



## Mémoire de Master

Présenté par :

- BOURIAHI Sandra
- OUALI Hanane

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

*Spécialité : Chimie Analytique*

**Thème :**

**Etude comparative entre les liquides ioniques et les solvants à eutectique profond dans le captage du CO<sub>2</sub>.**

**Soutenu le : 03/07/2023**

**Devant le jury composé de :**

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BERKANI Madjid	Chimie	Président
BOUKEHIL Ghouzala	Chimie	Examinatrice
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 adressant nos sincères remerciements à notre encadreur **Mr SIFAOUI Hocine**, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son aide et sa patience et pour la qualité de son encadrement dont nous avons bénéficié, lorsde la préparation de ce mémoire de master, merci encore monsieur **SIFAOUI Hocine**.*

*Nous adressant également nos sincères remerciements aux membres de jury Pour l'honneur qu'ils nous ont fait examiner ce mémoire et pour le temps et l'attention qu'ils ont bien voulu consacrer à ce travail*

*Enfin, il m'est agréable d'adresser nos chaleureux remerciements à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation au sein de l'université de Bejaïa a tous ceux que on n'a pas cité et qui nous ont pourtant aidés de près ou de loin à la réalisation de cette présente étude*

## *Dédicaces*

### *Je dédie ce travail*

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, mon support, qui m'a appris m'a supporté et m'a dirigé qui doit ma réussite et tout mon respect, mon cher PAPA.*

*A la femme qui m'a bénie par ces prières celle qui ne m'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse à celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir ma reine, mon adorable MAMA.*

*A mes chers frères mes confidents qui n'ont pas cessé de me conseiller encourager et soutenir tout au long de mes études que Dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur.*

*A mon binôme Ouali Hanane*

*A tous mes amis et tous ceux qui me sont chers*

***BOURIAHI Sandra***

## ***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 deux frères Hamza et Aimad*

*A ma belle-famille Et mon mari Abdelhak*

*A ma famille, et mes tantes*

*Ma binôme Bouriahi Sandra*

*A mes amis et tous ceux qui me sont chers*

***OUALI Hanane***

## Liste des symboles et d'abréviations

### 1/ Abréviations

CO<sub>2</sub> : dioxyde de carbone

ALH : Accepteur de Liaisons Hydrogène

Ch : Cholinium

ChCl : Chlorure de choline

CP : Centipoise

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

Mpa : Milli pascal

SEPs : Solvants eutectiques profonds

SEPNs : Solvants à eutectique profond naturels

U : Urée

### 2/ Symboles

T : Température

T<sub>f</sub> : Température de fusion

T<sub>dt</sub> : Température de dégradation thermique

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : principaux cations de liquides ioniques .....	6
<b>Tableau I.2</b> : Quelques exemples d'anions les plus utilisés dans les liquides ioniques .....	7
<b>Tableau I.3</b> : Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques avec le même cation .....	10
<b>Tableau I.4</b> : Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques avec le même anion .....	11
<b>Tableau I.5</b> : effet de cation sur la masse volumique des liquides ioniques .....	11
<b>Tableau I.6</b> : effet de l'anion sur la masse volumique des liquides ioniques.....	12
<b>Tableau I.7</b> : Viscosité de quelques liquides ioniques .....	12
<b>Tableau I.8</b> : effet du cation sur la température de décomposition des liquides ioniques	13
<b>Tableau I.9</b> : effet de l'anion sur la température de décomposition des liquides ioniques	13
<b>Tableau I.10</b> : toxicité de quelques liquides ioniques .....	14
<b>Tableau I.11</b> : Solubilité du CO <sub>2</sub> dans les LIs (absorption physique) déclaré en 2021- 2022.	16
<b>Tableau I.12</b> : Solubilité du CO <sub>2</sub> dans les LIs(absorption chimique) déclaré en 2021- 2022.	19
<b>Tableau II.1</b> : Classification des SEPs.....	24
<b>Tableau II.2</b> : principaux SEPs trouvés dans la littérature, avec l'année de leur première utilisation.....	25
<b>Tableau II.3</b> : Composition et ratio molaire de quelques SEPNS .....	28
<b>Tableau II.4</b> : température eutectique de quelques SEPs .....	31
<b>Tableau II.5</b> : Quelques exemples de SEPs avec leurs masses volumiques .....	32
<b>Tableau II.6</b> : Composition et viscosité de différents SEPs à température ambiante (TA)	33
<b>Tableau II.7</b> : température de décomposition thermique de quelques SEPs.....	35
<b>Tableau II.8</b> : quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité	36

<b>Tableau II.9 :</b> Solubilité du CO <sub>2</sub> dans quelques SEPs.....	38
<b>Tableau II.10:</b> Solubilité physique du CO <sub>2</sub> dans les SEPs publiée entre 2021- 2022 .....	40
<b>Tableau II.11:</b> Solubilité chimique du CO <sub>2</sub> dans les SEPs publiée entre 2021- 2022.....	41

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Aperçu du nombre de publications sur les LIs entre 2009 et 2018.....	4
<b>Figure I.2:</b> réaction de quaternisation .....	8
<b>Figure I.3 :</b> réaction d'échange d'anion .....	9
<b>Figure I.4:</b> réaction d'échange d'anion .....	9
<b>Figure I.5 :</b> mécanisme du zwitterion.....	17
<b>Figure I.6 :</b> mécanisme termoléculaire.....	18
<b>Figure II.1 :</b> Évolution du nombre de publications sur les SEPs .....	22
<b>Figure II.2 :</b> Structures chimiques d'accepteurs de liaisons hydrogène (à gauche) et de donneurs de liaisons hydrogène(à droite)couramment utilisés dans la préparation des SEPs	23
<b>Figure II.3 :</b> Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un SEP .....	29
<b>Figure II.4 :</b> Méthode de chauffage de préparation des SEPs.....	29
<b>Figure II.5:</b> Mécanisme de réaction proposé entre le CO <sub>2</sub> les amines libres dans les SEPs ..	40

