

## **Chapitre IV : Solvants et alternatives durables**

### **IV.1 Problématique environnementale des solvants organiques classiques**

Les solvants organiques classiques, dérivés du pétrole, sont des composés liquides volatils utilisés pour dissoudre ou diluer d'autres substances. Leur forte volatilité, leur toxicité et leur contribution à la pollution atmosphérique posent des risques majeurs pour l'environnement et la santé humaine.

**IV.1.1 Définition :** Les solvants organiques classiques sont des liquides capables de dissoudre, diluer ou extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement.

Ils sont généralement classés en :

- **Hydrocarbures aromatiques :** Benzène, toluène, xylène.
- **Hydrocarbures aliphatiques :** Hexane, heptane, pentane.
- **Alcools :** Méthanol, éthanol, isopropanol.
- **Cétones :** Acétone.
- **Esters :** Acétate d'éthyle.
- **Éthers :** Éther éthylique.

**IV.1.2 Rôle et utilisation :** Le rôle des solvants organiques est souvent intermédiaire, sont utilisés dans :

- **La synthèse organique :** comme milieu réactionnel ;
- **L'extraction :** comme solvant d'extraction en chimie, en pharmacie et en agroalimentaire ;
- **La formulation :** comme diluant dans les peintures, les vernis, les encres et les adhésifs ;
- **Le dégraissage et le nettoyage :** comme solvant de dégraissage et de nettoyage dans l'industrie mécanique.

### **IV.1.3 Impact environnemental**

- **Pollution atmosphérique :** La plupart sont des Composés Organiques Volatils (COV), contribuant à la formation d'ozone troposphérique (smog).
- **Pollution des eaux et sols :** Rejets industriels ou accidents entraînant une persistance dans l'environnement.
- **Risque d'incendie et explosion :** Très inflammables.

#### IV.1.4 Impact sanitaire :

Les composés organiques volatils (COV) sont reconnus comme des polluants atmosphériques les plus importants, l'étendue et la nature de leurs effets sur la santé dépendent de nombreux facteurs, notamment du niveau et de la durée de l'exposition, le spectacle affecte directement la santé humaine et indirectement l'environnement.

- **Intoxication aiguë** : Maux de tête, vertiges, nausées, irritation, voire perte de connaissance par inhalation.
- **Intoxication chronique** : Atteintes irréversibles des organes cibles (cerveau, foie, reins).
- **Toxicité spécifique** : Certains sont cancérigènes (benzène, trichloroéthylène), mutagènes ou reprotoxiques.

#### IV.2 Règlementation REACH et substitution de solvants

Le règlement REACH (*registration, evaluation, and authorization of chemicals*) est régi par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) (*European Chemicals Agency*). Ce règlement entré en vigueur le 01/06/2007 vise à protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques liés aux substances chimiques. Il comprend un processus en quatre phases :

- 1- l'enregistrement, pendant lequel les entreprises ont l'obligation de recueillir des informations sur les propriétés et les utilisations des substances qu'elles produisent ou importent à raison de plus d'une tonne par an, et procéder à une évaluation des risques potentiels présentés par la substance ;
- 2- l'évaluation, où l'ECHA et les Etats membres évaluent les informations enregistrées par les entreprises dans la banque de données et identifient à partir de ces informations si une substance chimique présente un risque pour la santé humaine et l'environnement ;
- 3- l'autorisation, résultant d'une vérification que les risques générés par les substances extrêmement préoccupantes sont maîtrisables et que ces substances sont progressivement remplacées par des solutions de remplacement appropriées, « tout en assurant le bon fonctionnement du marché intérieur » ;
- 4- la restriction, qui limite ou interdit la fabrication, la mise sur le marché ou l'utilisation d'une substance. Les substances dites « extrêmement préoccupantes » font l'objet d'une liste de substances candidates à l'autorisation, réactualisée en continu et disponible sur le site de l'ECHA (<https://echa.europa.eu/fr/candidate-list-table>). La dernière phase du processus vise à déterminer parmi ces substances celles qui seront inscrites sur la liste des substances soumises à autorisation. Ces substances ne pourront

être mises sur le marché ou utilisées dans les entreprises qu'après autorisation spécifique de l'ECHA.

D'autres réglementations, plus spécifiques, sont mis en œuvre et ont permis de réduire efficacement l'usage de certaines familles de composés toxiques et la recherche de voies alternatives. Parmi ces réglementations figure la réglementation sur les composés organiques volatils.

