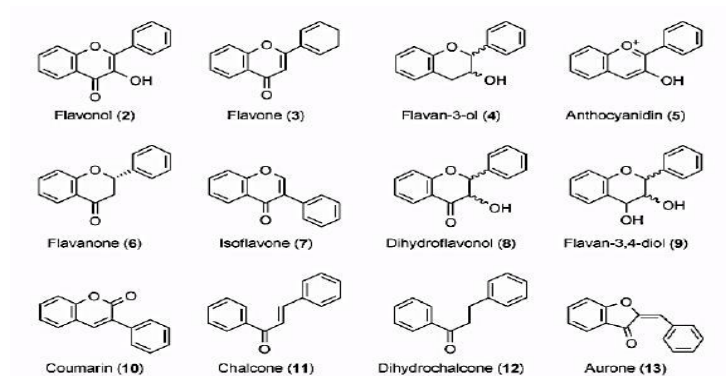


Structure de base d'un flavonoïde.

Les principaux sous-groupes des flavonoïdes sont :

- 1- les flavonols,
- 2- les flavones
- 3- les flavan-3-ols
- 4- les anthocyanes,
- 5- les flavanones
- 6- les isoflavones,

Il y a d'autres flavonoïdes qui se trouvent à faible concentrations dans les aliments tels que les dihydroflavonols, les flavane-3,4-diols, les coumarines, les chalcones, les dihydrochalcones, et les aurones.

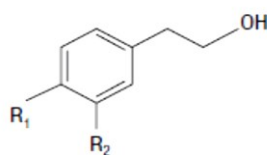


Structures chimiques des sous-groupes des flavonoïdes.

4.2.3/ Les alcools phénoliques

Les alcools phénoliques sont des composés qui possèdent au moins une fonction alcool et une fonction phénol. Le tyrosol (4-hydroxyphényléthanol) et l'hydroxytyrosol (3,4-dihydroxyphényléthanol) sont les principaux alcools phénoliques. Ils sont contenus principalement dans de l'huile d'olive extra vierge (40,2 et 3,8 mg/kg respectivement).

Phenolic alcohols

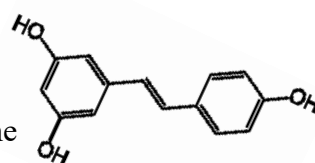


R₁=OH, R₂=H: Tyrosol
R₁=R₂=OH: Hydroxytyrosol

Structures chimiques des principaux alcools phénoliques

4.2.4/ Les stilbènes

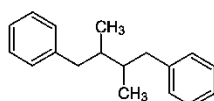
Les stilbènes sont formées de deux noyaux benzéniques liés par une molécule d'éthanol ou d'éthylène. Le représentant principal des stilbènes est le resvératrol (3,5,4'-trihydroxystilbène) qui se présente sous forme d'isomère Cis et Trans.



La structure chimique du resvératrol (3,5,4'-trihydroxystilbène

4.2.5/ Les lignanes

Les lignanes sont produits par dimérisation oxydante de deux unités de phénylpropane. Ils sont principalement présents dans la nature sous la forme libre, alors que leurs dérivés glycosides ne sont qu'une forme mineure. L'intérêt pour les lignanes augmente en raison des applications potentielles en chimiothérapie et divers autres effets pharmacologiques.



Structure chimique des lignanes.

4.3/ Les propriétés biologiques et thérapeutiques des polyphénols

Les polyphénols attirent de plus en plus l'attention en tant que agents potentiels pour la prévention et le traitement des maladies liées au stress oxydatif. Les polyphénols sont des antioxydants qui ont plusieurs propriétés biologiques : anti-diabétique, anticancéreuse, anti-inflammatoire, cardioprotectrice, antiasthmatique, antiseptique, hépato-protecteur, antifongique, antibactériennes, antivirales ...etc.

5/ Les saponines

5.1/ Définition

Les saponines appelées aussi saponosides sont une classe spécifique de métabolites secondaires, produits naturels abondamment retrouvés dans le règne végétal. Leur nom provient du latin « sapo » signifiant « savon » en raison de leurs propriétés à former des solutions moussantes en présence d'eau. Les saponines agissent comme une barrière chimique contre les agents pathogènes et les herbivores.

Les saponines se trouvent dans les tissus végétaux qui sont les plus vulnérables aux attaques fongiques, bactériennes et des insectes. Structuralement parlant, les saponines sont constituées d'un squelette stéroïdique ou triterpénique porteur d'une (monodesmoside) ou de plusieurs (bidesmoside, tridesmoside) sections sucres. La nature des sections osidiques retrouvées à l'intérieur des saponines est très variée. Les monosaccharides les plus courants sont le D-glucose, le D-galactose, le L-rhamnose, le L-arabinose, le D-xylose, le D-fucose, l'acide D-glucuronique et l'acide D-galacturonique (Deore et al., 2009).

