



## Mémoire de Master

Présenté par :

- GAHTAR Yamina
- HADDADI Rima

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des matériaux.*

**Thème :**

**Etude bibliographique des solvants à eutectique profond et leurs applications dans l'extraction liquide-liquide des composés organiques et inorganiques, et dans la capture du gaz à effet de serre, le CO<sub>2</sub>.**

Soutenu le : 11 /11/2020

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
TOUATI TALANTIKITE Djahida	Chimie	Présidente
BOUNOURI Yassine	Chimie	Examineur
SIFAOUI Hocine	Chimie	Encadreur

## **REMERCIEMENTS**

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience d'achever ce travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier vivement notre encadreur **Mr SIFAOUI Hocine**, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son aide et sa patience, merci encore monsieur **SIFAOUI Hocine**.*

*Ainsi nous tenons à remercier particulièrement **Mme TOUATI Talantikite Djahida** pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire.*

*Nous tenons également à remercier vivement **Mr BOUNOURI Yassine** pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir d'examiner ce travail.*

*Enfin, nos remerciements les plus sincères et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents, pour leur amour, leur soutien et encouragements, les mots ne pourraient être à la hauteur de leur dévouement, je leur témoigne ma profonde gratitude.*

*A mes frères et mes sœurs*

*Toute ma famille*

*Tous mes amis*

*Tous ceux qui me sont chers*

*Et tous ceux qui me connaissent*

**Gahtar Yamina**

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents pour leur amour, leur soutien et encouragements*

*A mes frères et leurs enfants*

*A mes sœurs et leurs enfants*

*Toute ma famille*

*Et tous ceux qui me connaissent*

***Haddadi Rima***

# *SOMMAIRE*

# SOMMAIRE

Liste des symboles et d'abréviations  
Liste des figures  
Liste des tableaux

	Page
Introduction	1
Chapitre I: Présentation des solvants à eutectiques profond (SEPs)	
I. Présentation des solvants à eutectiques profond (SEPs)	2
I.1 Définition	2
I.2 Les différents types de solvants eutectiques profonds	2
I.2.1 Les SEPs	2
I.2.2 Les solvants eutectiques profonds naturels (SEPNs)	3
I.3 Préparation des solvants à eutectique profond	4
I.4 Propriétés physico-chimiques des SEPs	6
I.4.1 Point de fusion	6
I.4.2 Masse volumique	8
I.4.3 Viscosité	8
I.4.4 Stabilité thermique	9
I.4.5 Toxicité et biodégradabilité	10
Chapitre II : Applications des solvants à eutectique profond	
II. Applications des solvants à eutectique profond	12
II.1 Elimination des composés organiques du milieu aqueux	12
II.2 Généralités sur l'extraction liquide-liquide	12
II.2.1 Les différentes techniques d'extraction par solvant	12
II.2.3 Principe de la technique d'extraction liquide-liquide	13
II.2.4 Processus de l'extraction	14
II.2.5 Coefficient de distribution (ou partage)	14
II.2.6 Le rendement de l'extraction R (%)	15
II.2.7 La sélectivité	16
II.2.8 Les facteurs influençant l'extraction liquide-liquide	16
II.2.9 Notion de miscibilité et de solubilité	17
II.2.10 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	18
II.3 Exemples d'extraction et de séparation des composés organiques par les SEPs	18
II.4 Exemples d'extraction des composés organiques du milieu aqueux par les solvants eutectiques profonds hydrophobes SEPsH	21
II.5 Extraction des composés inorganiques du milieu aqueux par les solvants eutectiques profonds hydrophobes SEPsH	22

II.6 Applications des solvants à eutectique profond pour la capture du CO <sub>2</sub>	23
Conclusion	26
Références bibliographiques	
Annexes	

## *Liste des symboles et d'abréviations*

### **1/ Abréviations**

A : Acétamide

AcO<sup>-</sup> : Ion acétate

ALH : Accepteur de Liaisons Hydrogène

BMPyr : Butyl-methyl-pyridinium

Ch : Cholinium

ChCl : Chlorure de choline

CP : Centipoise

DCM : Dichlorométhane

DLH : Donneur de liaisons hydrogène

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

ECA : N,N-diéthyléthanol chlorure d'ammonium

EG : Ethylène glycol

GLY : Glycérol

LIs : Liquides ioniques

NTf<sub>2</sub> : bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

N<sub>4444</sub>-Cl : Chlorure de tétrabutylammonium

N<sub>8881</sub>-Cl : Chlorure de trioctylmethylammonium

N<sub>7777</sub>-Cl : Chlorure de tétraheptylammonium

N<sub>8888</sub>-Cl : Chlorure de tétraoctylammonium

N<sub>8881</sub>-Br : Bromure de trioctylmethylammonium

N<sub>8888</sub>-Br : Bromure de tétraoctylammonium

Mpa : Milli pascal

SEP<sub>s</sub> : Solvants eutectiques profonds

SEPNs : Solvants à eutectique profond naturels

SEPSH : Solvants eutectiques profonds hydrophobes

S : Sélectivité

TEPA : Tétréthylènepentammonium

TETA : Triéthylènetétrammonium

TBPBr : Bromure de tétrabutylphosphonium

TBABr : Bromure de Tétrabutylammonium



TBACl : Chlorure de Tétrabutylammonium

U : Urée

## 2/ Symboles

$C_{\text{porg}}$  : Concentration de la phase organique

$C_{\text{pAq}}$  : Concentration de la phase aqueuse

K : Coefficient de distribution (ou de partage)

R : Rendement d'extraction

S : Sélectivité

T : Température

$T_f$  : Température de fusion

$T_E$  : Température du point eutectique

$T_{dt}$  : Température de dégradation thermique

$V_{\text{aq}}$  : Volume de la phase aqueuse

$V_{\text{org}}$  : Volume de la phase organique

$K_A$  : Coefficient de partage du composé A

$K_B$  : Coefficient de partage du composé B

$X_A^I$  : Fraction molaire du composé A dans la phase I

$X_A^{II}$  : Fraction molaire du composé A dans la phase II

$X_B^I$  : Fraction molaire du composé B dans la phase I

$X_B^{II}$  : Fraction molaire du composé B dans la phase II

## *Liste des figures*

<b>Figure 1.</b> Méthode de chauffage de préparation des SEPs.....	5
<b>Figure 2.</b> Diagramme de phase caractéristique d'un SEP.....	6
<b>Figure 3.</b> Présentation de l'extraction liquide-liquide.....	13
<b>Figure 4.</b> Processus de l'extraction liquide-liquide.....	14
<b>Figure 5.</b> La courbe de du coefficient de partage ( $K_B$ ).....	15
<b>Figure 6.</b> Extraction du glycérol issu de la préparation du biodiesel par formation d'un SEP.....	19
<b>Figure 7.</b> Montage d'extraction de la cellulose.....	20
<b>Figure 8.</b> Montage de filtration et de lavage sous vide.....	20
<b>Figure 9.</b> a) cellulose, b) : cellulose blanchit.....	21
<b>Figure10 :</b> La structure de ALH et de DLH.....	26
<b>Figure 11.</b> Mécanisme chimique d'absorption de CO <sub>2</sub> par les groupements amines libres...	26

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 1.</b> Classification des SEPs.....	3
<b>Tableau 2.</b> Quelques SEPNS avec leurs compositions molaires.....	4
<b>Tableau 3.</b> Quelques exemples de SEPs avec leurs points de fusion.....	7
<b>Tableau 4.</b> Quelques exemples de SEPs avec leurs masses volumiques.....	8
<b>Tableau 5.</b> Quelques exemples de SEPs avec leurs viscosités.....	9
<b>Tableau 6.</b> Quelques exemples de SEPs avec leurs températures de décomposition thermique.....	10
<b>Tableau 7.</b> Quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité.....	11
<b>Tableau 8.</b> Séparation de deux solutés avec une seule extraction, en supposant des volumes égaux de chaque phase.....	16
<b>Tableau 9.</b> Miscibilité des différents solvants organiques entre eux et avec l'eau.....	17
<b>Tableau 10.</b> Exemples de différents composés organiques extraient du milieu aqueux par les SEPsH.....	22
<b>Tableau 11.</b> Exemples de différents composés inorganiques extraient du milieu aqueux par les SEPsH.....	23
<b>Tableau 12.</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> dans quelques SEPs.....	25

# *INTRODUCTION*

## **Introduction**

Vu les inconvénients que présentent les solvants organiques usuels, sur la santé humaine et la pollution de l'environnement par leur toxicité, les chimistes cherchent à les substituer, dans les différents domaines de leur utilisation, par des solvants plus propres, moins toxiques et respectueux de l'environnement. Parmi les solvants de substitution qui intéressent les chercheurs, on trouve les liquides ioniques (LIs) et les solvants à eutectique profond (SEPs). Ces derniers temps des travaux de recherche montrent que les liquides ioniques sont des composés toxiques ce qui les déclassent par rapport aux solvants à eutectique profond et le grand avantage de ces derniers c'est qu'ils sont économiques et plus facile à préparer.

Les solvants eutectiques profonds (SEPs) sont une nouvelle classe de solvants dans les propriétés physico-chimiques sont semblables à celles que présentent les liquides ioniques et en plus ils sont également biodégradables. Cette nouvelle famille de solvants, sont des systèmes formés avec des compositions bien déterminées d'un mélange de deux constituants ou plus, qui peuvent être ioniques ou moléculaires et dont la température de fusion (température eutectique) est largement inférieure à celles des constituants qui les composent à l'état pur. Les SEPs sont formés en général par des liaisons hydrogènes entre les acides et les bases de Lewis ou de Brønsted. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et à leurs avantages aux liquides ioniques, ils sont en train de faire l'objet de plusieurs recherches pour les domaines d'applications suivants :

- L'extraction et la séparation
- La capture des gaz à effet de serre
- La synthèse organique
- L'électrochimie

Dans ce travail, on va présenter les solvants à eutectique profond, leurs propriétés physico-chimiques et leurs utilisations dans l'extraction et la séparation des composés organiques et inorganiques, et la capture du gaz à effet de serre, le CO<sub>2</sub>.

CHAPITRE I :

*PRÉSENTATION DES*

*SOLVANTS À EUTECTIQUES*

*PROFOND (SEPS)*

## **I. Présentation des solvants à eutectiques profond (SEPs)**

Les solvants à eutectique profond (SEPs), sont une nouvelle famille de solvants auxquels les chimistes s'intéressent de plus en plus ces dernières années pour une éventuelle substitution aux solvants organiques usuels qui présentent beaucoup plus d'inconvénients que d'avantages dans les différents domaines d'applications. Dans le domaine industriel, quelle que soit l'application ou le procédé à envisager, le choix du solvant est fondamentalement un facteur essentiel à prendre en considération et cela se fait sur la base des propriétés physico-chimiques de ces derniers, leur préparation et leur coût.

### **I.1 Définition**

Un solvant à eutectique profond (SEP) est généralement composé de deux à trois constituants qui sont capables de s'associer les uns aux autres, par la liaison hydrogène, pour former un mélange eutectique. Le SEP résultant est caractérisé par un point de fusion inférieur à celui de chaque constituant à l'état pur [1]. Et la plupart d'entre eux sont liquides entre la température ambiante et 70 °C. Le concept «solvant à eutectique profond» a d'abord été inventé par Abbott et al. [2] pour décrire la formation d'un mélange eutectique liquide (point de fusion 12 °C) à partir de deux matériaux solides à point de fusion élevé : le chlorure de choline (ChCl), Chlorure de (2-hydroxyéthyl) triméthylammonium (point de fusion 133 °C), urée (point de fusion 302 °C) dans un rapport (1:2) (1ChCl / 2Urea). Les SEPs en général sont formés d'un donneur de liaison hydrogène (DLH) et d'un accepteur de liaison hydrogène (ALH) et sont classés justement en fonction de la nature de donneur de liaison hydrogène (DLH).

### **I.2 Les différents types de solvants eutectiques profonds**

Les solvants eutectiques profonds sont classés en deux types :

- 1- Les SEPs
- 2- Les SEPs naturels

#### **I.2.1 Les SEPs**

Les SEPs ioniques sont formés à partir de l'association des sels organiques comme les ammoniums quaternaires et des sels minéraux ou des composés moléculaires. Ce type de SEPs sont classés en quatre catégories, selon leurs compositions. Ils peuvent être définis selon la formule générale  $[R_1R_2R_3R_4N^+ X^- : zY]$  tel que :

**X** : est une base de Lewis, généralement un anion halogénure.

**Y** : acide de Lewis ou un acide de Bronsted.

**z** : désigne le nombre de molécules Y qui interagissent avec l'anion.

**Tableau 1.** Classification des SEPs.

Type I	Sel d'ammonium quaternaire	Sels de métaux
Type II	Sel d'ammonium quaternaire	Sels de métaux hydratés
Type III	Sel d'ammonium quaternaire	Donneur de liaison d'hydrogène
Type IV	Sel des métaux hydratés	Donneur de liaison d'hydrogène
Type V	SEPs non-ioniques	Composé uniquement de substances moléculaires

**Type I :** sont formés de sel d'ammonium quaternaire et d'halogénure métallique.

**Type II :** sont formés à partir de sel d'ammonium quaternaire et d'halogénure métallique hydraté. Les halogénures métalliques hydratés sont bon marché et ne sont pas affectés par l'air ou l'humidité le rend donc applicable pour traitement à grande échelle.