### **IV.3 Solvants alternatifs ou solvant verts**

Le terme « solvant alternatif » a été préféré au terme « solvant vert » car il n'existe aujourd'hui aucune définition claire sur ce qu'est un solvant vert. L'adjectif « vert » sous-entend une référence aux 12 principes de la chimie verte. En effet, dans le cas où le solvant remplit un ou plusieurs de ces principes (synthèse avec économie d'atomes, issu de matières premières renouvelables...), il pourrait être considéré comme « solvant vert ». D'autres définitions peuvent aussi se référer au terme « solvant vert » : dans le cas où le solvant n'est pas toxique, s'il est biodégradable, s'il est agrosourcé. Il est souvent difficile de définir un solvant comme étant « vert » dans l'absolu ; il s'agit plutôt de considérer un solvant dans une application et un contexte donné (utilisation des analyses de cycle de vie par exemple). Le terme solvant alternatif a ainsi été préféré. Plusieurs familles de solvants sont d'ores et déjà qualifiées de « solvants verts » : les solvants agrosourcés, les liquides ioniques, les fluides supercritiques, les polymères liquides.

#### **IV.3.1 Critères de sélection d'un solvant vert**

Il existe plusieurs systèmes de classement des solvants verts développés surtout dans l'industrie chimique et en particulier dans l'industrie pharmaceutique.

Parmi ces classements celui de Gu et Jérôme (2013) qui ont proposé douze critères pour qu'un solvant soit considéré comme vert :

**1/ Disponibilité** : un solvant vert doit être disponible à grande échelle et la capacité de production ne devrait pas fluctuer de façon importante afin d'assurer une disponibilité constante du solvant sur le marché.

**2/ Prix** : le prix d'un solvant vert doit être non seulement compétitif, mais il ne devrait pas fluctuer grandement au cours du temps afin d'assurer la durabilité du processus chimique.

**3/ Recyclabilité** : dans tous les processus chimiques, un solvant vert doit être entièrement recyclé, en utilisant bien sûr des procédures écoefficaces.

**4/ Pureté** : les solvants de qualité technique sont préférés pour éviter les processus de purification énergivores nécessaires pour obtenir des solvants très purs.

**5/ Synthèse** : les solvants verts doivent être préparés à l'aide de procédés écoénergétiques et les réactions de synthèse devraient respecter le principe d'économie d'atomes.

**6/ Toxicité** : la toxicité des solvants verts doit être négligeable afin de réduire tous les risques lorsqu'ils sont manipulés par des humains ou libérés dans la nature (p. ex. : pour les soins personnels, l'entretien ménager, la peinture).

**7/ Biodégradabilité** : les solvants verts devraient être biodégradables et ne devraient pas former de produits de dégradation toxiques.

**8/ Performance** : un solvant vert devrait avoir des performances similaires et même supérieures (viscosité, polarité, densité, etc.) à celles des solvants actuellement employés.

**9/ Stabilité** : pour une utilisation dans un processus chimique, un solvant vert doit être thermiquement et (électro)chimiquement stable.

**10/ Inflammabilité** : pour des raisons de sécurité lors de la manipulation, un solvant vert devrait être ininflammable.

**11/ Stockage** : un solvant vert devrait être facile à stocker et devrait satisfaire les exigences de toutes les législations relatives au transport sécuritaire par la route, le train, en bateau ou en avion.

**12/ Renouvelabilité** : l'utilisation de matières premières renouvelables pour la production de solvants verts devrait être favorisée en rapport avec l'empreinte carbone.

### IV.3.2 Solvants biosourcés

**1/ Définition** : Les **solvants biosourcés** sont des solvants obtenus à partir de **ressources renouvelables** (biomasse végétale, sucres, huiles, lignine, etc.) plutôt que de ressources fossiles (pétrole).