# SOMMAIRE

**Page**

Introduction générale

Chapitre I : Les liquides ioniques (ILs) et leur application  
dans le captage du CO<sub>2</sub>

I.1 Introduction.....	4
I.2 Les liquides ioniques .....	5
I.2.1 Définition et nomenclature .....	5
I.2.2 Les différents types de liquides ioniques .....	5
I.2.3 Synthèse des liquides ioniques .....	8
I.2.4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	10
I.2.4.1 Température de fusion.....	10
I.2.4.2 Masse volumique .....	11
I.2.4.3 Viscosité.....	12
I.2.4.4 Stabilité thermique.....	13
I.2.4.5 Toxicité et biodégradabilité.....	14
I.3 Applications des liquides ioniques dans le captage du CO <sub>2</sub> .....	15
I.3.1 Mécanisme d'absorption des gaz dans les liquides ioniques .....	15
I.4 Conclusion .....	19

Chapitre II : Les solvants à eutectique profond (SEPs) et leur application  
dans le captage du CO<sub>2</sub>

II.1 Introduction.....	22
II.2 Les solvants à eutectique profond.....	23
II.2.1 Définition .....	23
II.2.2 Les différents types de solvants à eutectique profond.....	24
II.2.3 Préparation des solvants à eutectique profond.....	28
II.2.4 Propriétés physico-chimiques des solvants à eutectique profond .....	30
II.2.4.1 Température de fusion.....	30
II.2.4.2 Masse volumique.....	32
II.2.4.3 Viscosité .....	32
II.2.4.4 Stabilité thermique .....	34
II.2.4.5 Toxicité et biodégradabilité.....	35
II.3 Applications des solvants à eutectique profond dans le captage du CO <sub>2</sub> .....	36
II.3.1 Mécanismes d'absorption du CO <sub>2</sub> par les SEPs .....	38
II.4 Conclusion.....	42

Conclusion générale..... 43

Références bibliographiques

Annexes

# Introduction

## **Introduction générale**

Depuis quelques années l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère et leurs conséquences sur le réchauffement climatique est devenue une préoccupation majeure des différents pays en général et des spécialistes du climat en particulier.

Les gaz à effet de serre naturels sont principalement: le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Ces derniers sont d'origine naturelle ou d'activités humaines soit domestiques ou industrielles. En plus de ces gaz naturels il existe des gaz synthétisés et utilisés dans le domaine industriel, comme les gaz fluorés utilisés dans les systèmes de refroidissement, l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) utilisé dans les transformateurs et le double vitrage comme isolant, le trifluorure d'azote ( $\text{NF}_3$ ) utilisé comme dégraissant industriel dans la fabrication des écrans LCD et des cellules photovoltaïques. De tous les GES, le  $\text{CO}_2$  est le principal responsable de l'effet de serre avec une contribution de plus de cinquante pourcent. L'origine de cette augmentation exorbitante du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère est due essentiellement à la production de l'énergie à partir des substances fossiles comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel.

Pour remédier à cette augmentation du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère les scientifiques en général et les chimistes en particulier, préconisent le remplacement des énergies d'origine de matières fossiles par des énergies renouvelables propres et respectueuses de l'environnement comme les éoliens, l'énergie solaire, l'énergie hydroélectrique, la géothermie et l'hydrogène. Et au niveau de sa diffusion à partir des différentes industries les chercheurs travaillent sur le captage de ce dernier et son enfouissement souterrain.

Actuellement les techniques utilisées dans la capture du  $\text{CO}_2$  sont : l'absorption, l'adsorption, la séparation membranaire et la séparation cryogénique. La technique d'absorption du  $\text{CO}_2$  par les différents solvants est la plus répandue dans le domaine industriel tel que les industries chimique et pétrolières. Les solvants les plus utilisés dans ces industries soit à l'état pur ou en milieu aqueux sont : les amines primaires telles que la monoéthanolamine (MEA), les amines secondaires telles que la diéthanolamine (DEA) et les amines tertiaires telles que la méthyl-diéthanolamine (MDEA). D'autres solvants sont également utilisés, comme l'ammoniac aqueux, le Selexol, le Rectisol et les solvants fluorés. Bien que ces solvants sont en pratique depuis plusieurs années alors qu'ils présentent beaucoup d'inconvénients tels que la résistance à la dégradation oxydative et thermique, la

température très élevée de leur régénération, la corrosion des installations et leurs volatilité et toxicité très élevées. A l'arrivée de la chimie verte au début des années 2000 et l'apparition des liquides ioniques (LIs) avec leurs propriétés très intéressantes comme la très faible volatilité, régénérables à de basses températures et thermiquement stables, plusieurs études ont été réalisées avec ces nouveaux solvants dont le but de remplacer les solvants traditionnels dans la capture du CO<sub>2</sub>. Néanmoins la plupart de ces LIs ont une capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> inférieure à celle des solvants classiques. Pour améliorer leur capacité d'absorption certains chercheurs les ont utilisés en mélange soit avec l'eau ou bien avec d'autres composés comme les acides aminés. Malgré l'amélioration de leur rendement d'absorption et leurs propriétés respectueuses de l'environnement, ces composés présentent quelques inconvénients comme leur viscosité très élevée qui peut entraîner des limitations en termes d'écoulement et de transfert de masse, leur synthèse très coûteuse et leur toxicité.

Actuellement les chercheurs se penchent sur l'utilisation des nouveaux solvants qu'on appelle les solvants à eutectique profonds (SEPs) et en anglais, Deep eutectic solvents (DESs). Ces SEPs ont les mêmes propriétés que les liquides ioniques, en plus ils sont, facile à préparer, de faible viscosité, biodégradables voir non toxiques. L'objectif de l'introduction de ces solvants dans le captage du CO<sub>2</sub> est leur substitution aux composés aminés et les liquides ioniques qui portent atteinte à la santé humaine et à l'environnement. Les SEPs sont de composés formés de donneur de liaison hydrogène (DLH) et d'accepteur de liaison hydrogène (ALH).