**Type III :** sont formés de sel d'ammonium quaternaire et d'un donneur de liaison hydrogène. Ce type de SEPs sont les plus recherchés et ils ont montré leur potentiel dans plusieurs domaines d'applications, comme la synthèse de nanoparticules, le transfert de chaleur dans les fluides, l'électro-dépôt de métaux, séparation liquide-gaz et come catalyseurs dans les réactions chimiques.

**Type IV :** sont formés à partir d'halogénure métallique et de DLH inorganique. Les cations possèdent une densité de charge élevée et sont incapables de former des eutectiques. Cependant, le mélange d'urée avec des halogénures forme des eutectiques [3].

**Type V :** Ce type de SEP sont formés uniquement des composés moléculaires[4].

### **I.2.2 Les solvants eutectiques profonds naturels (SEPNS)**

En 2011, Choi et son équipe ont introduit un nouveau terme pour les nouveaux SEPs, nommés, solvants à eutectique profond naturel (SEPNS). Les SEPNS peuvent être préparés à partir de différentes combinaisons de sucres, d'acides aminés, d'acides organiques et de dérivés de la choline ; et ces systèmes préparés à partir de composants naturels sont intrinsèquement biocompatibles et biodégradables, présentant beaucoup moins de toxicité par rapport à d'autres solvants alternatifs [5-7].



**Tableau 2.** Quelques SEPNS avec leurs compositions molaires

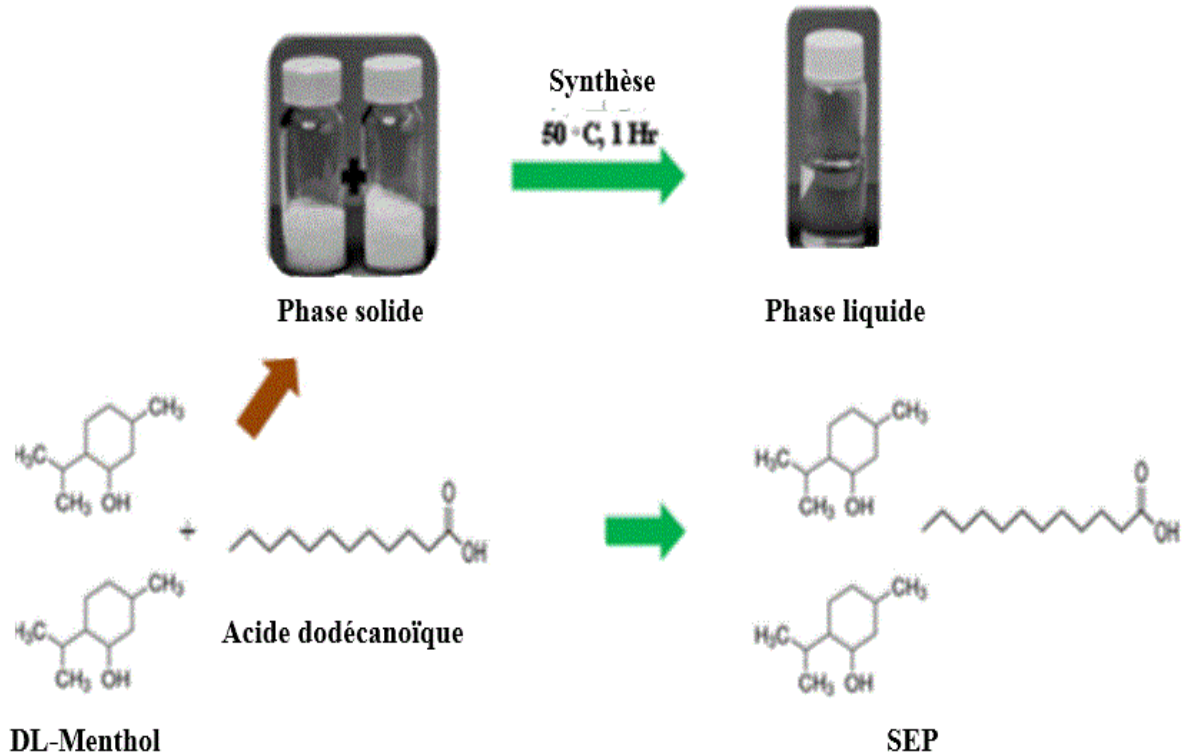
<b>Composition SEPNS</b>	<b>Composition molaire</b>
Acide aconitique : ChCl	1 :1
Acide malique : glucose	1 :1
Acide malique : fructose	1 :1
Acide malique : saccharose	1 :1
Acide citrique : saccharose	1 :1
Acide maléique : saccharose	1 :1
Glucose : fructose	1 :1
Fructose : saccharose	1 :1
Glucose : saccharose	1 :1
Acide maléique : glucose	4 :2
Acide citrique : glucose	2 :1

### **I.3 Préparation des solvants à eutectique profond**

La préparation des solvants à eutectique profond, simple et ne nécessite aucune réaction chimique et, par conséquent, le rendement de production est de 100%. Deux approches utilisées pour synthétiser des SEPs, à savoir la méthode de chauffage et la méthode de broyage.

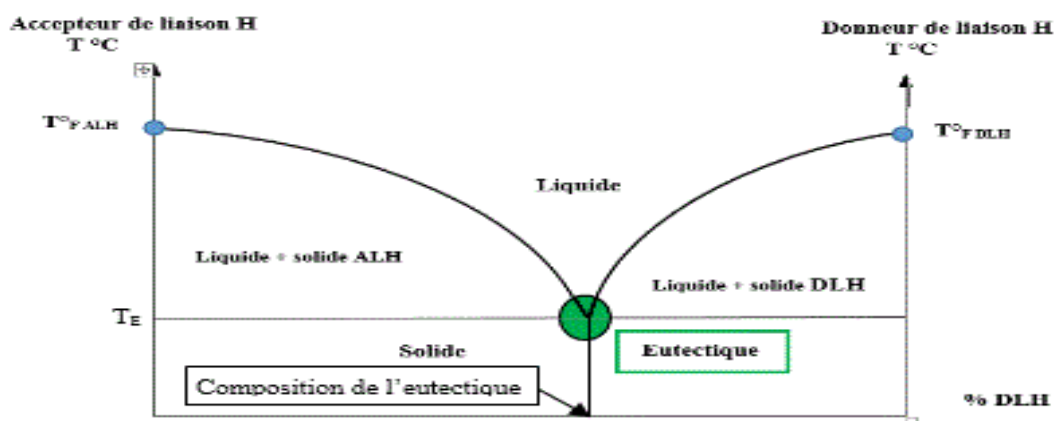
La méthode de chauffage consiste à mélanger les deux composants (DLH/ALH), avec chauffage sous une agitation jusqu'à ce qu'un liquide homogène se forme, c'est la méthode couramment utilisée après avoir été proposé par Abbott en 2003 [2] (voir Figure 1). Cependant, comme l'ont souligné Florindo et al. [8], cette méthode peut conduire à la formation d'impuretés (HCl et esters correspondants) lors du choix de chlorure de choline comme ALH et des acides carboxyliques comme DLH, qui pourraient être attribués à la température de chauffage trop élevée. En conséquence, la méthode de broyage, qui implique le mélange et le broyage des deux constituant dans un mortier avec un pilon à température ambiante a été explorée. Cette méthode présente des avantages par rapport à la méthode de chauffage traditionnelle en raison de non formation des composés secondaires. Néanmoins, la

méthode de chauffage grâce à sa simplicité reste encore la méthode la plus utilisée dans la préparation des SEPs.



**Figure 1.** Méthode de chauffage de préparation des SEPs.

La composition des SEPs est déterminée à partir des diagrammes de phases d'équilibre liquide-solide des mélanges binaires (Figure2) par calorimétrie différentielle à balayage(DSC) ou par analyse thermique simple. Le point eutectique correspond alors au mélange pour lequel la température de fusion est minimale. Le mélange eutectique se caractérise par une seule température de fusion qu'on appelle la température eutectique et dont la courbe de chauffage ou de refroidissement est semblable celles d'un corps pur.



**Figure 2.** Diagramme de phase caractéristique d'un SEP.

## I.4 Propriétés physico-chimiques des SEPs

Semblables aux liquides ioniques, les solvants à eutectique profond sont des solvants chimiquement adaptables car ils peuvent être conçus en combinant correctement divers accepteurs et donneurs de liaison hydrogène. Les propriétés physico-chimiques des SEPs sont clairement affectées par de nombreux facteurs, dont les plus importants semblent être la nature de l'ALH et du DLH, leur rapport molaire, la température et la teneur en eau. Par conséquent, les solvants à eutectique profond peuvent être adaptés en fonction des applications souhaitées. Leurs propriétés ont été largement explorées en raison de leur nécessité d'exploitation avec précision dans diverses applications industrielles. Comme nous le savons, pour comprendre un processus pratique impliquant les SEPs, il est indispensable d'avoir une évaluation complète de leurs propriétés physico-chimiques. Les principales caractéristiques des SEPs sont : leur point de fusion, leur densité, leur viscosité, leur tension superficielle, leur conductivité, leur stabilité thermique, leur polarité, leur acidité qui sont développées et discutées ci-dessous.

### I.4.1 Point de fusion

Comme mentionné ci-dessus, les SEPs sont formés à partir de mélange de deux constituants et dont leurs températures de fusion sont largement inférieures à la température de fusion de chacun des constituants à l'état pur. A titre d'exemple : le SEP, (choline chlorure : acide oxalique) (rapport molaire chlorure de choline : acide oxalique 1:1) présente un point de fusion de 34 ° C, ce qui est clairement inférieur à celui de chlorure de choline et l'acide oxalique (302 et 190 °C, respectivement) [2, 9]. La plupart des SEPs étudiés dans la littérature ont des points de fusion inférieure à 150 °C. Néanmoins, les SEPs avec un point de

fusion inférieur à 50°C sont très intéressants car ils peuvent être facilement utilisés dans divers domaines. D'après Zhang et all. [10] aucune corrélation n'a été observée entre le point de fusion du mélange eutectique et les points de fusion des deux composants séparés. Il faut souligner que le de (DLH et ALH) est le point critique pour la formation des SEPs à faible point de fusion. Par exemple, lorsque l'urée est choisie comme DLH et mélangée avec différents sels d'ammonium dans un rapport molaire de (2:1) (urée : sel), les SEPs obtenus présentent des points de fusion très différents allant de -38°C à 113°C. Le rapport molaire (DLH : ALH) a également un impact significatif sur la température de fusion. Par exemple le chlorure de choline mélangé avec de l'urée à deux rapport molaire différent [1 :1] et [1 :2], forme des SEPs avec les températures de fusion 50°C et 12°C respectivement. Le tableau 3 regroupe quelques exemples de SEPs avec leurs points de fusion cités dans la littérature.

**Tableau 3.** Quelques exemples de SEPs avec leurs points de fusion

Sel cationique	Contre ion	DLH	Ratio molaire	T <sub>f</sub> (°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	12
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acétamide	1:2	51
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Benzamide	1:2	92
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:2	-40
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Vanilline	1:2	17
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide oxalique	1:1	34
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide Malonique	1:1	10
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide Succinique	1:1	71
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide adipique	1:1	85
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Thiourée	1:2	69
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	1-méthylurée	1:2	29
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide benzoïque	1:1	95
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide citrique	1:1	69
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide gallique	1:2	77
Benzyltriméthyl (2-hydroxyéthyl)ammonium)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	-33
Monoéthylcholinium	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	-38
Benzyltriméthyl ammonium	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	26
Cholinium (Ch)	F <sup>-</sup>	Urée	1:2	1
Cholinium (Ch)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Urée	1:2	4
Cholinium (Ch)	AcO <sup>-</sup>	Urée	1:2	18
Cholinium (Ch)	AcO <sup>-</sup>	Glycérol	1:1	20
Cholinium (Ch)	AcO <sup>-</sup>	Ethylène glycol	1:2	23

### I.4.2 Masse volumique

La masse volumique est l'une des propriétés physico-chimiques les plus importantes des solvants. En général, les masses volumiques des SEPs rapportées dans la littérature sont entre 0.785 – 1.63 g/cm<sup>3</sup>. A température ambiante, les valeurs des masses volumiques sont supérieures à celle de l'eau et se trouve entre 1 à 1.35 g/cm<sup>3</sup>. [10-13] La masse volumique la plus élevée rapportée est associée à un SEP de type IV d'un mélange {ZnCl<sub>2</sub> : Urée} à un rapport molaire de [1:3.5] qui est de 1.63 g/cm<sup>3</sup>[10]. De plus, la masse volumique dépend de la teneur en eau, elle diminue avec l'augmentation du pourcentage d'eau dans le mélange eutectique [14]. Le tableau 4 regroupe quelques exemples de SEPs avec leurs masses volumiques cités dans la littérature.