#### 2/ Principales familles de solvants biosourcés

##### 2.1 Alcools biosourcés

- Exemples : bioéthanol, biobutanol
- Obtenus par fermentation des sucres (maïs, betterave)

Applications :

- solvants réactionnels
- carburants (bioéthanol)
- extraction de composés naturels

##### 2.2 Esters biosourcés

- Exemples : acétate d'éthyle, lactate d'éthyle
- Produits à partir d'acides organiques et d'alcools issus de la biomasse

Propriétés :

- faible toxicité
- biodégradables

Applications :

- encres, peintures
- solvants pharmaceutiques

### **2.3 Solvants dérivés des sucres**

**Exemples :**

- glycérol (coproduit du biodiesel)
- sorbitol

Applications :

- cosmétique
- pharmacie
- synthèse organique

### **2.4 Solvants issus des terpènes**

- Exemple : limonène (issu des agrumes)

Propriétés :

- hydrophobe
- odeur agréable

Applications :

- nettoyage industriel
- remplacement des solvants pétroliers

## **4. Applications principales**

### **4.1 Industrie chimique**

- solvants de réaction
- milieux catalytiques
- synthèse organique durable

### **4.2 Industrie pharmaceutique**

- extraction de principes actifs
- purification
- formulation

### **4.3 Cosmétique et agroalimentaire**

- extraction d'arômes (ex : limonène)
- solvants pour formulations naturelles

#### 4.4 Matériaux et polymères

- production de bioplastiques
- traitement de biomasse

#### 4.5 Énergie et environnement

- biocarburants
- recyclage et dépollution

### IV.3.3 Les liquides ioniques

**1/ Définition :** Les liquides ioniques (LIs) sont des sels constitués uniquement d'ions (cation + anion) qui sont généralement liquides à température ambiante (température de fusion souvent  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

#### 2/ Historique :

- 1914 : premier liquide ionique rapporté (nitrate d'éthylammonium ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^+\text{NO}_3^-$ ))
- Années 1970–1980 : développement des LIs à base de chloroaluminates ( $\text{AlCl}_4^-$ )
- Années 1990 : apparition des LIs stables à l'air et à l'eau
- Depuis 2000 : explosion des recherches (chimie, matériaux, énergie)

#### 3/ Structure et types

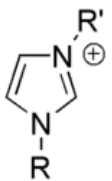
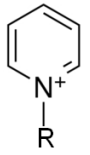
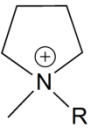
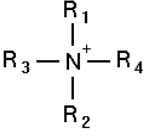
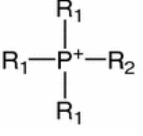
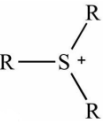
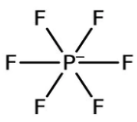
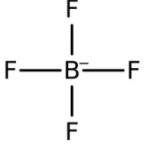
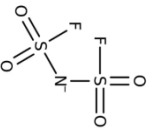
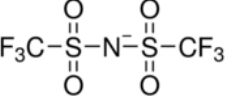
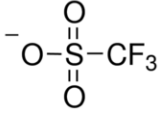
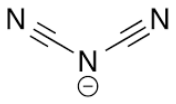
##### 3.1 Cations courants

- imidazolium
- pyridinium
- Pyrrolidinium
- ammonium
- phosphonium
- Sulphonium

##### 3.2 Anions courants

- Halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )
- $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$
- $\text{NTf}_2^-$  (Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide)
- $\text{FSI}^-$  (Bis(fluorosulfonyl)imide)
- $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (Trifluorométhylsulfonat)
- $\text{C}_2\text{N}_3^-$  (Dicyanamide)

## Cations et Anions les plus utilisés pour former des LIs

Cations					
Imidazolium 	Pyridinium 	Pyrrolidinium 	Ammonium 	Phosphonium 	Sulphonium 
Anions					
Hexafluorophosphate $PF_6^-$ 	Tétrafluoroborate $BF_4^-$ 	Bis(fluorosulfonyl)imide $FSI^-$ 	Halogénures $Cl^-, Br^-, I^-$		
Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $NTf_2^-$ 	Trifluorométhylsulfonat $CF_3SO_3^-$ 	Dicyanamide $C_2N_3^-$ 			

### 4/ Synthèse des liquides ioniques

#### 4.1 Étape 1 : formation du cation (quaternisation)

Réaction typique : Amine + halogénure d'alkyle → sel d'ammonium

Exemple : 1-méthylimidazole + chlorobutane → chlorure d'imidazolium

#### 4.2 Étape 2 : échange d'anion (métathèse)

Remplacement de l'anion halogénure par un anion souhaité

Exemple :  $[C_4mim][Cl] + AgBF_4 \rightarrow [C_4mim][BF_4] + AgCl \downarrow$

### 5/ Nomenclature

Les liquides ioniques sont nommés selon : [cation][anion]