Vu l'importance de la réduction du gaz à effet de serre, le CO<sub>2</sub>, dans l'atmosphère et le nombre considérable de travaux de recherche réalisés dans ce domaine, nous présentons dans ce travail une étude comparative du captage du CO<sub>2</sub> entre les liquides ioniques et les solvants à eutectique profond.

# Chapitre I

# Chapitre I

*Les liquides ioniques et leur application dans  
le captage de CO<sub>2</sub>*

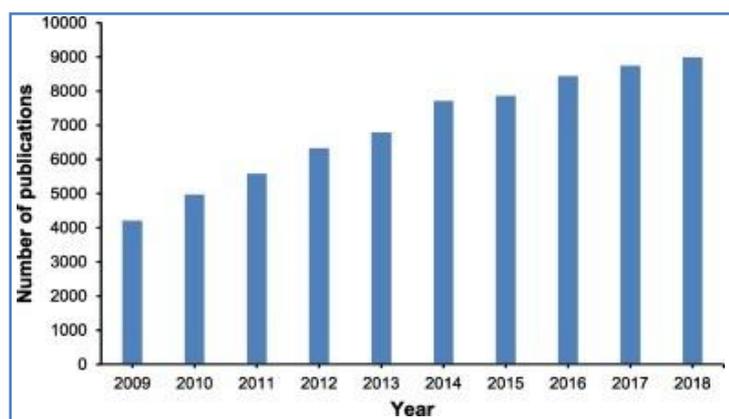
# Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

## I.1 Introduction

Les liquides ioniques, également appelés sels fondus, ce sont des composés constitués d'ions (un cation et un anion). Contrairement aux solvants organiques usuels qui sont connus pour leur pollution et leur toxicité à cause de leur volatilité très élevée, les LI sont des composés de très faible volatilité. En effet, la tension de vapeur négligeable est l'une des propriétés les plus intéressantes des liquides ioniques, grâce à cette propriété leur récupération après utilisation devienne très facile par distillation, par voie de conséquence, un taux de recyclage très élevé. De ce fait, l'emploi des liquides ioniques contribue à la diminution de la pollution atmosphérique et des quantités d'effluents à gérer.

Grace à leurs remarquables caractéristiques telles que, la non volatilité (pas de diffusion dans l'atmosphère), ininflammables (très faible tension de vapeur), stabilité à haute température, hydrophiles ou hydrophobes, de bons électrolytes et un grand pouvoir de solvation tant sur des composés organiques qu'inorganiques, les LI sont utilisés dans plusieurs domaines de la chimie, dans la synthèse organique et catalyse autant que milieu réactionnel, dans le domaine de l'électrochimie autant que électrolyte, dans le domaine de l'extraction et de séparation et en chimie analytique, comme ils sont utilisés dans le domaine du captage des gaz à effet de serre et en particulier le CO<sub>2</sub>. Depuis leur apparition, les travaux de recherche sur les LI sont augmentation continue par le nombre d'articles publiés chaque année dans différents journaux et revues (voir figure I.1 qui indique l'évolution des articles publiés chaque année depuis 2009 jusqu'à 2018).

Dans cette partie, outre que la définition et la nomenclature, les aspects historiques et quelques aperçus sur la synthèse et la purification des liquides ioniques, nous présentons les principales leurs propriétés physico-chimiques et leur application dans le captage du dioxyde du carbone (CO<sub>2</sub>).



**Figure I.1** : Aperçu du nombre de publications sur les LI [1].

# Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

## I.2. Les liquides ioniques

### 1.2.1 Définition et nomenclature

Le terme liquide ionique, peut prêter à confusion car dans les différentes terminologies employées, selon les auteurs, on trouvera les termes : «liquides ioniques à basse température», «sels fondus à basse température», voire même «solutions aqueuses concentrées». Notamment, le terme « liquide ionique » est employé depuis longtemps pour caractériser les sels fondus à température ambiante et l'on pourrait penser que seule une différence de température de fusion distingue les liquides ioniques des sels fondus classiques. Toutefois, leurs propriétés spécifiques, comme par exemple leur grande stabilité vis-à-vis de l'eau ou de l'oxygène, justifient de les regrouper dans une famille à part entière, différente de celle des sels fondus classiques. La définition retenue pour les liquides ioniques, sont des corps composés d'un cation organique et d'un anion inorganique ou organique dont la température de fusion est inférieure à la température d'ébullition de l'eau (100 °C). Depuis leur apparition, leur nombre ne cesse d'augmenter [2-3].

Pour leur nomenclature on trouve dans la littérature deux types de formulations : il y a ceux qui donnent la formule chimique des liquides ioniques en utilisant les premières lettres des radicaux alkyles, comme par exemple le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium sera noté [bmim][Cl], et ceux qui utilisent le nombre de carbones, le même composé sera noté [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Cl] ou bien [C<sub>4</sub>mim][Cl].

### I.2.2 Les différents types de liquides ioniques

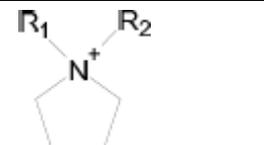
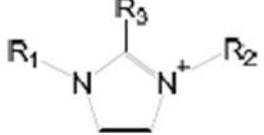
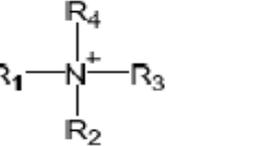
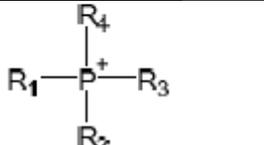
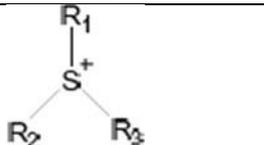
Les LI sont composés de cations et d'anions.