**Tableau 4.** Quelques exemples de SEPs avec leurs masses volumiques

Sel cationique	Contre ion	DLH	Ratio molaire	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	1.24 (40°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:2	1.19 (25°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glucose	1:1	1.24 (25°C)
Cholinium (Ch)	AcO <sup>-</sup>	Urée	1:2	1.206 (40°C)
Ethyl ammonium	Cl <sup>-</sup>	Acétamide	2:3	1.041 (40°C)
Ethyl ammonium	Cl <sup>-</sup>	Urée	2:3	1.14 (40°C)
Methyltriphenyl Phosphonium	Br <sup>-</sup>	Glycérol	1:3	1.30 (25°C)
Methyltriphenyl Phosphonium	Br <sup>-</sup>	Ethylène glycol	1:4	1.25 (25°C)

### I.4.3 Viscosité

La viscosité est aussi l'une des propriétés de caractérisation des solvants. Depuis que les SEPs ont été introduits comme solvants alternatifs, leur préparation à faible viscosité afin d'élargir leur applicabilité a été l'un des buts recherchés vu qu'une viscosité élevée est l'un des inconvénients de leurs utilisations. La viscosité de SEP est sensible à la température, au type de sel et au DLH, à la symétrie du sel, à la teneur en eau et au rapport molaire du [sel : DLH]. Par conséquent, Abbott et al (2003, 2006), ont étudié la viscosité d'une série de SEPs et ils ont démontré que la viscosité des SEPs comme les autres solvants diminue avec l'augmentation de la température. Kareem et al ont également étudié l'effet de la température sur la viscosité des SEPs à base de phosphonium en 2010, et ils ont constaté que la température a toujours le même effet sur la viscosité [15]. D'Agostino et al. [16] est parvenu à la même conclusion concernant l'effet de la température sur la viscosité des SEPs. L'effet de la nature du DLH sur la viscosité est certain, la présence de groupement carboxylique ou hydroxyle conduit à l'établissement de liaisons hydrogène, entraînant ainsi une augmentation de la viscosité. La longueur de la chaîne alkyle du DLH et celle du ALH, ont

aussi une influence sur la viscosité. Comme démontré, pour les SEP à base de chlorure de triéthylméthylammonium (TEACl), une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle de DLH de l'acide acétique à l'acide octanoïque a entraîné une augmentation de la viscosité de 21.5 à 65.86 mPa à 298,15 K [17]. En augmentant le rapport molaire [sel : DLH], la viscosité des SEPs a diminué. Par exemple, la viscosité du (Chlorure de tétrapropylammonium : Ethanolamine) à 298,15 K a été réduite de 55.13 à 38.72 mPa en augmentant le rapport molaire de (1:4) à (1:7). L'augmentant de la quantité d'acide acétique dans (Chlorure de tétraéthylammonium : Acide acétique) de [1:2] à [1:3], la viscosité a diminué de 27.52 à 21.50 mPa. Un comportement similaire a été observé pour le système acétate de choline-glycérol [18]. La viscosité de ces solvants peut être ajustée en sélectionnant un DLH approprié ou en utilisant un co-DLH. Par exemple, en ajoutant du glycérol à 323.15 K, la viscosité de ChCl : glucose (1:1) a été réduite de 3440 à 930 mPa[19].Le tableau 5 regroupe quelques exemples de SEPs avec leurs viscosités cités dans la littérature.

**Tableau 5.** Quelques exemples de SEPs avec leurs viscosités

<b>Sel cationique</b>	<b>Contre ion</b>	<b>DLH</b>	<b>Ratio molaire</b>	<b>Viscosité (CP)</b>
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	750 (25°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	169 (40°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycéro	1:2	376 (20°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycéro	1:2	279(25°C)
Éthyle ammonium	Cl <sup>-</sup>	2, 2,2-Trifluoroacetamide	2:3	256 (40°C)
Éthyle ammonium	Cl <sup>-</sup>	Acétamide	2:3	64 (40°C)
Éthyle ammonium	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	400 (40°C)
Tetrapropyl ammonium	Br <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	730 (25°C)
Tetrapropyl ammonium	Br <sup>-</sup>	Imidazole	3:7	810 (20°C)
Tetrapropyl Ammonium	Br <sup>-</sup>	Imidazole	3:7	27.8 (70°C)

#### **I.4.4 Stabilité thermique**

La stabilité thermique des solvants à eutectique profond est un paramètre important et fixe la température maximale d'utilisation. Une étude de la stabilité thermique des mélanges eutectiques à base d'urée et d'alcools ou de glucides a révélé que les SEP étudiés se décomposaient après chauffage pendant 7 heures à 80 °C et produisaient des carbonates et de l'ammoniac [20]. Dans une autre étude faite par Florindo 2014, il a été démontré qu'une série de SEPs composée de ChCl et d'acides carboxyliques (acide glutarique, acide glycolique, acide malonique, acide oxalique et acide lévulinique) se décomposait dans une plage de température comprise entre 400 et 500 K. Comme résumé dans le tableau 6, pour divers

rapports molaires acétate de choline / glycérol ont montré peu d'impact sur la stabilité thermique des mélanges, tandis que différentes combinaisons des sels de cholinium avec divers DLH ont exercé une grande influence sur la température de la dégradation thermique ( $T_{dt}$ ). La plupart des mélanges eutectiques profonds sont stables à 200 °C environ, à l'exception des cas de chlorure de choline / éthylène glycol (1:2) et d'acétate de choline / urée (1:2) qui ont montré des valeurs  $T_{dt}$  nettement inférieure 121 et 182 °C, respectivement

**Tableau 6.** Quelques exemples de SEPs avec leurs températures de décomposition thermique.

SEP	Ratio molaire	$T_{dt}$ (°C)
Acétate de choline / glycérol	1:1	204
Acétate de choline / glycérol	4:5	216
Acétate de choline / glycérol	2:3	212
Acétate de choline / glycérol	1:2	205
Acétate de choline / glycérol	1:3	205
Acétate de choline / Ethylène glycol	1:2	121
Acétate de choline / urée	1:2	182
Chlorure de choline / urée	1:2	211
Chlorure de choline / glycérol	1:2	216

#### **I.4.5 Toxicité et biodégradabilité**

Le profil de toxicité des SEPs dépendait essentiellement de leur concentration, du type de [DLH : ALH] et de leur interaction avec les organismes vivants. Plusieurs études ont démontré que les SEPs sont des solvants non toxiques, confirmé par des tests de toxicité sur les bactéries à l'aide des SEPs à base de choline et de phosphonium comme DLH [21, 22].

La biodégradabilité des SEPs a été évaluée pour la première fois par Radosevic et ces collaborateurs, les résultats obtenus indiquent que tous les SEPs testés (ChCL : glucose, ChCl : Glycérol, ChCl : acide oxalique) sont biodégradables avec un pourcentage allant de 68 à 96%). Le solvant à eutectique profond le plus biodégradable est le (ChCl : Glycérol) qui atteint 93% dans les 14 jours. [23]. Juneidi et al ont également présenté une étude approfondie sur la biodégradabilité des SEPs à base de choline contenant un sel métallique et un sel métallique hydraté (c'est-à-dire  $ZnCl_2$  et  $ZnN$ ). (Juneidi et al. 2015). Ils ont montré qu'il y avait une différence significative entre la dégradabilité du (N, N-diéthyléthanol chlorure d'ammonium :  $ZnN$ ) et (N, N-diéthyléthanol chlorure d'ammonium :  $ZnCl$ ) (environ 80% vs 62%) respectivement. Même la biodégradabilité du premier était meilleure que celle de

liquide ionique [BMPyr] [NTf2] conventionnel (77%). Ce qui confirme que la structure et la nature des DLH et les ALH est le facteur de base qui détermine la biodégradabilité des différents SEPs [24]. Le tableau 7 regroupe quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité cités dans la littérature.

**Tableau 7.** Quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité

<b>SEPs</b>	<b>(%) biodégradation</b>	<b>Réf</b>
Chlorure de choline /glucose (2:1) Chlorure de choline /acide oxalique (1:1) Chlorure de choline /glycerol (1:2)	Plus de 60% du niveau de biodégradation après 14 jours	[23]
20 types de SEPnas	Tous les DES avaient un niveau de biodégradation supérieur à 69,3% après 28 jours. Les SEPs à base d'acide ont été dégradés plus lentement que les autres	[25]
Chlorure de choline ou l'acétate de choline /Urée (U) (1:1) / Glycérol (Gly) (1:1) / Acétamide (A) (1:1) / Ethylène glycol (EG) (1:1)	Seuls ChCl / U et ChCl / A étaient facilement biodégradables	[26]
Chlorure de choline /EG (1:2) Chlorure de choline /Gly (1:2) Chlorure de choline /U (1:2) N, N-diéthyléthanol chlorure d'ammonium (ECA) EAC:EG (1:2) - EAC:Gly (1:2) EAC:Acidemalonique (1:1) EAC:ZnN (1:1) - EAC:ZnCl <sub>2</sub> (1:2)	Tous les SEPs étaient facilement biodégradables. Les SEPs à base de ChCl avaient une biodégradabilité plus élevée que les SEPs à base de DAC	[24]



CHAPITRE II :

*APPLICATIONS DES*

*SOLVANTS À EUTECTIQUE*

*PROFOND*

## **II. Applications des solvants à eutectique profond**

Ces derniers temps les solvants à eutectique profond font l'objet de plusieurs thèmes de recherche pour des applications dans de différents domaines de la chimie tel que, comme milieu réactionnel dans la synthèse organique, dans l'électrochimie, comme solvants d'extraction et d'élimination des polluants organiques ou inorganiques du milieu aqueux, comme solvants de séparation des différents composés organiques, dans les techniques chromatographiques comme phase stationnaire ou phase mobile et dans la capture des gaz à effet de serre. L'objectif d'introduction des SEPs dans ces différents domaines et leur substitution aux composés organiques usuels qui présentent beaucoup d'inconvénients soit à l'environnement soit à la santé humaine.

### **II.1 Elimination des composés organiques du milieu aqueux**

L'extraction et la séparation peuvent se faire de trois façons différentes :

- 1- Par évaporation, grâce à la différence de température de vaporisation des différents composés.
- 2- Par cristallisation, grâce à la différence de température de solidification des différents composés.
- 3- Par solvant interposé grâce à la différence de solubilité entre les différents composés.

Dans ce travail, nous intéressons à la technique de l'extraction par solvant qu'on appelle aussi l'extraction liquide-liquide, qui est la technique la plus répandue à l'échelle des laboratoires et dans les différents domaines industriels.

### **II.2 Généralités sur l'extraction liquide-liquide**

La technique d'extraction liquide-liquide consiste à transférer un composé d'une phase à une autre, en utilisant des solvants, non miscibles ou faiblement miscibles entre eux. L'extraction liquide-liquide est une technique très utilisée aussi dans l'industrie chimique, à cause de son rendement et son faible coût, elle fait l'objet de plusieurs études portant sur la récupération et la purification des composés organiques ou inorganiques dans un milieu donné.

#### **II.2.1 Les différentes techniques d'extraction par solvant**

##### **II.2.1.1 Extraction solide-liquide**

L'extraction solide-liquide, encore appelée extraction par solvant est une opération de transfert de matière destinée à séparer les principaux composés solubles d'un substrat solide par leur diffusion dans un solvant. Son but est d'extraire, de séparer ou de dissoudre par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants mélangés à un solide. La diffusion est réalisée grâce à l'existence d'un gradient de

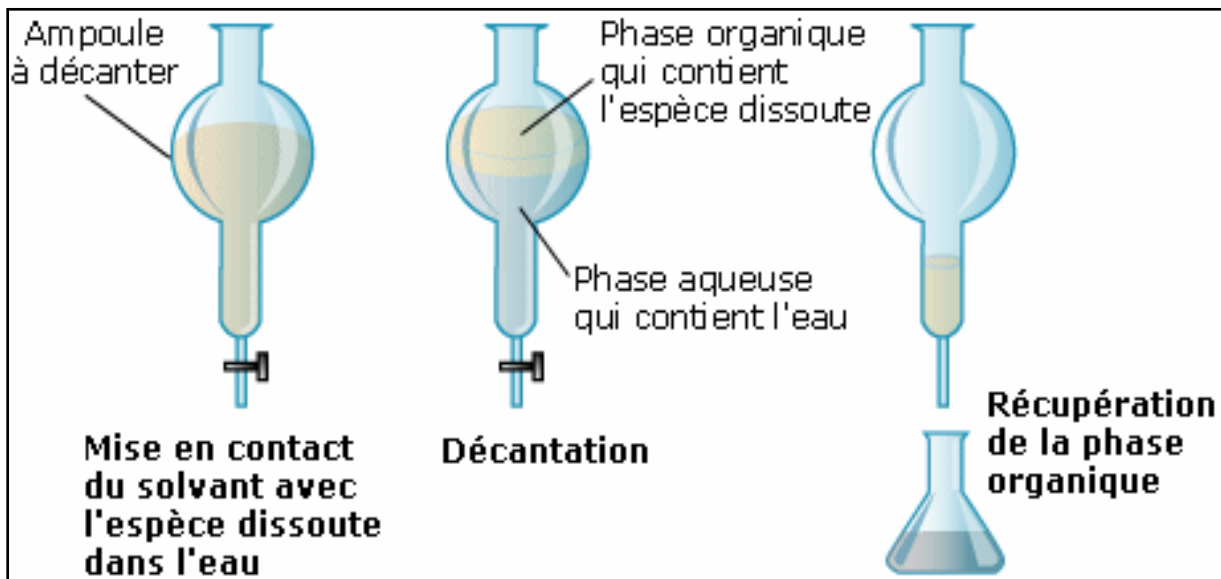
concentration en soluté à extraire entre la phase solide et la phase liquide. A la fin de l'opération, le système tend vers l'équilibre. Il s'agit d'une opération qui se fait à pression constante.