Exemple :  $[C_4mim][PF_6]$

- $C_4mim$  = 1-butyl-3-méthylimidazolium
- $PF_6^-$  = hexafluorophosphate

Nom : hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

#### Abréviations courantes

- mim : méthylimidazolium
- bmim : butylméthylimidazolium
- emim : éthylméthylimidazolium

## 6/ Propriétés principales

- faible volatilité
- non inflammables
- forte polarité
- stable thermiquement
- solubilité modulable

## 7/ Applications

### 7.1/ Chimie organique

- solvants de réaction
- catalyse homogène et hétérogène
- synthèse sélective

### 7.2/ Extraction et séparation

- extraction de métaux
- séparation de biomolécules
- traitement de la biomasse

### 7.3/ Électrochimie et énergie

- électrolytes pour batteries
- supercondensateurs
- piles à combustible

### 7.4/ Matériaux

- synthèse de nanoparticules
- polymérisation
- matériaux fonctionnels

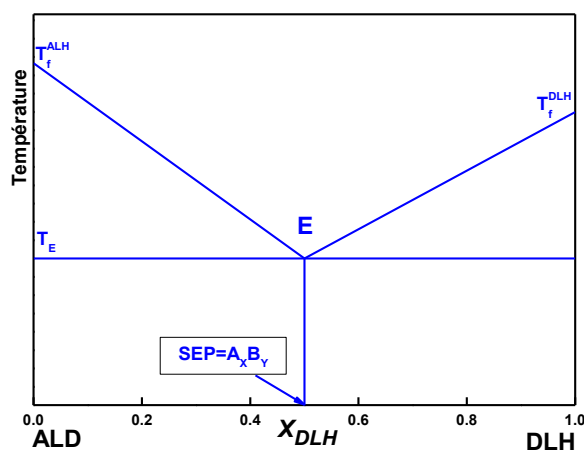
### 7.5 Environnement

- capture du CO<sub>2</sub>
- solvants alternatifs aux COV

## IV.3.4 Les solvants à eutectique profond (DESs) :

**1/ Définition :** Les solvants eutectiques profonds (DES) sont des mélanges de deux (ou plusieurs) composés solides qui, lorsqu'ils sont combinés dans un certain ratio, forment un liquide à température ambiante.

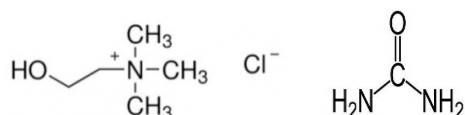
- Ce phénomène repose sur la formation d'un **point eutectique**, avec une forte baisse de la température de fusion.



**Figure 1:** Diagramme d'ELS d'un mélange binaire à eutectique (formation d'un SEP)

## 2/ Historique

- **2003** : découverte des DESs par Andrew Abbott et son équipe
- Premiers systèmes : **chlorure de choline + urée**



- Objectif initial : trouver des alternatives aux liquides ioniques

Depuis :

- fort développement en extraction, électrochimie et biomasse
- émergence des **NADES (Natural Deep Eutectic Solvents)**

## 3/ Composition et types

### 3.1 Constituants

Un DES est généralement formé de :

- **HBA (Hydrogen Bond Acceptor)** : accepteur de liaison hydrogène  
Exemple : chlorure de choline
- **HBD (Hydrogen Bond Donor)** : donneur de liaison hydrogène  
Exemple : urée, acides, alcools
- Interaction clé : réseau de **liaisons hydrogène** qui stabilise le liquide

### 3.2 Types de DES

- **Type I** : sel quaternaire + métal halogéné
- **Type II** : sel + métal hydraté
- **Type III (le plus courant)** : HBA + HBD organique  
Exemple : choline chloride + urée
- **Type IV** : sel métallique + HBD

## 4/ Synthèse ou préparation des DESs :

### 4.1 Méthode classique

- Mélange des composants
  - Chauffage modéré (50–100 °C)
  - Agitation jusqu'à obtention d'un liquide homogène
- Aucune réaction chimique → **procédé physique simple**

### 4.2 Autres méthodes

- broyage mécanique (mécanochimie)
- micro-ondes
- ultrasons

Avantage : **pas de solvant, pas de sous-produits**

## 5/ Nomenclature

Il n'existe pas encore de nomenclature universelle stricte, mais on utilise généralement :

- **HBA : HBD (ratio molaire)**

**Exemple :** [ChCl : Urée] (1:2)

## 6/ NADES (Natural DES)

- composés naturels (sucres, acides organiques, acides aminés)
- ex : glucose + acide citrique + eau

Sont utilisés en extraction naturelle.