#### • Les cations

Les cations sont en général organiques, volumineux avec une faible symétrie. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires ou bien les sulfoniums, mais de nombreux liquides ioniques sont à base de systèmes hétéro aromatiques comme les dialkylpyrrolidiniums, ou encore des trialkylimidazoliums [2]. Dans le tableau I.1 quelques exemples des cations des principales familles de liquides ioniques.

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

Tableau I.1 : Les principaux cations de liquides ioniques.

Formule chimique	Nom complet
	Dialkylpyrrolidiniums
	Trialkylimidazoliums
	Tetraalkylammoniums
	Tetraalkylphosphoniums
	Trialkylsulfoniums

### • Les anions

Les anions peuvent être classés suivant deux catégories :

#### - Les anions polynucléaires acides, par exemple :

$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$ . Ils sont formés par réaction de l'acide de Lewis, par exemple  $\text{AlCl}_3$ , avec l'anion mononucléaire  $\text{Cl}^-$ , et ils sont particulièrement sensibles à l'humidité.

#### - Les anions mononucléaires neutres, par exemple :

$\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^{2-}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . L'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imide  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)^{2-}$  ou  $\text{NTf}_2^-$ , est particulièrement intéressant en raison de sa stabilité thermique (jusqu'à 400°C et plus) et des faibles températures de fusion et de viscosité obtenues avec les liquides ioniques possédant ce type d'anion. Ceci est probablement dû à la délocalisation de la charge négative qui défavorise ainsi l'association de l'anion avec le cation [4].

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau I.2 :** Quelques exemples d'anions les plus utilisés dans les liquides ioniques

Formule chimique	Nom complet
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \ominus \quad \text{O} \\ \parallel \quad   \quad \parallel \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}-\text{N}-\text{S}-\text{CF}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad [\text{NTf}_2]^-$	Bis (trifluorométhanesulfonyl )amidure
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \ominus \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{C}-\text{S}=\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad [\text{OTf}]^-$	Triflate
$\text{RSO}_4^-$	Alkylsulfate
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \ominus \\   \\ \text{F}-\text{B}-\text{F} \\   \\ \text{F} \end{array} \quad [\text{BF}_4]^-$	Tétrafluoroborate
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \ominus \\   \\ \text{F}-\text{P}-\text{F} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \quad [\text{PF}_6]^-$	Hexafluorophosphate
$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{CN} \\   \\ \text{N}^- \\ \ominus \end{array} \quad [\text{N}(\text{CN})_2]^-$	Dicyanoamidure

Dans la littérature, il existe plusieurs types de liquides ioniques, qui peuvent être classés en fonction de leur structure chimique et de leurs propriétés physiques. Voici quelques exemples [1-5].

- **Liquides ioniques à base de sels d'ammonium quaternaire**

Ces liquides ioniques comprennent un cation d'ammonium quaternaire (par exemple : l'hexadécyltriméthyl ammonium) associé à un anion (par exemple, le chlorure). Ils sont souvent utilisés comme solvants ou électrolytes, et peuvent avoir des propriétés antimicrobiennes.

- **Liquides ioniques à base de phosphoniums**

Ces liquides ioniques sont composés d'un cation phosphonium (par exemple : le trioctylméthylphosphonium) associé à un anion (par exemple, le tétrafluoroborate). Ils sont souvent utilisés comme solvants pour des réactions de synthèse organique, et peuvent avoir des propriétés catalytiques.

- **Liquides ioniques à base d'imidazoliums**

Ces liquides ioniques sont composés d'un cation imidazolium (par exemple, le 1-butyl-3-méthylimidazolium) associé à un anion (par exemple, le trifluorométhanesulfonate). Ils sont

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

souvent utilisés comme solvants pour des réactions de synthèse organique, et peuvent avoir des propriétés physiques intéressantes, comme une faible viscosité.

- **Liquides ioniques chiraux**

Ces liquides ioniques contiennent des ions chiraux, c'est-à-dire des ions qui ont une structure en miroir. Ils peuvent être utilisés comme solvants ou catalyseurs pour des réactions qui présentent une chiralité particulière.

- **Liquides ioniques polyoxométallates**

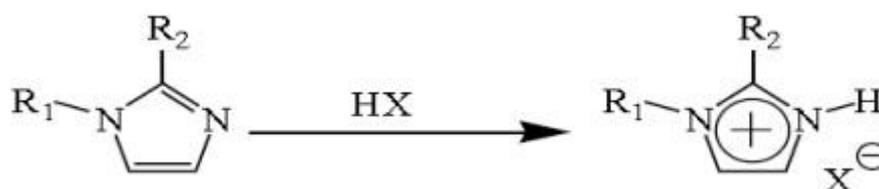
Ces liquides ioniques contiennent des ions métalliques associés à des groupes oxygène. Ils peuvent être utilisés comme électrolytes pour des batteries ou comme catalyseurs pour des réactions d'oxydoréductions.

### I.2.3 Synthèse des liquides ioniques

Les premiers résultats publiés sur la synthèse des liquides ioniques sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Varma, Atkins et al, en utilisant l'imidazole et la pyridine ont montré que la synthèse des liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes.