### **II.2.1.2 Extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide appelée aussi extraction par solvant, est une méthode physico-chimique de séparation des composés chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté organique ou inorganique entre deux phases liquides non miscible dont l'une est aqueuse et l'autre organique. C'est une méthode de choix qui permet de résoudre plusieurs problèmes de séparation et de purification des composés organiques ou inorganiques grâce à son efficacité et sa sélectivité.

### **II.2.3 Principe de la technique d'extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles. En pratique l'utilisation d'un procédé liquide - liquide requiert deux opérations successives: une mise en contact des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation (eau) vers le solvant organique. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans la phase aqueuse et la phase organique, appelé coefficient de distribution ou de partage, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

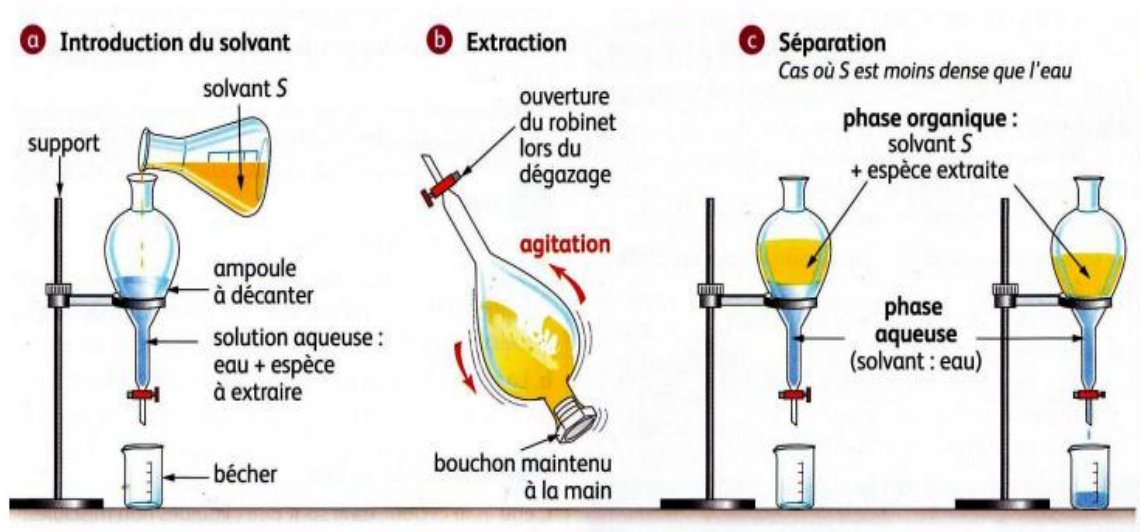


**Figure 3.** Présentation de l'extraction liquide-liquide.

## II.2.4 Processus de l'extraction

Pour réaliser une extraction liquide - liquide, les étapes suivantes doivent être effectuées :

- Préparation de la phase aqueuse contenant le composé à extraire ;
- Préparation de la phase organique contenant le système extractant (solvant et si nécessaire un déstabilisant d'émulsion) non miscible avec la phase aqueuse ;
- Mélanger et agiter les deux phases pour un temps bien déterminé ;
- Faire la séparation des deux phases par décantation, sous l'effet de la gravitation naturelle. Dans certain cas, on doit utiliser la centrifugation.



**Figure 4.** Processus de l'extraction liquide-liquide

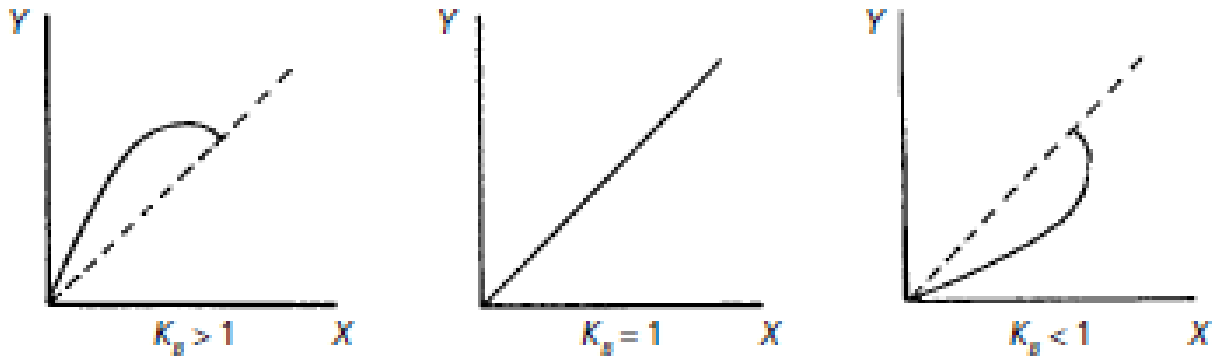
## II.2.5 Coefficient de distribution (ou partage)

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté entre deux solvants. Le coefficient de distribution se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires), d'un soluté entre ces deux phases. Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : la nature et la concentration du soluté, la température, le pH et la composition du solvant. Ce coefficient est donné par l'expression mathématique suivante :

$$K = \frac{C_{Porg}}{C_{PAq}}$$

Où  $C_{porg}$  est la concentration de l'espèce dans la phase organique et  $C_{paq}$  est la concentration dans la phase aqueuse à l'équilibre.

### 1/ La courbe de coefficient de partage



**Figure 5.** La courbe de du coefficient de partage ( $K_B$ ).

- La courbe  $Y = f(X)$  est une courbe d'équilibre du soluté (B) entre deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution et présente l'une des formes de la figure précédente.
- Y et X sont respectivement les teneurs (massiques ou molaires) du soluté dans la phase organique et dans la phase aqueuse respectivement. Les titres sont déterminés en fonction de la présence du solvant dans la phase considérée.
- Pour chaque valeur de  $K_B$  (coefficient de partage), on peut calculer Y connaissant X, et réciproquement.

### 2/ Paramètres influençant le coefficient de partage

Le coefficient de partage ou de distribution « K » dépend de plusieurs facteurs :

- la température ;
- le rapport des volumes  $V_{aq} / V_{org}$  ;
- la concentration de l'extractant ;
- le pH initial de la phase aqueuse ;
- la concentration initiale du composé dans la phase aqueuse et sa forme dans les deux phases .

#### II.2.6 Le rendement de l'extraction R (%)

Le rendement d'une extraction R (%), est le pourcentage de la concentration du composé à extraire qui passe dans la phase organique par rapport à la concentration initiale du même composé dans la phase aqueuse.

$$R = \frac{C_{Porg}}{C_{PAq}} * 100$$

### II.2.7 La sélectivité

Dans l'extraction liquide-liquide, le solvant extractant souvent il entraîne avec le soluté soit le diluant soit une impureté. Le solvant doit privilégier le soluté par rapport aux impuretés et aux diluants. La capacité à séparer deux solutés dépend de l'importance relative de leurs rapports de distribution. Pour les solutés A et B, dont les rapports de distribution sont  $K_A$  et  $K_B$ , le facteur de séparation ou la sélectivité  $S$  est défini comme le rapport  $K_A/K_B$  où  $K_A > K_B$ . Le tableau 8 ci-dessous montre le degré de séparation réalisable avec une extraction, en supposant que  $K_A = 10^2$ , pour différentes valeurs de  $K_B$  et  $S$ . Pour une séparation essentiellement quantitative,  $S$  doit être au moins égale à  $10^5$ .

Une séparation peut être rendue plus efficace en ajustant les proportions de phases organiques et aqueuses. Le rapport optimal pour la meilleure séparation est donné par l'équation de sélectivité suivante :

$$S = \frac{K_A}{K_B} = \frac{X_A^I/X_A^{II}}{X_B^I/X_B^{II}} = \frac{X_A^I}{X_B^I} * \frac{X_B^{II}}{X_A^{II}}$$

**Tableau 8.** Séparation de deux solutés avec une seule extraction, en supposant des volumes égaux de chaque phase.

$K_A$	$K_B$	$S$	% d'extraction de A	% d'extraction de B
$10^2$	10	10	99	90.9
$10^2$	1	$10^2$	99	50.0
$10^2$	$10^{-1}$	$10^3$	99	9.1
$10^2$	$10^{-2}$	$10^4$	99	1.0
$10^2$	$10^{-3}$	$10^5$	99	0.1

### II.2.8 Les facteurs influençant l'extraction liquide-liquide

Beaucoup de facteurs indépendants de la nature du solvant sont susceptibles d'influencer l'extraction du soluté, parmi ces facteurs :

- La nature du soluté à extraire ;
- la variation de PH;
- la concentration de la phase aqueuse et organique ;
- le rapport volumique des deux phases ;
- la température ;
- le temps d'agitation ;
- le temps de décantation du mélange des deux phases ;
- la vitesse d'agitation.

## II.2.9 Notion de miscibilité et de solubilité

### - Miscibilité à l'eau

Un solvant est dit non miscible à l'eau lorsque, quand il est ajouté à celui-ci, il se crée deux phases distinctes.

Le composé à extraire doit être beaucoup plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général), Le tableau 9, résume la miscibilité des solvants.

#### - Exemples de miscibilité de deux liquides : eau / solvant organique

- Mélange eau-éthanol : il s'agit d'un mélange homogène, les deux liquides sont miscibles ;
- Mélange eau-cyclohexane : il s'agit d'un mélange hétérogène, les deux liquides ne sont pas miscibles ;
- Mélange eau-dichlorométhane (DCM) : c'est un mélange hétérogène, les deux liquides ne sont pas miscibles ;
- Mélange eau-éther : c'est un mélange hétérogène ; les deux liquides ne sont pas miscibles.

**Tableau 9.** Miscibilité des différents solvants organiques entre eux et avec l'eau

		Non miscible
		miscible
acétone		
acétonitrile		
benzène		
alcool de butyle		
tétrachlorure de carbone		
chloroforme		
cyclohexane		
dichloroéthane		
dichlorométhane		
diméthylformamide (DMF)		
diméthylsulfoxyde (DMSO)		
dioxane		
éthanol		
acetate d'éthyle		
ether d'éthyle		
heptane		
hexane		
isooctane		
isopropanol		
méthanol		
méthyl-t-butyl ether		
méthyl éthyl cétone		
pentane		
tetrahydrofurane		
toluène		
eau		
xylène		

## **II.2.10 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide**

### **1/ Avantages**

L'ELL présente de nombreux avantages, notamment :

- Le coût moins élevé : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ;
- La concentration des échantillons : L'utilisation de solvants volatils permet de récupérer le soluté par évaporation du solvant ;
- La purification ;
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées.

### **2/ Inconvénients**

- Nécessite parfois de grandes quantités de solvants ; surtout lorsqu'il s'agit de plusieurs processus d'extraction ;
- La toxicité des solvants ;
- Ce sont des techniques manuelles, et elles demandent du temps et du personnel car elles ne peuvent pas être automatisées.

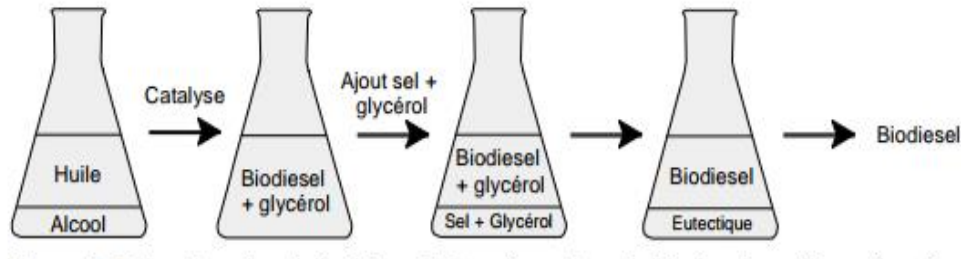
## **II.3 Exemples d'extraction et de séparation des composés organiques par les SEPs**

### **1/ Extraction du glycérol pour la purification du biodiesel [27]**

Une application intéressante de SEPs pour la purification du biodiesel brut par extraction du glycérol, un coproduit de la réaction de transesterification d'huiles végétales avec le méthanol ou l'éthanol. Ce principal sous-produit de l'industrie du biodiesel peut être séparé de la fraction lipidique, et/ou récupéré, en utilisant plusieurs méthodes : le lavage, l'adsorption sur gel de silice ou encore l'addition de chaux ou d'acide phosphorique. Cependant, ces techniques ne peuvent pas être utilisées à l'échelle industrielle en raison de leur coût et de la complexité de leur mise en œuvre.