## 7/ Propriétés principales

- faible volatilité
- non inflammables
- biodégradables (souvent)
- forte viscosité
- conductivité modérée
- grande capacité de solubilisation

## 7/ Applications

### 7.1 Extraction de biomolécules

- polyphénols
- alcaloïdes
- huiles essentielles

### 7.2 Traitement de la biomasse

- dissolution de la lignine
- fractionnement de la biomasse lignocellulosique

### 7.3 Électrochimie

- électrolytes
- dépôt de métaux

### 7.4 Catalyse et synthèse organique

- solvants réactionnels
- milieux catalytiques

### 7.5 Pharmacie et cosmétique

- formulation
- amélioration de la solubilité des principes actifs

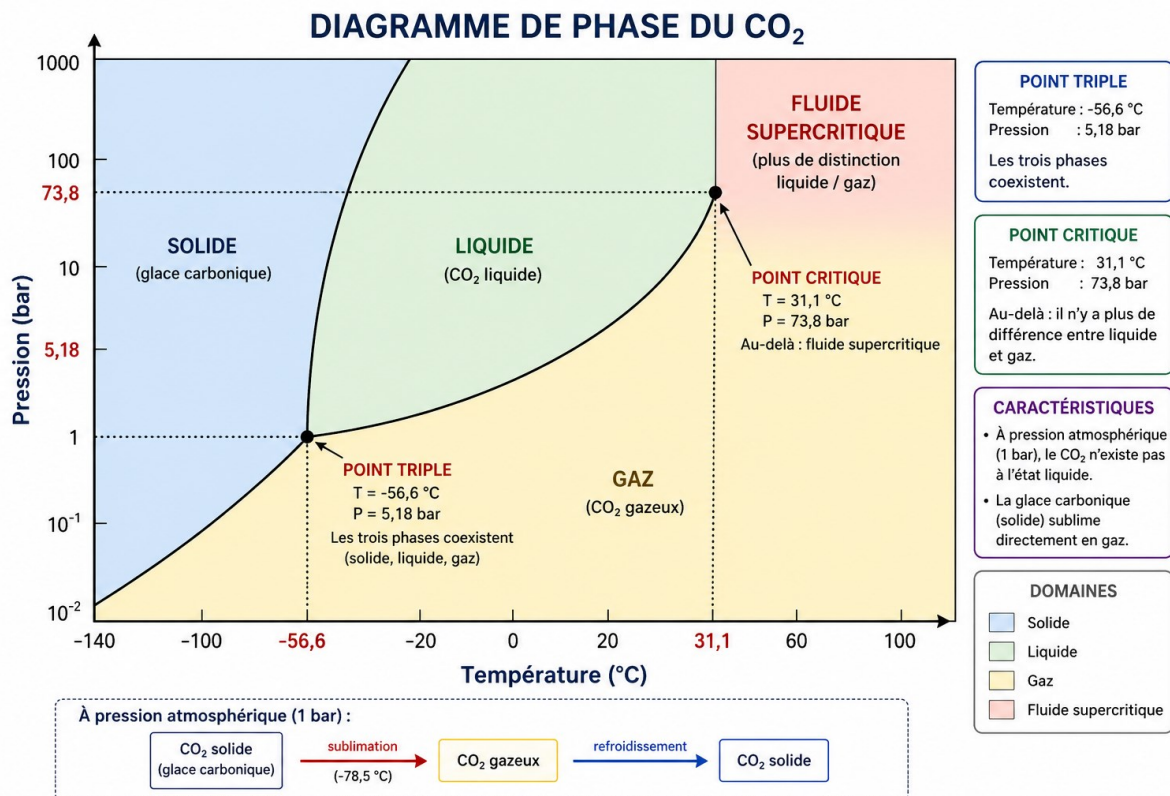
### 7.6 Environnement

- extraction de polluants
- recyclage des métaux

## IV.3.5 CO<sub>2</sub> supercritique

1/ **Définition** : Le **CO<sub>2</sub> supercritique** est le dioxyde de carbone dans sa phase super critique (au-delà de son point critique).