5.2/ Classification des saponines

Selon la nature de l'aglycone, les saponines sont classées en deux groupes :

➤ Saponines stéroïdes (ou stéroïdiques): Elles possèdent un squelette de spirostane (figure ci-dessous A) avec 27 atomes de carbone qui comporte habituellement six cycles. Dans certains cas, le groupe hydroxyle en position 26 est engagé dans une liaison glycosidique pour donner un squelette de furostane (figure ci-dessous B).

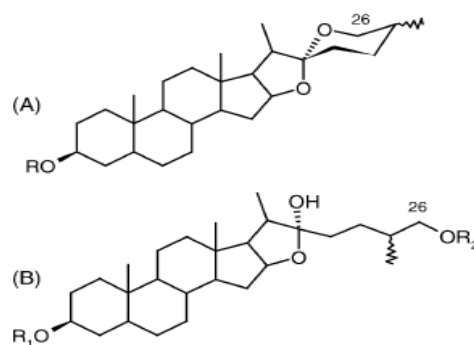


Figure: Squelettes de spirostane stéroïdien (A), furostane stéroïdien (B)

➤ Saponines triterpènes : les saponines triterpènes sont constituées d'un aglycone triterpénoïde (figure ci-dessous) formé d'un squelette de 30 atomes de carbone.

Elles sont des dérivés du noyau α ou β -amyrine.

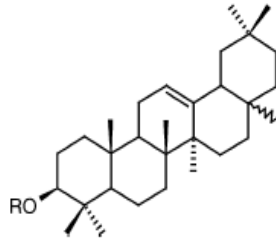


Figure: Squelette de saponine triterpénoïde

6/ Les omégas 3 ($\omega 3$)

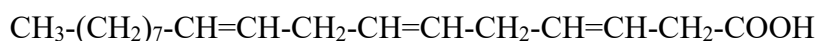
6.1/ Définition

Les omégas 3 sont des acides gras polyinsaturés dont l'acide ayant la chaîne d'atomes de carbone la plus courte est l'acide alpha-linolénique (ALA, C18 : 3(9,12,15)) qui contient 18 atomes de carbone et 3 doubles liaisons. Les autres éléments, élaborés à partir de l'ALA, sont constitués de chaînes carbonées plus longues et plus insaturées, principalement présents dans le monde animal, les principaux étant l'acide eicosapentaénoïque, dit timnodonique, (EPA, C20 : 5(3,6,9,12,15)) et l'acide docosahexaénoïque, dit cervonique, (DHA, C22 : 6(3,6,9,12,15,18)).

Les omégas 3 ont un rôle important dans la prévention des maladies cardiovasculaires : infarctus du myocarde, accident vasculaire cérébral. Ils diminuent le taux de mauvais cholestérol, le LDL, et augmentent le taux du bon cholestérol, le HDL : cet effet empêche la formation de la plaque d'athérome.

6.2/ Structures des omégas 3

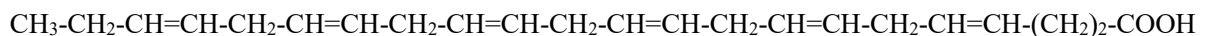
1/ Structure d'ALA



2/ Structure d'EPA



3/ Structure de DHA



III.2. Les techniques d'extraction des molécules bioactives

Les techniques d'extraction des molécules bioactives peuvent être classées en deux catégories :

- 1- Les techniques conventionnelles qui sont basées sur la solubilité d'un soluté dans un solvant. Ces techniques utilisent souvent une grande quantité de solvant pour extraire le soluté désiré. Les techniques conventionnelles se résument en extraction par macération, soxhlet, reflux ou la combinaison de ces techniques.
- 2- Les techniques vertes « greens technologies » qui donnent plus d'efficacité, moins de temps et utilisent des matières premières renouvelables, par conséquent moins de pollution.

Les techniques vertes se résument essentiellement en :

- 1- Extraction assistée par ultrasons (UAE),
- 2- Extraction assistée par micro-ondes (MAE),
- 3- Extraction accélérée par solvant (ASE)
- 4- Extraction par fluide supercritique (SFE)

III.2.1. Les techniques conventionnelles d'extraction des molécules bioactives

III.2.1.1. Macération

La macération est une extraction solide-liquide dans lequel le composé bioactif (soluté) à l'intérieur de la matière végétale est extrait par un solvant spécifique pendant une période de temps bien déterminée. L'efficacité du processus de macération est déterminée par deux facteurs principaux la solubilité et la diffusion. La macération est le choix le plus fréquent des chercheurs vu la simplicité de la mise d'un système d'extraction par macération. L'inconvénient de la macération est la longue durée d'extraction réduite toutefois par agitation.