Dans ce contexte, l'équipe d'Abbott a eu l'idée de développer une nouvelle stratégie qui consiste à extraire le glycérol du biodiesel brut sous la forme d'un SEP. Ce dernier est formé par l'ajout d'un sel qui, combiné au glycérol dans des proportions adéquates, forme une phase non miscible aisément séparable du biodiesel. (Principe général Figure 2)



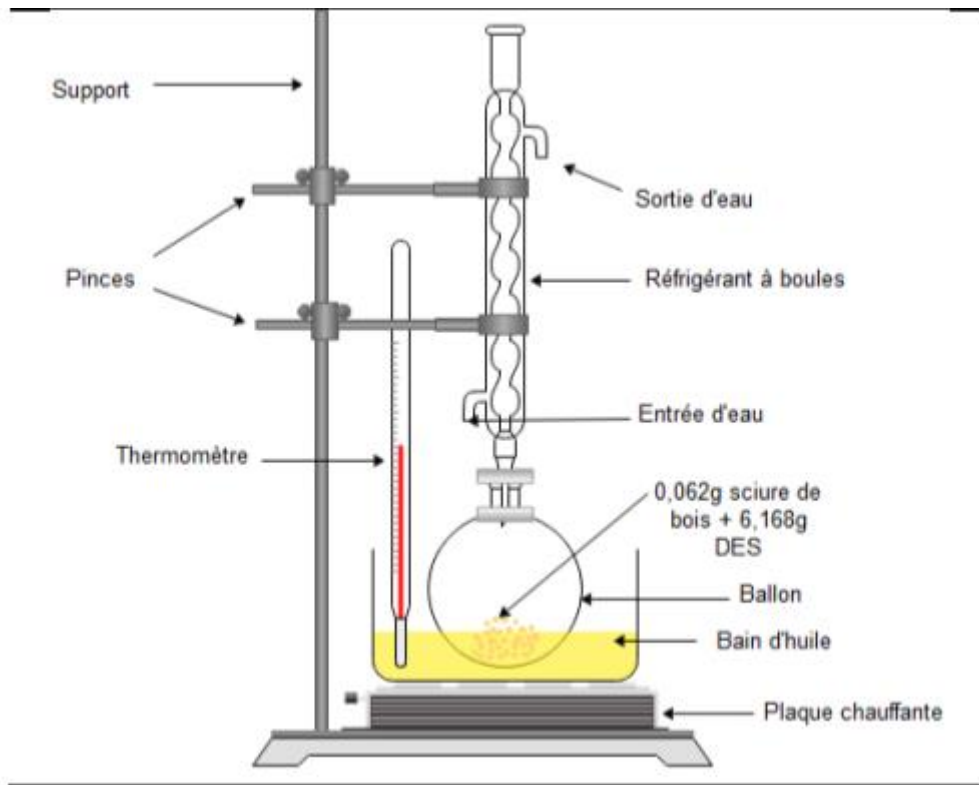


**Figure 6.** Extraction du glycérol issu de la préparation du biodiesel par formation d'un SEP

La première étude qui a été réalisée consistait en l'addition de sels d'ammonium purs directement au biodiesel brut, afin de créer spontanément un SEP avec le glycérol libéré au cours du processus de transestérification. Malheureusement, cette approche n'a pas abouti. La deuxième a eu pour but d'ajouter un SEP dans le biodiesel brut avec un ratio molaire en donneur de liaison hydrogène inférieur à celui de l'eutectique. Cette seconde stratégie s'est avérée être nettement plus efficace pour extraire le glycérol. Dans ces études, l'idée a été d'ajuster le ratio molaire du SEP ainsi que le ratio SEP/biodiesel dans le but d'obtenir, après extraction la totalité du glycérol formée pendant la réaction à la composition du ratio molaire eutectique. Par exemple, en 10 min il a été possible d'extraire 99% du glycérol provenant de la formation du biodiesel. Actuellement, de plus en plus de travaux sont réalisés dans le but d'optimiser les conditions d'extraction du glycérol en faisant varier la nature des sels cationiques (ammonium ou phosphonium), la nature du donneur de liaison hydrogène ou bien encore le ratio molaire avec la mise au point d'un système en continu.

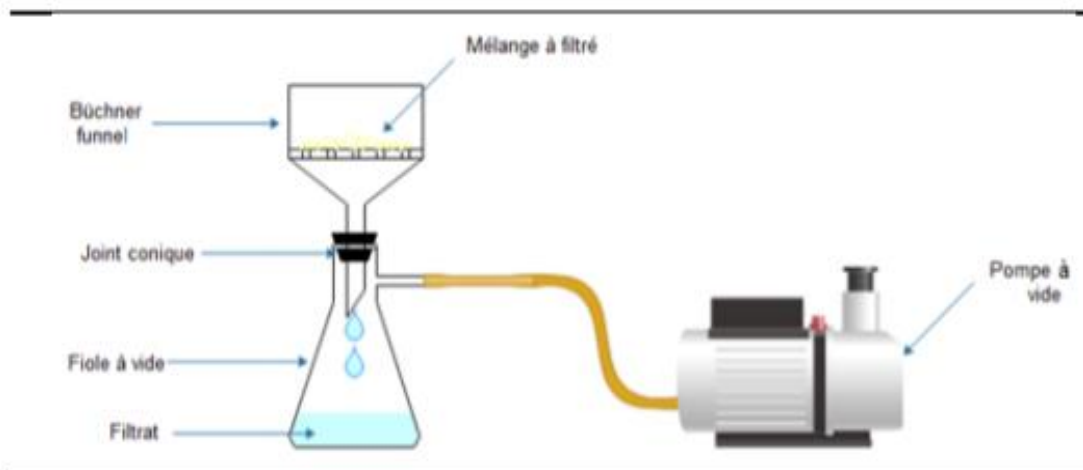
## **2/ Extraction de la cellulose [28]**

Le prétraitement de la sciure de bois par solvant eutectique profond a été réalisé par l'ajout de 0.062 g de la sciure de bois à 6.2 g de solvant eutectique profond (TBABr : Ethylène glycol) dans un ballon chauffé pendant 4 heures à une température prédéterminée (60-120°C) dans un bain d'huile et sous agitation douce.



**Figure 7.** Montage d'extraction de la cellulose

Après, le mélange réactionnel a été retiré de la source de chauffage (bain d'huile) et 5ml d'eau distillée ont été ajoutés. La sciure de bois prétraitée a été filtrée sous vide et lavée avec de l'eau distillée puis séchée.



**Figure 8.** Montage de filtration et de lavage sous vide

Après le séchage la sciure de bois récupérée, a été d'une couleur jaunâtre ce qui signifie l'existence de la lignine et l'hémicellulose.

La sciure du bois traité par le solvant eutectique profond à température de 40°C a été mise dans un bécher de 250ml contenant une solution de NaOH et H<sub>2</sub>O, sous agitation pendant un jour. Puis elle a été filtrée et rincée avec l'eau distillée jusqu'à avoir un pH=7.

**Observation :** diminution de l'intensité de la couleur de la sciure du bois. Après l'échantillon a été mise dans une solution diluée d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Le blanchiment a été effectué pendant une journée à 75°C et sous agitation pour aboutir à un produit complètement blanchit.



**Figure 9. a) cellulose b) : cellulose blanchit**

#### **II.4 Exemples d'extraction des composés organiques du milieu aqueux par les solvants eutectiques profonds hydrophobes SEPsH**

Récemment, une nouvelle génération de SEPs appelée SEPs hydrophobe (SEPsH) a été étudiée. Les SEPsH sont généralement non miscibles avec l'eau et ont une efficacité d'extraction élevée ; ainsi, ils ont été suggérés comme milieux d'extraction potentiel pour remplacer les solvants organiques toxiques ou les liquides ioniques hydrophobes coûteux. Depuis la première introduction des SEPsH en 2015 [29], un nombre croissant d'études sur l'application des SEPsH dans l'extraction d'analytes organiques à partir des solutions aqueuses ont été rapportées.

Kroon et al [29] ont étudié la performance des SEPs hydrophobe à base de d'acide décanoïque et de divers sels d'ammonium quaternaire, pour la récupération des acides gras des solutions aqueuses diluées. L'effet des chaînes alkyle sur l'hydrophobicité et l'équilibre du système diphasiques SEP-eau a été étudié. Marrucho et son groupe ont étudié l'extraction de quatre molécules différentes, la caféine, le tryptophane, l'acide isophtalique et la vanilline (voir tableau 10), à l'aide des SEPsH à base de menthol. Leur solubilité dans l'eau a été mesurée par la même équipe et est de 1.2 à 1.6 %, ce qui est bien inférieur à ceux des SEPsH à base d'ammonium quaternaire [30].

**Tableau 10.** Exemples de différents composés organiques extraient du milieu aqueux par les SEPsH

SEPsH			Composé extrait	Réf	
ALH	DLH	Proportion en nombre de mole			
N4444-Cl		1 : 2	Acide acétique Acide propionique Acide butyrique	[29]	
N8881-Cl		1 : 2			
N7777-Cl	Acide décanoïque	1 : 2			
N8888-Cl		1 : 2			
N8881-Br		1 : 2			
N8888-Br		1 : 2			
Menthol	Acide pyruvique	1 : 2	Caféine	[30]	
	Acide acétique	1 : 1	Tryptophane		
	Acide lactique	1 : 2	Acide isophtalique		
	Acide dodécanoïque	2 : 1	Vanilline		
	Acide octanoïque	1 : 1	Pesticides : Imidaclopride Acétamipride, Nitenpyram Thiaméthoxame		[31]
	Acide décanoïque	1 : 1			
	Acide dodécanoïque	2 : 1			
		Acide dodécanoïque	2 : 1	Ethanol 1-Propanol 1-Butanol	[32]

### **II.5 Extraction des composés inorganiques du milieu aqueux par les solvants eutectiques profonds hydrophobes SEPsH**

N. Schaeffer et al [33] a étudié l'extraction et la séparation du Cu(II) du milieu aqueux en utilisant les solvants à eutectique profond hydrophobes à base de menthol et thymol avec les différents acides carboxyliques (voir le tableau 11). S. Ruggeri et al [34] ont également étudié l'extraction et la séparation du milieu aqueux par électrodéposition des métaux (Cu(II)),

Ni(II), Cr(III) et Cr(VI)) en utilisant le solvant à eutectique profond hydrophobe (le chlorure de tetrabutylammonium : acide décanoïque) avec une proportion molaire de (1:2)

**Tableau 11.** Exemples de différents composés inorganiques extraient du milieu aqueux par les SEPsH

ALH	DLH	Proportion en nombre de mole		
<b>Menthol</b>	Acide octanoïque	3 :2	Cu (II)	[33]
	Acide décanoïque	3 :2		
	Acide dodécanoïque	4 :1		
	Acide tétradécanoïque	4 :1		
	Acide hexadécanoïque	17 :3		
	Acide octadécanoïque	9 :1		
<b>Thymol</b>	Acide octanoïque	21 :29	Cu (II)	[33]
	Acide décanoïque	1 :1		
	Acide dodécanoïque	11 :9		
	Acide tétradécanoïque	3 :1		
	Acide hexadécanoïque	4 :1		
	Acide octadécanoïque	9 :1		
<b>N<sub>4444</sub>-Cl</b>	Acide décanoïque	1 :2	Cu (II) Ni (II) Cr (III) Cr (VI)	[34]

## II.6 Applications des solvants à eutectique profond pour la capture du CO<sub>2</sub>

Ces dernières années, une attention croissante a été portée au changement climatique mondial. De plus, l'augmentation exponentielle des émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, particulièrement le dioxyde de carbone résultant de la combustion de combustibles fossiles, qui représentent le pourcentage le plus élevé des gaz à effet de serre, ne reflète pas un modèle énergétique durable. Parmi les objectifs de protocole de Kyoto , la réduction, d'au moins de 5 % par rapport au niveau de 1990 les émissions de six gaz à effet de serre : dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote et trois substitués des chlorofluorocarbones. En conséquence, la capture et le stockage du carbone (CSC) s'avèrent être l'une des initiatives les plus importantes pour atténuer cet effet du réchauffement

climatique. Le défi est de développer une technologie qui nous permettra d'accomplir cette tâche de manière environnementale, économique et efficace au cours des prochaines années. Actuellement, les méthodes d'absorption chimique utilisant des solutions aqueuses d'amines ou d'ammoniac sont la technologie de choix pour la capture du  $\text{CO}_2$ . Ces technologies affichent des capacités d'absorption de  $\text{CO}_2$  élevées grâce à la formation de liaisons chimiques. Cette méthode présente cependant plusieurs préoccupations. Une utilisation intensive de l'énergie est nécessaire pour rompre les liaisons chimiques entre les absorbants et le  $\text{CO}_2$  absorbé, ce qui représente un coût élevé lié à l'étape de désorption. Les amines peuvent corroder rapidement les tuyaux en acier, les pompes, etc. Par conséquent, la concentration de l'absorbant d'amine dans la solution est limitée, et donc la capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$  est réduite. Les amines et l'ammoniac sont susceptibles de se dégrader thermiquement ou par des réactions chimiques, ce qui entraîne la perte d'absorbants actifs, produit des flux de déchets supplémentaires et entraîne donc des coûts d'exploitation supplémentaires. En raison de leur volatilité, les amines et l'ammoniac sont dans une certaine mesure perdus dans le flux de gaz - la régénération augmente ainsi le coût du procédé et l'impact environnemental est le principal inconvénient, a poussé les chercheurs à envisager de nouveaux solvants possibles pour le même but. Dernièrement, il a été constaté que les solvants eutectiques profonds (SEPs) en tant que nouvelle génération de solvants sont considérés comme une alternative plus économique par rapport aux solvants organiques usuels et aux liquides ioniques qui présentent une toxicité élevée et leur prix de revient très coûteux [35, 36].