- **Une réaction de quaternisation**

Afin d'obtenir le cation (la quaternisation du noyau imidazole), Il s'agit d'une substitution nucléophile, les halogénoalcanes les plus utilisés sont les chloroalcanes, les bromoalcanes, et les iodoalcanes. La réaction sera plus rapide dans l'ordre : I > Br > Cl. La longueur de la chaîne influencera aussi la vitesse, plus la chaîne est longue plus la vitesse diminue. Cette étape est effectuée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique qui donne un LI instable. [6-7]

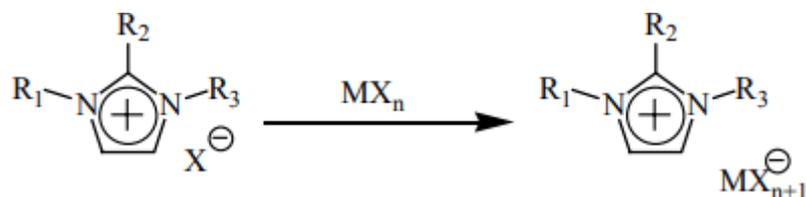


**Figure I.2:** réaction de quaternisation

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

- Une réaction d'échange d'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions. Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MX<sub>n</sub> conduit à la formation d'un contre-ion métallique [8-9]

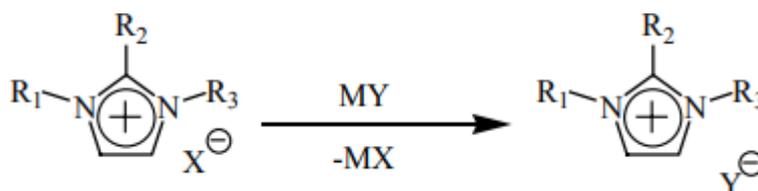


**Figure I.3 :** réaction d'échange d'anion

R1, R2 et R3 = alkyl, X= Cl, Br, I, M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn.

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en milieu anhydre.

Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique.



**Figure I.4 :** réaction d'échange d'anion

R1, R2 et R3 = alkyl, X= Cl, Br, I, MY=LiNTf<sub>2</sub>, NaOTf, NaPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>

Cette réaction conduit à des LI avec un rendement élevé et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet d'halogénures, qui peut entraîner une contamination des LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI. Les LI obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores. Les sels d'imidazolium à base de PF<sub>6</sub> ou BF<sub>4</sub> peuvent apparaître légèrement pigmentés Jaune. La pureté de ces composés doit être caractérisée, et parfois il faut les purifier avant leur utilisation.

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

### I.2.4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques, telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité.

#### I.2.4.1 Température de fusion

Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. La température de fusion des liquides ioniques dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituant dissymétriques conduisent à des LIs à plus bas point de fusion.

L'analyse par calorimétrie différentielle (DSC), montre que généralement, les LIs constitués de cations à courte chaîne alkyle, sont des solides cristallins, dans lesquels les interactions sont fortes. Ceux qui porte des chaînes alkyles de longueurs modérées possèdent de grands domaines liquides et ont tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin les LIs ayant de longues chaînes alkyles se comportent comme des composés amphiphiles et conduisent à la formation de mésophases et la cristallisation en feuillets [10-12].

**Tableau I.3 :** Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques avec le même cation.

Cation	Anion	$T_f/^\circ\text{C}$
[4MOPYR]	[NfO]	68
[4MOPYR]	[AsF <sub>6</sub> ]	8
[4MOPYR]	[Tf <sub>2</sub> N]	7
[4MOPYR]	[BETI]	2
[C <sub>4</sub> mim]	[Cl]	41
[C <sub>4</sub> mim]	[PF <sub>6</sub> ]	11

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau I.4 :** Valeurs de température de fusion de certains liquides ioniques avec le même anion.

Cation	Anion	Tf/°C
[C2mim]	[NTf2]	25
[C4mim]	[NTf2]	-7
[C6mim]	[NTf2]	-11
[C2mim]	[NTf2]	-17
[C2mim]	[NTf2]	-18

### I.2.4.2 Masse volumique

La masse volumique des liquides ioniques est souvent mesurée à température ambiante et à pression atmosphérique. La masse volumique est définie comme la masse d'un matériau par unité de volume et est exprimée en g.cm<sup>-3</sup>. Pour les liquides ioniques, les valeurs typiques de masses volumiques peuvent varier entre 1 et 1,6 g.cm<sup>-3</sup> [13-14]

**Tableau I.5 :** effet de cation sur la masse volumique des liquides ioniques

Liquides ioniques	Masse volumique/g cm <sup>-3</sup>
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,52
[C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,44
[C <sub>6</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,37
[C <sub>8</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,32
[C <sub>2</sub> mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1,39
[C <sub>4</sub> mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1,29
[C <sub>2</sub> mim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	1,285
[C <sub>4</sub> mim][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	1,21
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	1,37
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	1,29

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau I.6 :** effet de l'anion sur la masse volumique des liquides ioniques

Liquide ionique	Masse volumique/g cm <sup>-3</sup>
[C <sub>2</sub> mim][WOF <sub>5</sub> ]	2.25
[C <sub>2</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	1.24
[C <sub>5</sub> mim][InCl <sub>4</sub> ]	1.51
[C <sub>5</sub> mim][GaCl <sub>4</sub> ]	1.38
[C <sub>5</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	1.21

### I.2.4.3 Viscosité

Les liquides ioniques étant principalement utilisés comme solvant, la viscosité est l'une de leurs principales propriétés à connaître. Leurs viscosités est une à dix fois supérieures à celles des solvants organiques usuels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium sont comprises entre 40 à 1000 mPa.s à température ambiante. La viscosité des liquides ioniques est essentiellement déterminée par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par leur force d'interaction de type Van der Waals. Elle augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de cations, et peut être diminuée en augmentant légèrement la température ou en ajoutant de faibles quantités de cosolvant organiques [14-15].