III.2.1.2. Extraction par reflux et par soxhlet

L'extraction par reflux ainsi que par Soxhlet est basée sur un procédé de distillation qui est largement utilisé dans les laboratoires et les industries alimentaires et non alimentaires. Le procédé consiste à chauffer une solution à ébullition puis à renvoyer les vapeurs condensées dans le ballon d'origine. L'extraction par Soxhlet diffère de l'extraction par reflux par le placement de la matière végétale dans une cartouche et non pas dans le ballon (figure ci-dessous).

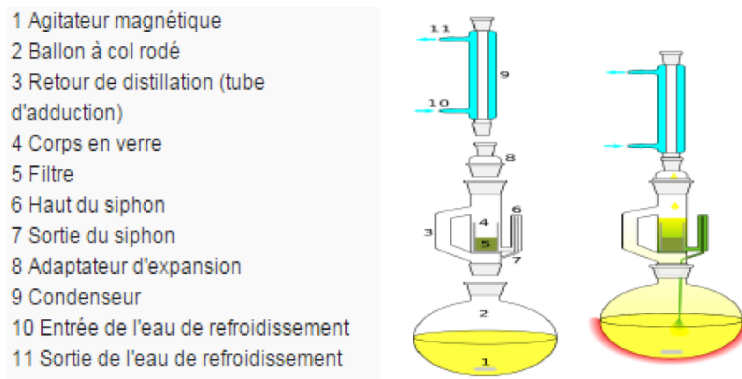


Figure : Représentation schématique d'un extracteur Soxhlet

III.2.1.3. Extraction par méthodes d'extraction conventionnelles successives

Cette technique consiste à utiliser deux méthodes d'extraction conventionnelles successivement (macération plus reflux) dans le but d'obtenir des molécules bioactives hautement purifiées.

III.2.2. Les techniques vertes d'extraction des molécules bioactives

III.2.2.1. Extraction assistée par ultrasons (UAE)

L'extraction assistée par ultrasons consiste à traiter sous ultrasons un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant. Le phénomène des ultrasons consiste à créer des bulles de cavitation dans le solvant permettant de dénaturer la paroi de la cellule végétale. Les ultrasons permettent d'accélérer l'extraction et de réduire le ratio solvant/soluté ce qui conduit à un meilleur rendement d'extraction des composés bioactifs.

Deux types d'équipements à ultrasons sont couramment utilisés dans les laboratoires. Le premier est le bain à ultrasons qui est couramment utilisé pour la dispersion de solides dans un solvant ou pour le dégazage des solutions. Le second équipement, une sonde à ultrasons, est beaucoup plus puissant en raison d'une intensité ultrasonore délivrée sur une petite surface (pointe de la sonde) par rapport au bain à ultrasons.

III.2.2.2. Extraction assistée par micro-ondes (MAE)

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques non ionisantes avec une gamme de fréquences de 0,3 à 300 GHz. Les micro-ondes sont capables de pénétrer dans les biomatériaux et de générer de la chaleur en interagissant avec les molécules polaires comme l'eau. L'interaction entre les micro-ondes et les molécules polaires conduit à un surchauffage interne et une perturbation de la structure cellulaire facilitant la diffusion du composé bioactif à partir de la matrice végétale.

III.2.2.3. Extraction accélérée par solvant (ASE)

L'extraction accélérée par solvant (ou PLE : extraction par liquide pressurisé) est une technique d'extraction moderne utilisée pour l'extraction des molécules bioactives en utilisant des solvants à haute température et haute pression, mais sans atteindre le point critique. L'extraction accélérée par solvant se caractérise par un temps d'extraction court (15-25 minutes) et un volume réduit de solvant utilisé (15-45 ml).

III.2.2.4. Extraction par fluide supercritique (EFS)

L'extraction par fluide supercritique est une technique d'extraction verte utilisée pour l'extraction d'une grande variété de molécules bioactives. L'extraction par fluide supercritique présentant les avantages d'être rapide, sélective et économise les solvants. L'état supercritique se produit lorsque la température et la pression du fluide sont élevées au-dessus de son point critique. Le dioxyde de carbone est le solvant le plus utilisé dans l'extraction par fluide supercritique.

III.3. Sélection du solvant de l'étude selon les principes de la chimie verte

Les solvants utilisés dans l'industrie chimique et pharmaceutique sont couramment des solvants pétrochimiques non renouvelables, inflammables et nocifs pour l'environnement. Pour se conformer aux principes de la chimie verte, les industriels et les chercheurs sont de plus en plus orientés vers les solvants renouvelables, biodégradables et non toxiques issus de produits naturels. Le solvant vert le plus utilisé en industrie chimique et pharmaceutique est l'éthanol vu sa disponibilité, son prix, sa non-toxicité et sa nature biodégradable.