Jusqu'à présent, différents SEPs ont été étudiés comme absorbants de  $\text{CO}_2$  et la plupart d'entre eux étaient à base de chlorure de choline (ChCl). Li et *al.* ont rapporté la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une variété de SEPs à base de chlorure de choline et de phénol à différents rapports molaires [1: 2], [1 :3], et [1 :4]. Le chlorure de choline avec diéthylène glycol (1:3) est également étudié [37]. A 313 K et 40 bar, ces SEPs ont montrés une faible capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$  avec des valeurs inférieures à 1 mol/kg. Dans d'autres études des SEPs à base de chlorure de choline tels que ChCl – urée [38, 39], ChCl -éthylène glycol [40] et ChCl – glycérol [41] en rapport molaire [1:2], présentes des valeurs de solubilité plus élevés (supérieurs à 1). Dans les mêmes conditions de température et de pression, la valeur de solubilité de  $\text{CO}_2$  la plus élevés est observés dans les deux SEPs à base de bromure de tétrabutylphosphonium (TBP Br) : le [TBPBr : phénol] et [TBPBr : diéthylène glycol], pour le même rapport molaire [1:4], les valeurs de la solubilité sont égales à 6.03 et 7.30 mol/kg respectivement [42, 43]. Sur la base des résultats présentés dans la littérature, la solubilité de  $\text{CO}_2$  dans les solvants à eutectique profond est influencée par plusieurs facteurs, notamment la nature de donneur et d'accepteur de liaison hydrogène (DLH/ALH), leurs rapports molaires, la pression et la température. Généralement la solubilité de  $\text{CO}_2$  augmente avec l'augmentation de la pression, par contre une augmentation de la température entraîne une diminution de l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans les SEPs. La comparaison de la solubilité du  $\text{CO}_2$

dans les SEP à base d'acide acétique indique que la solubilité du dioxyde de carbone augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du ALH. Par exemple, la solubilité de CO<sub>2</sub> a augmenté de 1.177 à 1.411 mol kg<sup>-1</sup> lorsque la longueur de la chaîne alkyle a augmenté de l'éthyle au butyle (c'est-à-dire du tétraéthylammonium au tétrabutylammonium), De même, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle de DLH entraîne également une augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub>. Par exemple, en augmentant la longueur de la chaîne alkyle de l'acide acétique à l'acide octanoïque dans le chlorure de tétraéthylammonium, la solubilité du CO<sub>2</sub> a augmenté de 1.230 à 1.390 mol kg<sup>-1</sup>[44], les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau 12.

**Tableau 12.** Solubilité du CO<sub>2</sub> dans quelques SEPs

SEP		Ration molaire	Solubilité de CO <sub>2</sub> (mol/kg)	Ref
ALH	DLH			
ChCL	Diéthylène glycol	1 :3	<1	[37]
	Ethylène glycol	1 :2	>1	[38, 39]
	Glycérol	1 :2		[40]
	Urée	1 :2		[41]
TBPBr	Phénol	1 :4	6.030	[42]
	Diéthylène glycol	1 :4	7.300	[43]
TEACl	Acide acétique	1 :2	1.230	[44]
	Acide acétique	1 :3	1.177	
	Acide octanoïque	1 :3	1.390	
TBACl	Acide acétique	1 :2	1.411	

Une autre étude de la capture du CO<sub>2</sub> chimiquement par le chlorhydrate de polyamine, qui a plus d'une fonction amine libre (**Figure10**) utilisé comme ALH, a été réalisée sous de faibles pressions partielles de CO<sub>2</sub>. Le thymol, qui a un groupement hydroxyle phénolique, légèrement soluble dans l'eau, pourrait être utilisé comme DLH. Les résultats obtenus indiquent que ces SEPs pouvaient être utilisés pour absorber le CO<sub>2</sub> avec une capacité élevée, jusqu'à 1.355 mol CO<sub>2</sub> / mol SEP dans ([TEPA]Cl-thymol) avec un rapport molaire (1:3) à 40 °C et pression ambiante. Même si la pression partielle diminuait à 10.1 kPa, la capacité de CO<sub>2</sub> pourrait encore atteindre 0.592 mol CO<sub>2</sub> / mol SEP dans à 50 °C. La diminution de la

température et l'augmentation de la pression partielle pourraient augmenter la capture de CO<sub>2</sub> dans ces SEPs.

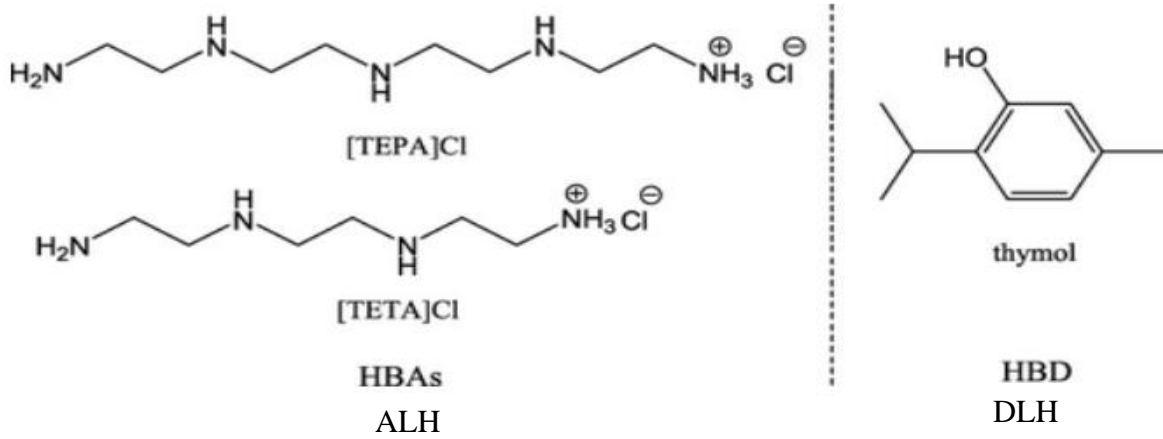


Figure 10. La structure de ALH et de DLH

Les groupements amines libres dans [TETA]Cl sont les principaux groupements de l'absorption de CO<sub>2</sub> par le SEP. Comme aucune liaison chimique ne peut être trouvée entre le thymol et le CO<sub>2</sub>, le thymol peut uniquement absorber physiquement le CO<sub>2</sub> pendant l'absorption. Le mécanisme possible d'absorption de CO<sub>2</sub> par ces SEPs est illustré dans la Figure 11. Pour l'absorption chimique, une mole d'amine libre dans les SEP peut capturer chimiquement 0.5 mole de CO<sub>2</sub>.

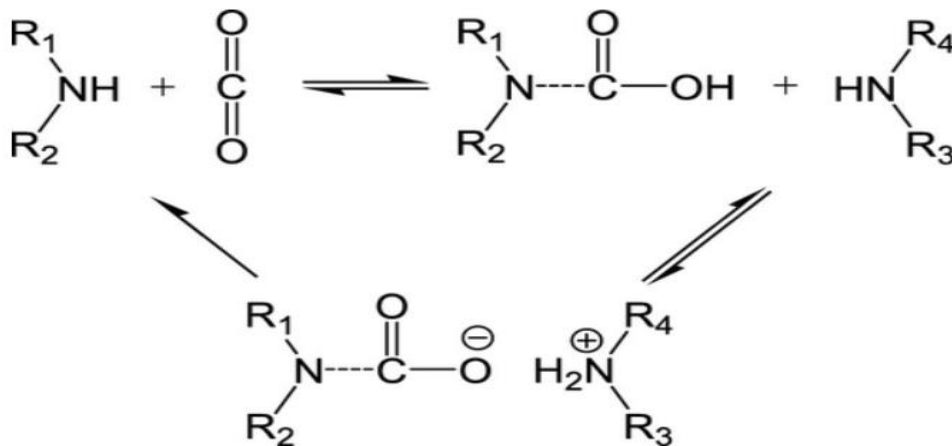


Figure 11. Mécanisme chimique d'absorption de CO<sub>2</sub> par les groupements amines libres



# *CONCLUSION*

## **Conclusion**

Dans ce travail une étude bibliographique détaillée, est réalisée sur les solvants à eutectique profond. Nous avons étudié, leurs propriétés physico-chimiques, telles que : le point de fusion, la masse volumique, la viscosité, la stabilité thermique, la toxicité et la biodégradabilité. Nous avons également montré l'utilité de ces solvants, dans l'extraction et la séparation des composés organiques ou inorganiques du milieu aqueux. Comme nous avons fait une revue bibliographique, sur leur utilisation, dans la capture du gaz à effet de serre, le CO<sub>2</sub>.

Les solvants à eutectique profond présentent des propriétés très intéressantes telles que :

- La simplicité de leur préparation
- Leur faible viscosité
- Leur faible cout
- La solvation des composés organiques et inorganiques
- La faible volatilité
- Leur biodégradabilité
- La non toxicité
- Leur absorption des gaz

Grace à ces propriétés les SEPs sont classés dans la famille des solvants verts qui ne portent pas atteinte à l'environnement, et sont des solvants prometteurs pour la substitution des différents solvants organiques usuels et même des liquides ioniques dans les différents domaines de l'industrie chimique.

*RÉFÉRENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*

## ***Références bibliographiques***

- [1] Martins, M.A.R.; Pinho, S.P.; Coutinho, J.A.P. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures. *J. Solution Chem.* 2019, 48, 962–982.
- [2] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures electronic supplementary information (ESI) available: spectroscopic data. *Chem. Commun.*, (2003), 70–71.
- [3] Abbott A.P., Barron J.C., Ryder K.S., Wilson D. Eutectic-Based ionic liquids with metal-containing anions and cations, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 6495–6501.
- [4] Abranches D.O., Martins M.A.R., Silva L.P., Schaeffer N., Pinho S.P., Coutinho J.A.P. Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: The quest for type V DES. *Chem. Commun.* 2019, 55, 10253–10256.
- [5] Liu, Y. *et al.* Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives, *Journal of Natural Products*, 2018, 81, 679-690.
- [6] Choi, Y. H. *et al.* Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology, *Plant Physiology*, 2011, 156, 1701-1705.
- [7] Dai, Y., Spromsen, J. V., Witkamp, G. -J., Verpoorte, R., Choi, Y. H., Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology, *Analytica Chimica Acta*, 2013, 766, 61-68.
- [8] Florindo, C., Oliveira, F. S., Rebelo, L. P. N., Fernandes, A. M., Marrucho, I. M., Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10), 2416–2425.
- [9] Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004), Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29), 9142–9147.
- [10] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 7108–7146.
- [11] Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21), 11060–11082.
- [12] Tang, B., & Row, K. H., Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*, 2013, 144(10), 1427–1454.

- [13]García G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M., Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications, *Energy Fuels*, 2015, 29, 2616–2644.
- [14] Yadav, A., Trivedi, S., Rai, R., Pandey, S., Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15) K, *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 367, 135–142.
- [15] Kareem, M. A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M., PhosphoniumBased Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(11), 4632–4637.
- [16]D’Agostino, C., Harris, R. C., Abbott, A. P., Gladden, L. F., Mantle, M. D., (2011). Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by <sup>1</sup>H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 21383-21391.
- [17]Sarmad, S., Xie, Y., Mikkola, J.-P., Ji, X., Screening of deep eutectic solvents (DESs) as green CO<sub>2</sub> sorbents: from solubility to viscosity, *New Journal of Chemistry*, 2017, 41, 290–301.
- [18] Zhao, H., Baker, G. A., Holmes, S., New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, 9, 1908-1916.
- [19]Maugeri, Z., Domínguez de María, P., Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols, *RSC Adv.*, 2012, 2, 421–425.
- [20]Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Basicity and stability of urea deep eutectic solvents, *RSC Adv.*, 2016, 6, 5485–5490.
- [21]Hayyan, M., Hashim, M.A., Hayyan, A. et al., Are deep eutectic solvents benign or toxic?, *Chemosphere*, 2013, 90, 2193–2195.
- [22]Hayyan, M., Hashim, M.A., Al-Saadi, M.A. et al., Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents, *Chemosphere*, 2013, 93, 455–459.
- [23]Radošević, K., CvjetkoBubalo, M., GaurinaSrček, V., Grgas, D., Landeka, T., Dragičević, I., Radojčić, C., Redovniković, C., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2015, 112, 46–53.
- [24]Juneidi, I., Hayyan, M., Hashim, M. A., Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents, *RSC Advances*, 2015, 5, 83636–83647.
- [25] Zhao, B.-Y., Xu, P., Yang, F.-X., Wu, H., Zong, M.-H., Lou, W.-Y., Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3, 2746–2755.