**Tableau I.7 :** Viscosité de quelques liquides ioniques

Liquide ionique	Viscosité /cP
N-butyl-N-méthylpyrrolidiniumthiocyanate	33.7
1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate	49.4
1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate	51.7
N-butyl-N-méthylpyrrolidiniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	61.8
N-méthyl-N-propylpiperidiniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	63.5
1-éthyl-3-méthylimidazolium acétate	75.6
1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate	94.6
N-butyl-N-méthylmorpholiniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	126.5
1-octyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate	300
N-hexadécyl-N-méthylpyrrolidiniumdicyanamide	743

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

### I.2.4.4 Stabilité thermique

La température maximale à laquelle les liquides ioniques (LIs) peuvent être utilisés, dépend de leur température de décomposition. Les cations imidazoliums ont généralement des températures de décomposition plus élevées que les cations d'ammonium, ce qui leur permet d'être utilisés à des températures supérieures à 250 °C et parfois même supérieures à 400 °C. La stabilité thermique des LIs contenant un cation imidazolium, dépend principalement de l'anion présent. Avec les anions ayant les interactions intermoléculaires les plus faibles induisant les températures de décomposition les plus élevées dans l'ordre suivant :  $\text{BF}_6^- > \text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ . Il convient toutefois de noter que la présence d'impuretés peut avoir une incidence sur l'exactitude de ces mesures [16].

**Tableau I.8 :** effet du cation sur la température de décomposition des liquides ioniques

Liquide ionique	T décomposition /°C
[C <sub>8</sub> mim][Cl]	243
[C <sub>6</sub> mim][Cl]	253
[C <sub>4</sub> mim][Cl]	254
[C <sub>2</sub> mim][Cl]	285

**Tableau I.9:** effet de l'anion sur la température de décomposition des liquides ioniques

Liquide ionique	T décomposition /°C
[C <sub>2</sub> mim][Cl]	558.15
[C <sub>2</sub> mim][I]	576.15
[C <sub>2</sub> mim][Br]	584.15
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	664.00

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

### I.2.4.5 Toxicité et biodégradabilité

- **Toxicité**

Les liquides ioniques sont utilisés comme des solvants verts, certains d'entre eux sont toxiques et d'autres non toxiques. Les recherches montrent que dans le cas des liquides ioniques constitués du cation alkylimidazolium, la toxicité augmente avec une élancement de la chaîne alkyle. En revanche, l'introduction d'une chaîne polaire ou d'un groupe fonctionnel réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité [17-18].

**Tableau I.10:** la toxicité de quelques liquides ioniques

	<b>[C<sub>2</sub>mim][Cl]</b>	<b>[C<sub>2</sub>mim][EtOSO<sub>3</sub>]</b>	<b>[MTEOA][MeOSO<sub>3</sub>]</b>
<b>Toxicité orale aiguë</b>	Toxique	Pas dangereux	pas dangereux
<b>Irritation de la peau</b>	Irritant	Non irritant	Non irritant
<b>Irritant oculaire</b>	Irritant	Non irritant	Non irritant
<b>Sensibilisation</b>	Non sensibilisant	non sensibilisant	Non sensibilisant
<b>Mutagénicité</b>	Non mutagénitique	Non mutagénitique	Non mutagénitique
<b>Dégradabilité biologique</b>	Pas facilement dégradable	Pas facilement dégradable	Facilement biodégradable
<b>Toxicité pour les daphines</b>	auto-toxique	Vraiment pas nocif	Vraiment pas nocif
<b>Toxicité pour le poisson</b>	Vraiment pas nocif		Vraiment pas nocif

- **La biodégradabilité**

Lorsqu'il s'agit de procédés biotechnologiques, la non-biodégradabilité des liquides ioniques (LIs) est une caractéristique essentielle, surtout si le solvant est coûteux et doit être réutilisé.

# **Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>**

## **I.3 Application des liquides ioniques dans le captage du CO<sub>2</sub>**

L'utilisation des combustibles fossiles charbons, pétrole et gaz naturel comme principales sources de production d'énergie, pose un problème environnemental planétaire au niveau des émissions de gaz à effet de serre (GES).

Les émissions du dioxyde de carbone proviennent schématiquement de deux niveaux : des sources de pollution diffuse (transports, chauffage domestique, ...etc.) et des sources de pollution concentrée (industries, centrales thermiques). Les efforts se concentrent sur les industries les plus grandes émettrices de dioxyde de carbone. Au niveau mondial, les centrales thermiques alimentées au gaz naturel et au charbon constituent les principales cibles car actuellement elles émettent environs 40% des émissions mondiales de dioxyde de carbone.

Ces dernières années, une attention particulière a été dédiée aux réductions des émissions de dioxyde de carbone. Il existe deux types de solutions pour cela :

- Réduire la consommation de combustibles fossiles et s'orienter vers des technologies non émettrices de CO<sub>2</sub>,
- Capturer le CO<sub>2</sub> produit.

Depuis quelques années, les recherches sont orientées vers un type de solvants avec des capacités de captage améliorées, moins volatiles, plus résistants à la dégradation thermique et nécessitant des énergies de régénération faible, ces recherches ont mené vers les liquides ioniques, qui sont des bons candidats pour la capture du CO<sub>2</sub> avec différents mécanismes. Les LI absorbent le CO<sub>2</sub> soit physiquement soit chimiquement. Le mécanisme d'absorption physique concerne les LI conventionnels, par contre le mécanisme d'absorption chimique concerne les LI fonctionnalisés qui peuvent interagir chimiquement avec le CO<sub>2</sub>.

### **I.3.1 Mécanisme d'absorption des gaz dans les liquides ioniques**

Les LI absorbent les gaz soit par absorption physique, soit par absorption chimique. La relation entre les structures et la performance d'absorption détermine le type de mécanisme.