2/ **Diagramme de phases du CO<sub>2</sub>** :



## **Formation**

Le CO<sub>2</sub> devient supercritique lorsque :

- Température critique : **31,1 °C**
- Pression critique : **73,8 bar**

Ces conditions sont relativement **modérées**, ce qui facilite son utilisation industrielle.

## **3/ Propriétés**

- faible viscosité
- forte diffusivité
- densité ajustable (via P et T)
- non toxique et non inflammable
- facilement éliminable (détente → gaz)

Solvant **propre et sélectif**

## **4/ Applications**

### **1- Extraction (application majeure)**

**Exemples :**

- décaféinassions du café
- extraction d'huiles essentielles
- extraction de composés naturels

**Avantage :**

- pas de résidus toxiques
- sélectivité élevée

### **2- Industrie pharmaceutique**

- purification de molécules
- cristallisation contrôlée
- formulation de médicaments

### **3- Chimie et catalyse**

- milieu réactionnel
- remplacement des solvants organiques
- réactions propres et sélectives

### **4- Matériaux**

- synthèse de nanoparticules
- polymérisation
- séchage de gels (aérogels)

## 5- Environnement

- nettoyage industriel
- extraction de polluants
- alternative aux solvants organiques volatils

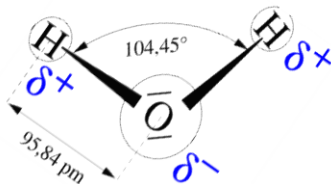
## 5/ Avantages

- respectueux de l'environnement
- recyclable
- abondant et peu coûteux
- conditions critiques modérées
- pas de résidus après traitement

## IV.3.6 Eau comme solvant universel (structure, hydrophobicité, hydrophilie, exemples de synthèses efficaces dans l'eau)

### 1/ Structure

- Formule :  $H_2O$
- Géométrie : **coudée** ( $\sim 104,5^\circ$ )



- Hybridation :  $sp^3$  (de l'oxygène)
- Molécule **polaire** (moment dipolaire = 1.85 Debye)

### +/ Réseau de liaisons hydrogène

- Chaque molécule peut former **jusqu'à 4 liaisons hydrogène**
- Structure dynamique : réseau en constante réorganisation

### Conséquences :

- Température d'ébullition élevée
- Forte capacité calorifique
- Tension superficielle élevée

## 2. Hydrophilie vs hydrophobicité

### 1- Hydrophilie (affinité avec l'eau)

Substances qui interagissent favorablement avec l'eau :

- Composés ioniques (NaCl, KNO<sub>3</sub>)
- Molécules polaires (alcools, acides, sucres)

Interactions :

- Liaisons hydrogène
- Interactions ion-dipôle

### 2- Hydrophobicité (effet hydrophobe)

Substances non polaires :

- Hydrocarbures (hexane, benzène)
- Lipides

Problème :

- Impossible de former des interactions fortes avec l'eau

Conséquence :

- Agrégation des molécules hydrophobes

## 3. L'eau comme solvant réactionnel

### 1- Avantages majeurs

- Non toxique, abondante, bon marché
- Compatible avec la chimie verte
- Stabilise états de transition polaires

### 2- Accélération des réactions

Certaines réactions sont **plus rapides dans l'eau**, même si les réactifs sont peu solubles !

Causes possibles :

- Organisation interfaciale
- Effet hydrophobe
- Stabilisation des états de transition

## 4. Exemples de synthèses efficaces dans l'eau

### 1/ Réactions de Diels–Alder

- Cycloaddition [4+2]
- Accélérée en milieu aqueux

Exemple : Butadiène + maléimide → cycloadduit

### 2/ Réactions d'aldol en milieu aqueux

- Formation de liaisons C–C

- Catalyse possible sans solvant organique

Exemple : Acétone + benzaldéhyde

### **3/ Réactions de substitution nucléophile (SN1/SN2)**

L'eau stabilise les intermédiaires ioniques

Exemple : Hydrolyse des halogénures d'alkyle

### **4/ Réactions enzymatiques**

Milieu naturel des enzymes

Exemple :

- Hydrolyses (esters, amides)
- Oxydations biologiques

### **5. Avantages de l'eau :**

- Le coût moins cher
- Non toxique
- Source abondante
- Non inflammable

### **6. Limites de l'eau comme solvant**

- Faible solubilité des composés organiques apolaires
- Réactivité de l'eau (hydrolyse)
- Température limitée (100°C à pression ambiante)