- [26] Wen, Q., Chen, J.-X., Tang, Y.-L., Wang, J., & Yang, Z., Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 2015, 132, 63–69.
- [27] Meléna Robert, Mémoire de Master 2, les solvants eutectiques comme milieu d'extraction de composés polaires bioactifs à partir de sons céréaliers, INRA, Montpellier, France, 2017.
- [28] Ait Ouddour Manel et Berdaoui Amel, Mémoire de Master 2 isolation de la cellulose à partir de la farine du bois, Université S. DAHLAB dE Blida, Algérie, 2019.
- [29] Van Osch, D.J.G.P., Zubeir, L.F., Van den Bruinhorst, A., Rocha, M.A.A., Kroon, M.C., Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants, *Green Chem.* 2015, 17, 4518-4521.
- [30] Ribeiro, B.D., Florindo, C., Iff, L.C., Coelho, M.A., Marrucho, I.M., ACS Sustain. Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents, *Chem. Eng.*, 2015, 3, 2469-2477.
- [31] C. Florindo, L. Branco, I. Marrucho, Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments, *Fluid Phase Equilib.*, 2017, 448, 135-142.
- [32] Verma, R., Banerjee, T., Liquid–Liquid Extraction of Lower Alcohols Using Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent: Experiments and COSMO-SAC Predictions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57, 3371-3381.
- [33] Schaeffer, N., Martins, M.A., Neves, C.M., Pinho, S.P., Coutinho, J.A., Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 8104e8107.
- [34] Ruggeri, S., Poletti, F., Zanardi, C., Pigani, L., Zanfognini, B., Corsi, E., Dossi, N., Salomaki, M., Kivela, H., Lukkari, J., Chemical and electrochemical properties of a hydrophobic deep eutectic solvent, *Electrochim. Acta*, 2019, 295, 124-129.
- [35] Zhang, L., Chen, J., Lv, J. X., Wang, S. F., Cui, Y., Screening of deep eutectic solvents (DESs) as green CO<sub>2</sub> sorbents: from solubility to viscosity, *Asian J. Chem.*, 2013, 25, 23355–23358.
- [36] Wang, C., Luo, X. Zhu, X., Cui, G., Jiang, D., Deng, D., Li, H., Dai, S., The strategies for improving carbon dioxide chemisorption by functionalized ionic liquids, *RSC Adv.*, 2013, 3, 15518–15527.
- [37] Zubeir, L.F., Van Osch, D.J.G.P., Rocha, M.A.A., Banat, F., Kroon, M.C., Carbon Dioxide Solubilities in Decanoic Acid-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents, *J. Chem. Eng. Data.* 2018, 63, 913–919.

- [38] Dietz, C.H.J.T., Creemers, J.T., Meuleman, M.A., Held, C., Sadowski, G., Van Sint Annaland, M., Gallucci, F., Kroon, M.C., Determination of the Total Vapor Pressure of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: Experiments and Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Modeling, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 4047–4057.
- [39] Leron, R.B., Caparanga, A. Li, M.-H., Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at  $T=303.15\text{--}343.15\text{K}$  and moderate pressures, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2013, 44, 879–885.
- [40] Leron, R.B., Li, M.H., Solubility of carbon dioxide in a choline chloride–ethylene glycol based deep eutectic solvent, *Thermochimica Acta.* 2013, 551, 14–19.
- [41] Li, G., Deng, D., Chen, Y., Shan, H., Ai, N., Solubilities and thermodynamic properties of  $\text{CO}_2$  in choline-chloride based deep eutectic solvents, *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 2014, 75, 58–62.
- [42] Leron, R.B., Li, M.H., Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures, *The Journal of Chemical Thermodynamics.* 2013, 57, 131–136.
- [43] Wang, J., Cheng, H., Song, Z., Chen, L., Deng, L., Qi, Z., Carbon Dioxide Solubility in Phosphonium-Based Deep Eutectic Solvents: An Experimental and Molecular Dynamics Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 17514–17523.
- [44] Sarmad, S., Xie, Y., Mikkola, J.P., Ji, X., Screening of deep eutectic solvents (DESs) as green  $\text{CO}_2$  sorbents: from solubility to viscosity. *New Journal of Chemistry,* 2017, 41, 290–301.

# *ANNEXES*



## Annexe 1 : Solubilité de CO<sub>2</sub> dans différents SEPs [44]

Salt	HBD	Molar ratio salt:HBD	Temperature (K)	Pressure (MPa)	mol/kg	mol/mol
choline chloride	urea	1:1.5	313.15	11.84	2.7380	0.201
choline chloride	urea	1:1.5	323.15	12.52	2.5696	0.191
choline chloride	urea	1:1.5	333.15	12.50	2.2609	0.172
choline chloride	urea	1:2	313.15	12.50	5.1646	0.309
choline chloride	urea	1:2	323.15	11.10	4.2934	0.271
choline chloride	urea	1:2	333.15	12.73	4.2721	0.270
choline chloride	urea	1:2.5	313.15	12.45	3.0767	0.203
choline chloride	urea	1:2.5	323.15	12.28	2.7600	0.186
choline chloride	urea	1:2.5	333.15	12.55	2.4390	0.168
choline chloride	glycerol	1:2	303.15	5.863	3.6929	0.2859
choline chloride	glycerol	1:2	313.15	5.991	3.0718	0.2490
choline chloride	glycerol	1:2	323.15	6.170	2.6508	0.2224
choline chloride	glycerol	1:2	333.15	6.265	2.1243	0.1865
choline chloride	glycerol	1:2	343.15	6.347	1.6010	0.1473
choline chloride	triethylene glycol	1:4	298.15	1	0.2954	0.0419
choline chloride	ethylene glycol	1:4	298.15	1	0.3034	0.0230
choline chloride	ethylene glycol	1:8	298.15	1	0.3806	0.0262
choline chloride	urea	1:4	298.15	1	0.3237	0.0240
choline chloride	urea	1:2.5	298.15	1	0.2604	0.0211
choline chloride	glycerol	1:3	298.15	1	0.4574	0.0454
choline chloride	glycerol	1:8	298.15	1	0.3242	0.0306
choline chloride	ethanolamine	1:6	298.15	1	1.7025	0.1096
choline chloride	diethanolamine	1:6	298.15	1	0.9260	0.0925
benzyltriphenylphosphonium chloride	glycerol	1:12	298.15	1	0.4686	0.0511
butyltriphenylphosphonium bromide	ethylene glycol	1:12	298.15	1	0.6018	0.0503
methyltriphenylphosphonium bromide	ethanolamine	1:6	298.15	1	1.6286	0.1441
methyltriphenylphosphonium bromide	ethanolamine	1:7	298.15	1	1.4617	0.1254
methyltriphenylphosphonium bromide	ethanolamine	1:8	298.15	1	1.4360	0.1189
tetrabutylammonium bromide	ethanolamine	1:6	298.15	1	1.3438	0.1168
tetrabutylammonium bromide	diethanolamine	1:6	298.15	1	0.8487	0.1036
tetrabutylammonium bromide	triethanolamine	1:3	298.15	1	0.4702	0.0830
choline chloride	urea	1:2	303.15	5.654	3.5592	0.2355
choline chloride	urea	1:2	313.15	5.722	3.1151	0.2124
choline chloride	urea	1:2	323.15	5.782	2.7870	0.1944
choline chloride	urea	1:2	333.15	5.845	2.3945	0.1717
choline chloride	urea	1:2	343.15	5.911	1.9860	0.1467
choline chloride	phenol	1:2	293.15	0.494	0.1945	0.0208
choline chloride	phenol	1:2	303.15	0.510	0.1587	0.0170
choline chloride	phenol	1:2	313.15	0.503	0.1380	0.0149
choline chloride	phenol	1:2	323.15	0.520	0.1054	0.0114
choline chloride	phenol	1:3	293.15	0.508	0.2052	0.0212
choline chloride	phenol	1:3	303.15	0.514	0.1707	0.0177
choline chloride	phenol	1:3	313.15	0.507	0.1499	0.0156
choline chloride	phenol	1:3	323.15	0.513	0.1276	0.0133
choline chloride	phenol	1:4	293.15	0.509	0.2108	0.0213
choline chloride	phenol	1:4	303.15	0.523	0.1692	0.0172
choline chloride	phenol	1:4	313.15	0.504	0.1542	0.0157
choline chloride	phenol	1:4	323.15	0.529	0.1300	0.0132
choline chloride	diethylene glycol	1:3	293.15	0.513	0.1687	0.0189
choline chloride	diethylene glycol	1:3	303.15	0.524	0.1501	0.0169
choline chloride	diethylene glycol	1:3	313.15	0.515	0.1261	0.0142
choline chloride	diethylene glycol	1:3	323.15	0.518	0.1029	0.0116
choline chloride	diethylene glycol	1:4	293.15	0.509	0.1852	0.0205
choline chloride	diethylene glycol	1:4	303.15	0.519	0.1509	0.0167
choline chloride	diethylene glycol	1:4	313.15	0.518	0.1326	0.0147
choline chloride	diethylene glycol	1:4	323.15	0.527	0.1084	0.0121
choline chloride	triethylene glycol	1:3	293.15	0.504	0.1909	0.0274
choline chloride	triethylene glycol	1:3	303.15	0.512	0.1612	0.0232
choline chloride	triethylene glycol	1:3	313.15	0.510	0.1340	0.0194
choline chloride	triethylene glycol	1:3	323.15	0.516	0.1126	0.0163
choline chloride	triethylene glycol	1:4	293.15	0.513	0.1941	0.0280
choline chloride	triethylene glycol	1:4	303.15	0.513	0.1708	0.0247
choline chloride	triethylene glycol	1:4	313.15	0.519	0.1390	0.0202
choline chloride	triethylene glycol	1:4	323.15	0.520	0.1144	0.0167
choline chloride	ethylene glycol	1:2	303.15	5.863	3.1265	0.2156
choline chloride	ethylene glycol	1:2	313.15	5.902	2.6142	0.1870
choline chloride	ethylene glycol	1:2	323.15	6.167	2.1903	0.1615
choline chloride	ethylene glycol	1:2	333.15	6.104	1.5824	0.1221
choline chloride	ethylene glycol	1:2	343.15	6.323	1.2168	0.0966
choline chloride	1,4-butanediol	1:3	293.15	0.509	0.1624	0.0164
choline chloride	1,4-butanediol	1:3	303.15	0.495	0.1410	0.0142