- **Absorption physique**

Pour les LI conventionnels, la solubilité du CO<sub>2</sub> est liée aux interactions entre le CO<sub>2</sub> et les LI ainsi que la structure des cations et des anions, Les forces électrostatiques, les liaisons de van der Waals et les liaisons hydrogène sont les principales forces d'interactions entre le CO<sub>2</sub> et les LI. Les effets, du volume libre et l'interaction avec les anions des LI, sont les principaux facteurs de dissolution du CO<sub>2</sub> dans les LI. Les molécules de CO<sub>2</sub> sont stockées dans les cavités de la structure de LI. Comme déjà dit La capacité d'absorption physique

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

dépend de la structure des cations et anions à faible énergie Par exemple, absorber Le CO<sub>2</sub> dans LI [HMIM][Tf<sub>2</sub>N] libère une enthalpie de 300 kJ par kg de CO<sub>2</sub> à 313 K, soit 85 % de moins que le MEA (1840 kJ/kg) et pour cela 11 études ont été consacrées sur l'absorption physique depuis 2021 présenté dans le tableau I.11. Thapaliya et al (2021) ont synthétisé deux LIs tétracationiques (DABCO-T et DABCO-B) et quatre LIs dicationiques (2OEt-Im, 3OEt- Im, C<sub>8</sub>-Im et C<sub>10</sub>-Im), parmi lesquels le 3OEt-Im représentait la plus grande capacité d'absorption de CO<sub>2</sub> (0,433 mol/kg à 298,15 K, et à 10 bar). Wu et al (2021) ont étudié la solubilité de CO<sub>2</sub> dans trois LIs ([C<sub>2</sub>mim][FAP], [C<sub>6</sub>mim][FAP] et [C<sub>4</sub>mim][FAP]) dans une large gamme de températures (293,15-333,15 K) et de pressions (0-50 bar). Safarov et al (2021) ont choisi le 1-éthyl-3-méthylimidazolium méthanesulfonate [C<sub>2</sub>mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] avec une solubilité de 3,3 mol/kg à 293,15 K et 45,77 bar. Peng et al (2021) ont enquêté [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] et [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N].

Dans l'intervalle de température 298,15-328,15 K et de pression 20-50 bar. Yim et al (2021) ont étudié la solubilité de CO<sub>2</sub> dans ces LIs : [BVIM][Tf<sub>2</sub>N], [N<sub>4222</sub>][Tf<sub>2</sub>N] et [P<sub>4441</sub>][Tf<sub>2</sub>N] [19-25].

**Tableau I.11** : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les LIs (absorption physique) déclaré en 2021-2022

Abbreviation	Nom complet	Capacité d'absorption / mol kg <sup>-1</sup>	Ref.
[C <sub>2</sub> mim][FAP]	1-ethyl-3-methylimidazotris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	~4.195	[22]
[C <sub>4</sub> mim][FAP]	1-butyl-3-methylimidazotris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	~4.628	
[C <sub>6</sub> mim][FAP]	1-hexyl-3-methylimidazotris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	~5.791	
[(2,2)O <sub>Et</sub> Im][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	1,1', 3,3'-bis (3,6-dioxaoctane-1,8-diyl)bis(imidazolium)bis(trifluoromethanesulfonyl) imide	0.368	[23]
[(3,3)O <sub>Et</sub> Im][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	1,1', 3,3'-bis (3, 6,9-trioxaundecane 1, 11 diyl)bis(imidazolium)bis(trifluoromethanesulfonyl) imide	0.433	
[EMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	~2.746	[25]
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	~2.201	
[C <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1-hexyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)amide	~2.421	
[OMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-octyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	2.499	
[EMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-ethyl-3-methylimidazoliummethanesulfonate	3.2368	[24]
[BVIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	6.268	[21]
[N <sub>4222</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	Butyltriethylammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	4.180	
[P <sub>4441</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	Tributylmethylphosphoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	6.063	

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

D'après les résultats de ce tableau, on remarque que la solubilité physique du CO<sub>2</sub> dans ces différents liquides ioniques varie entre 0.368 et 6.268 mol/kg, la solubilité la plus faible (0.368 mol/kg est obtenue avec le liquide ionique [(2,2)O<sub>Et</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N]<sub>2</sub> et la solubilité la plus élevée (6.268 mol/kg) est obtenue avec le liquide ionique [BVIM][Tf<sub>2</sub>N].

### • Absorption chimique

Pour obtenir une capacité d'absorption plus élevée, les LIs sont fonctionnalisés en introduisant différents groupes réactifs sur le cation ou l'anion.

La capacité d'absorption élevée est attribuée à la réaction chimique entre le LI et le CO<sub>2</sub>. Les groupes aminés de LIs réagissent avec le CO<sub>2</sub> pour former des espèces chimiques ioniques telles que les carbonates ou les bicarbonates, Généralement à température ambiante ou légèrement supérieure. Voici quelques exemples de réactions chimiques courantes impliquant les liquides ioniques dans le captage du CO<sub>2</sub>.

#### Réaction avec une amine primaire ou secondaire

L'atome d'azote d'une amine primaire ou secondaire est lié à un ou deux atomes d'hydrogène. Cela permet à ces molécules d'interagir avec le CO<sub>2</sub> pour créer un ion carbamate, ou un ion dans RR'NCOO. Deux mécanismes de formation de carbamates sont proposés dans la littérature, compatibles avec les mesures de quantités d'absorption de CO<sub>2</sub> dans diverses solutions aqueuses [26].

#### 1- Le mécanisme du zwitterion

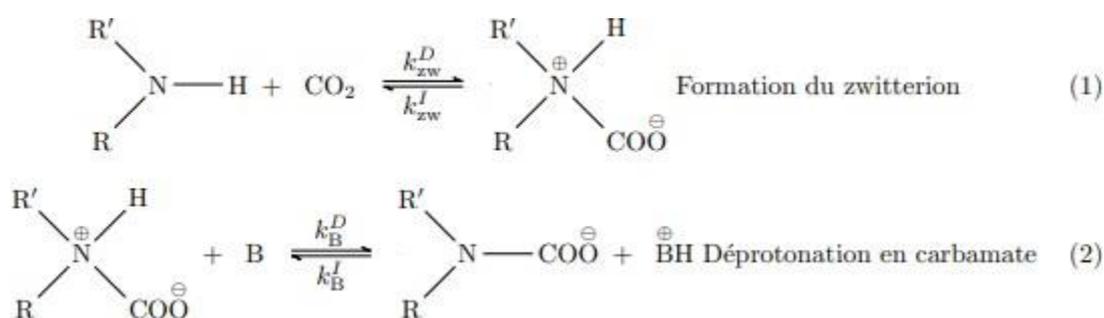
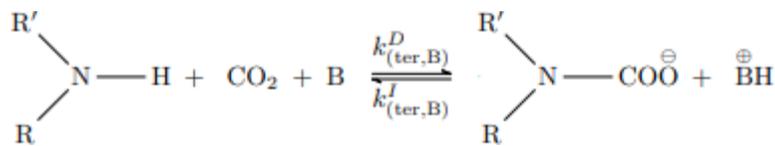