choline chloride	1,4-butanediol	1:3	313.15	0.503	0.1196	0.0121
choline chloride	1,4-butanediol	1:3	323.15	0.526	0.1014	0.0103
choline chloride	1,4-butanediol	1:4	293.15	0.513	0.1560	0.0154
choline chloride	1,4-butanediol	1:4	303.15	0.503	0.1364	0.0135
choline chloride	1,4-butanediol	1:4	313.15	0.507	0.1208	0.0119
choline chloride	1,4-butanediol	1:4	323.15	0.519	0.1031	0.0102
choline chloride	2,3-butanediol	1:3	293.15	0.511	0.1501	0.0152
choline chloride	2,3-butanediol	1:3	303.15	0.513	0.1377	0.0139
choline chloride	2,3-butanediol	1:3	313.15	0.529	0.1251	0.0127
choline chloride	2,3-butanediol	1:3	323.15	0.514	0.1140	0.0116
choline chloride	2,3-butanediol	1:4	293.15	0.500	0.1915	0.0188
choline chloride	2,3-butanediol	1:4	303.15	0.511	0.1695	0.0167
choline chloride	2,3-butanediol	1:4	313.15	0.511	0.1469	0.0145
choline chloride	2,3-butanediol	1:4	323.15	0.512	0.1320	0.0130
choline chloride	1,2-propanediol	1:3	293.15	0.514	0.1827	0.0165
choline chloride	1,2-propanediol	1:3	303.15	0.517	0.1543	0.0140
choline chloride	1,2-propanediol	1:3	313.15	0.515	0.1264	0.0115
choline chloride	1,2-propanediol	1:3	323.15	0.524	0.1031	0.0094
choline chloride	1,2-propanediol	1:4	293.15	0.501	0.1884	0.0165
choline chloride	1,2-propanediol	1:4	303.15	0.517	0.1474	0.0129
choline chloride	1,2-propanediol	1:4	313.15	0.525	0.1208	0.0106
choline chloride	1,2-propanediol	1:4	323.15	0.520	0.0989	0.0087
choline chloride	levulinic acid	1:3	303.15	0.570	0.2549	0.0320
choline chloride	levulinic acid	1:3	313.15	0.580	0.2180	0.0259
choline chloride	levulinic acid	1:3	323.15	0.579	0.1738	0.0208
choline chloride	levulinic acid	1:3	333.15	0.583	0.1526	0.0183
choline chloride	levulinic acid	1:4	303.15	0.575	0.2700	0.0316
choline chloride	levulinic acid	1:4	313.15	0.566	0.2319	0.0273
choline chloride	levulinic acid	1:4	323.15	0.584	0.1937	0.0229
choline chloride	levulinic acid	1:4	333.15	0.587	0.1562	0.0185
choline chloride	levulinic acid	1:5	303.15	0.566	0.2869	0.0333
choline chloride	levulinic acid	1:5	313.15	0.573	0.2410	0.0281
choline chloride	levulinic acid	1:5	323.15	0.580	0.2038	0.0239
choline chloride	levulinic acid	1:5	333.15	0.581	0.1694	0.0199
choline chloride	furfuryl alcohol	1:3	303.15	0.583	0.1856	0.0197
choline chloride	furfuryl alcohol	1:3	313.15	0.581	0.1618	0.0173
choline chloride	furfuryl alcohol	1:3	323.15	0.585	0.1383	0.0148
choline chloride	furfuryl alcohol	1:3	333.15	0.586	0.1208	0.0129
choline chloride	furfuryl alcohol	1:4	303.15	0.581	0.2196	0.0228
choline chloride	furfuryl alcohol	1:4	313.15	0.569	0.1753	0.0183
choline chloride	furfuryl alcohol	1:4	323.15	0.566	0.1566	0.0164
choline chloride	furfuryl alcohol	1:4	333.15	0.585	0.1389	0.0146
choline chloride	furfuryl alcohol	1:5	303.15	0.577	0.2276	0.0234
choline chloride	furfuryl alcohol	1:5	313.15	0.570	0.1924	0.0198
choline chloride	furfuryl alcohol	1:5	323.15	0.573	0.1743	0.0180
choline chloride	furfuryl alcohol	1:5	333.15	0.577	0.1486	0.0154
tetramethylammonium chloride	lactic acid	1:2	308.15	1.992	0.6471	0.0588
tetraethylammonium chloride	lactic acid	1:2	308.15	1.993	0.8207	0.0725
tetrabutylammonium chloride	lactic acid	1:2	308.15	1.992	0.9546	0.1272
tetramethylammonium chloride	lactic acid	1:2	318.15	1.993	0.5487	0.0503
tetraethylammonium chloride	lactic acid	1:2	318.15	1.992	0.6866	0.0614
tetrabutylammonium chloride	lactic acid	1:2	318.15	1.992	0.8117	0.1103
choline chloride	lactic acid	1:2	303.29	0.829	0.2386	0.0248
choline chloride	lactic acid	1:2	303.29	1.655	0.4896	0.0496
choline chloride	lactic acid	1:2	303.29	2.580	0.7519	0.0742
choline chloride	lactic acid	1:2	303.29	3.591	1.0367	0.0995
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.0185	308.2	4.376	2.1289	0.1690
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.0185	318.2	4.352	1.8302	0.1470
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.0185	328.2	4.480	1.7233	0.1390
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.0910	308.2	4.504	1.8840	0.1510
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.0910	318.2	4.356	1.7233	0.1390
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.0910	328.2	4.457	1.5909	0.1290
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.183	308.2	4.499	1.7766	0.1430
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.183	318.2	4.396	1.6041	0.1300
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:0.183	328.2	4.486	1.3432	0.1100
choline chloride	glycerol-MTBD	1:2:6	ambient	ambient	2.2727	0.2389
choline chloride	glycerol-DBU	1:2:6	ambient	ambient	0.8068	0.0998
choline chloride	glycerol-DBN	1:2:6	ambient	ambient	2.3410	0.2175
choline chloride	glycerol-DBN	1:2:3	ambient	ambient	2.1818	0.2021
choline chloride	glycerol-DBN	1:2:7	ambient	ambient	2.3864	0.2216
choline chloride	glycerol-DBN	1:2:8	ambient	ambient	2.3409	0.2189
choline chloride	glycerol-DBN	1:3:10	ambient	ambient	2.3636	0.2187
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:50%w	313.2	0.7841	—	0.111
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:50%w	333.2	0.8567	—	0.107
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:50%w	353.2	0.7836	—	0.097
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:60%w	313.2	0.8061	—	0.103
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:60%w	333.2	0.9036	—	0.102
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:60%w	353.2	0.8834	—	0.096

---

choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:70%w	313.2	0.8096	—	0.097
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:70%w	333.2	0.9246	—	0.097
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O	1:2:70%w	353.2	0.8757	—	0.088
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	50%w-15%w	313.2	0.8185	—	0.229
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	50%w-15%w	333.2	0.8558	—	0.181
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	50%w-15%w	353.2	0.8041	—	0.197
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	60%w-10%w	313.2	0.8253	—	0.202
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	60%w-10%w	333.2	0.8349	—	0.181
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	60%w-10%w	353.2	0.8588	—	0.171
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	70%w-5%w	313.2	0.8133	—	0.189
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	70%w-5%w	333.2	0.8294	—	0.171
choline chloride	urea-H <sub>2</sub> O-MEA	70%w-5%w	353.2	0.8086	—	0.148

---

## Annexe 2 : Viscosité des différents SEPs [44]

Salt	HBD	Molar ratio (Salt:HBD)	Viscosity (mPa.s)	Temperature (K)
choline chloride	urea	1:2	1571	298.15
choline chloride	glucose	1:1	34400	323.15
choline chloride	glucose	1:1	4470	343.15
choline chloride	glucose	1:1	560	373.15
choline chloride	xylitol	1:1	5230	303.15
choline chloride	xylitol	1:1	860	323.15
choline chloride	xylitol	1:1	250	343.15
choline chloride	sorbitol	1:1	12730	303.15
choline chloride	sorbitol	1:1	2000	323.15
choline chloride	sorbitol	1:1	480	343.15
tetrabutylammonium bromide	ethylene glycole	1:1.5	150	303.15
tetrabutylammonium bromide	1,3-ropandiol	1:1.5	220	303.15
tetrabutylammonium bromide	1,5-pentandiol	1:1.5	300	333.15
tetrabutylammonium bromide	glycerol	1:3	467.2	303.15
choline chloride	oxalic acid	1:1	585.28	303.15
choline chloride	ethylene glycole	1:1	33.911	303.15
choline chloride	triethanolamine	1:1	80.732	303.15
tetrapropylammonium bromide	ethylene glycol	1:3	5.2	303.15
tetrapropylammonium bromide	ethylene glycol	1:3	86.1	293.15
tetrapropylammonium bromide	ethylene glycol	1:3	8.6	353.15
tetrapropylammonium bromide	ethylene glycol	1:5	32.8	303.15
tetrapropylammonium bromide	triethylene glycol	1:2.5	78.2	303.15
tetrapropylammonium bromide	triethylene glycol	1:4	61.8	303.15
tetrapropylammonium bromide	triethylene glycol	1:4	117.0	293.15
tetrapropylammonium bromide	triethylene glycol	1:4	11.8	353.15
tetrapropylammonium bromide	glycerol	1:2	1510	293.15
tetrapropylammonium bromide	glycerol	1:4	80	293.15
tetrapropylammonium bromide	glycerol	1:4	33	352.75
potassium carbonate	glycerol	1:4	29107.4	293.15
potassium carbonate	glycerol	1:5	8018.2	293.15
potassium carbonate	glycerol	1:6	5500.0	293.15
choline chloride	malonic acid	1:1	828.70	298.15
choline chloride	oxalic acid	1:1	458.40	298.15
choline chloride	triethanolamine	1:2	838.82	298.15
choline chloride	zinc nitrate hexahydrate	1:1	106.70	298.15
choline chloride	2,2,2-trifluoroacetamide	1:2	77.30	298.15
n,n-diethylenethanol ammonium chloride	malonic acid	1:1	541.10	298.15
n,n-diethylenethanol ammonium chloride	zinc nitrate hexahydrate	1:1	163.40	298.15
choline chloride	urea	1:2	632	298.15
choline chloride	ethylene glycol	1:2	36	298.15
choline chloride	glycerol	1:2	376	298.15
choline chloride	malonic acid	1:1	721	298.15
choline chloride	chromium chloride. 6H <sub>2</sub> O		2346	298.15
choline chloride	ethylene glycol	1:2	41	298.15
choline chloride	ethylene glycol	1:3	26	298.15
choline chloride	ethylene glycol	1:4	25	298.15
choline chloride	ethylene glycol	1:5	22	298.15
choline chloride	triethylene glycol	1:3	66	298.15
choline chloride	triethylene glycol	1:4	62	298.15
choline chloride	triethylene glycol	1:5	5	298.15
choline chloride	triethylene glycol	1:6	45	298.15
choline chloride	urea	1:1.5	821	293.15
choline chloride	urea	1:2	750	293.15
choline chloride	urea	1:2.5	636	293.15
choline chloride	malonic acid	2:1	1460	293.15
choline chloride	malonic acid	1:1	417	293.15
choline chloride	malonic acid	1:2	800	293.15
tetrabutylammonium chloide	glycerol	1:3	580	303.15
tetrabutylammonium chloide	glycero	1:4	476.1	303.15
tetrabutylammonium chloide	glycerol	1:5	541.3	303.15
tetrabutylammonium chloide	ethylene glycol	1:2	127	303.15
tetrabutylammonium chloide	ethylene lycol	1:3	71.9	303.15
tetrabutylammonium chloide	ethylene glycol	1:4	56.9	303.15
tetrabutylammonium chloide	triethylene glycol	1:1	543.8	303.15
tetrabutylammonium choide	triethylene glycol	2:1	1399	303.15
tetrabutylammonium chloide	triethylene glyco	4:1	3265.3	303.15
choline chloride	phenol	1:2	90.33	298.15
choline chloride	phenol	1:3	44.64	298.15
choline chloride	phenol	1:4	31.55	298.15
choline chloride	phenol	1:5	25.25	298.15
choline chloride	phenol	1:6	21.43	298.15
choine chloride	o-cresol	1:2	207.41	298.15
choline chloride	o-cresol	1:3	77.65	298.15
choline chloride	o-cresol	1:3.91	46.95	298.15
choline chloride	o-cresol	1:5	34.90	298.15

choline chloride	o-cresol	1:6	27.82	298.15
choline chloride	urea	1:2	1371.9719	293.15
choline chloride	urea	1:2	527.2786	303.15
choline chloride	urea	1:2	238.0763	313.15
choline chloride	urea	1:2	119.8049	323.15
choline chloride	urea	1:2	68.6478	333.15
choline chloride	urea	1:2	41.9612	343.15
choline chloride	urea	1:2	28.1053	353.15
choline chloride	urea	1:2	19.9490	363.15
choline chloride	glycolic acid	1:1	547.9	298.15
choline chloride	oxalic acid	1:1	8953	298.15
choline chloride	malonic acid	1:1	1389	298.15
choline chloride	levulinic acid	1:2	226.8	298.15
choline chloride	glutaric acid	1:1	2015	298.15
tetramethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	1197.6	293.15
tetramethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	756.29	298.15
tetramethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	46.64	303.15
tetramethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	337.20	308.15
tetramethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	235.85	313.15
tetramethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	169.58	318.15
tetraethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	67309	293.15
tetraethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	440.74	298.15
tetraethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	299.04	303.15
tetraethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	209.31	308.15
tetraethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	150.8	313.15
tetraethyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	111.50	318.15
tetrabutyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	1435.4	293.15
tetrabutyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	890.73	298.15
tetrabutyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	570.60	303.15
tetrabutyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	378.68	308.15
tetrabutyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	259.54	313.15
tetrabutyl ammonium chloride	lactic acid	1:2	183.16	318.15
cholin chloride	urea	1:2	449	303.15
cholin chloride	glycerol	1:2	246.79	303.15
cholin chloride	ethylene glycol	1:2	35	303.15
cholin chloride	glycolic acid	1:1	394.15	303.15
cholin chloride	levulinic acid	1:2	164.5	303.15
cholin chloride	phenol	1:3	35.17	303.15
n,n-diethylammonium chloride	glycerol	1:2	351.46	303.15
n,n-diethylammonium chloride	ethylene glycol	1:2	40.68	303.15
tetrapropylammonium bromide	ethylene glycol	1:3	58.2	303.15
tetrapropylammonium bromide	triethylene glycol	1:3	71.9	303.15
tetrabutylammonium chloride	glycerol	1:4	476.1	303.15
tetrabutylammonium chloride	ethylene glycol	1:4	56.90	303.15
tetrabutylammonium bromide	glycerol	1:3	467.2	303.15
tetrabutylammonium bromide	ethylene glycol	1:3	77	303.15
tetrabutylammonium bromide	1,3-propanediol	1:3	135	333.15
tetrabutylammonium bromide	1,5-propanediol	1:3	183	303.15
methyltriphenylphosphonium bromide	ethylene glycol	1:4	109.8	298.15
methyltriphenylphosphonium bromide	2,2,2- trifluoroacetamide	1:8	136.15	298.15
methyltriphenylphosphonium bromide	glycerol	1:1.75	887.1	318.15
methyltriphenylphosphonium bromide	ethylene glycol	1:4	109.8	298.15
methyltriphenylphosphonium bromide	ethylene glycol	1:4	68.6	308.15
methyltriphenylphosphonium bromide	trifluoroacetamide	1:8	136.5	298.15
methyltriphenylphosphonium bromide	trifluoroacetamide	1:8	71.3	308.15
cholin chloride	d-glucose	1:1	9037.1	298.15
cholin chloride	d-glucose	1.5:1	8000	298.15
cholin chloride	d-glucose	2:1	8045.1	298.15
cholin chloride	d-glucose	2.5:1	10910	298.15