Figure I.5 : mécanisme du zwitterion

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

### 2- Le mécanisme termoléculaire



**Figure I.6 :** mécanisme termoléculaire

Zema et al (2021), ont préparé des LIs bifonctionnels chélatés K<sup>+</sup> à l'aide de monoéthanolamine(MEA), 2-amino-1-butanol (AMB), 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) et DL-1-amino-2-propanol (DLAMP), et ils ont trouvé que la capacité de solubilité du CO<sub>2</sub> (mol/kg) suit l'enchaînement suivants [K(AMP)<sub>2</sub>][Im] > [K(DLAMP)<sub>2</sub>][Im] > [K(AMB)<sub>2</sub>][Im] > [K(MEA)<sub>2</sub>][Im]. Qu et al(2021) ont synthétisé des LIs d'acides aminés (AAIL) dont :

1-méthoxybutyl-3-méthylimidazolium lysine [MOBMIM][Lys],

1-méthoxybutyl-3-méthylimidazolium arginine [MOBMIM][Arg],

1-méthoxybutyl-3-méthylimidazolium glycine [MOBMIM][Gly],

1-méthoxybutyl-3-méthylimidazolium histidine [MOBMIM][His] et [MOBMIM][Gly] a présenté l'absorption la plus élevée (9,66 mol/kg) et la plus faible viscosité. Après l'absorption, le [MOBMIM][His] et [MOBMIM][Gly] sont restés dans la phase liquide, tandis que [MOBMIM][Arg] et [MOBMIM][Gly] se sont transformés en gel. Récemment, Zailani et al (2022) ont synthétisé des LIs protiques à base d'ammonium en utilisant du 2-éthylhexane à base d'ammonium et du bis-(2-éthylhexyl)ammonium couplés à du pentanoate, de l'hexanoate et de l'heptanoate ([EHA][C5], [EHA][C6], [EHA][C7], [BEHA][C5], [BEHA][C6] et [BEHA][C7]) et [EHA][C7] a montré la capacité d'absorption la plus élevée (~3,0 mol/kg à 29 bar et à température ambiante) [27-29], Parmi les 16 études qui ont été consacrées aux LIs à base chimique depuis 2021 sont énumérées dans le tableau I.12 suivant :

## Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau I.12 :** Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les LIs (absorption chimique) publiée en 2021-2022

Abbréviation	Nom complet	Capacité d'absorption (mol/kg)	References
[EHA][C5]	2-ethylhexylammonium pentanoate	~2.68	[27]
[EHA][C6]	2-ethylhexylammonium hexanoate	~2.852	
[EHA][C7]	2-ethylhexylammonium heptanoate	~3.007	
[BEHA][C5]	Bis-(2-ethylhexyl) ammonium pentanoate	~1.834	
[BEHA][C6]	Bis-(2-ethylhexyl) ammonium hexanoate	~1.901	
[BEHA][C7]	Bis-(2-ethylhexyl) ammonium heptanoate	~2.126	
[K(AMP)2][Im]	K <sup>+</sup> chelated 2-amino-2-methyl-1-propanol imidazole	4.183	[28]
[K(AMB)2][Im]	K <sup>+</sup> chelated 2-amino-1-butanol imidazolium	3.832	
[K(DLAMP)2][Im]	K <sup>+</sup> chelated dl-1-amino-2-propano imidazolium	3.9	
[K(MEA)2][Im]	K <sup>+</sup> chelated monoethanol amine imidazolium	3.328	
[MOBMIM][Lys]	1-methoxybutyl-3-methylimidazolium lysine	6.721	[29]

D'après les résultats de ce tableau, on remarque que la solubilité chimique du CO<sub>2</sub> dans ces différents liquides ioniques varie entre 1.834 et 6.721 mol/kg, la solubilité la plus Basse (1.834 mol/kg) est obtenue avec le liquide ionique [BEHA][C<sub>5</sub>] et la solubilité la plus élevée (6.721 mol/kg) est obtenue avec le liquide ionique [MOBMIM][Lys].

### I.4 Conclusion

En comparant la solubilité du CO<sub>2</sub>, dans ces différents liquides ioniques étudiés dans la littérature, entre l'absorption physique et l'absorption chimique, on peut tirer les conclusions suivantes :

- 1- La solubilité la plus élevée (6.721 mol/kg) est obtenue avec l'absorption chimique et avec le LI [MOBMIM][Lys] ;
- 2- La solubilité la plus basse (0.368 mol/kg) est obtenue avec l'absorption physique et le liquide ionique [(2,2) O<sub>Et</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N]<sub>2</sub> ;
- 3- Le taux de la solubilité physique ou chimique dépend de la nature du liquide ionique ;

## **Chapitre I : Les liquides ioniques et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>**

- 4- La solubilité chimique est plus efficace que la solubilité physique car une fois le CO<sub>2</sub> est absorbé chimiquement ne peut pas être libéré quel que soit le changement des paramètres thermodynamiques tels que la pression et la température, qui n'est pas le cas de l'absorption physique.

# Chapitre II

## Chapitre II

*Les solvants à eutectique profond (SEPs) et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>*

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

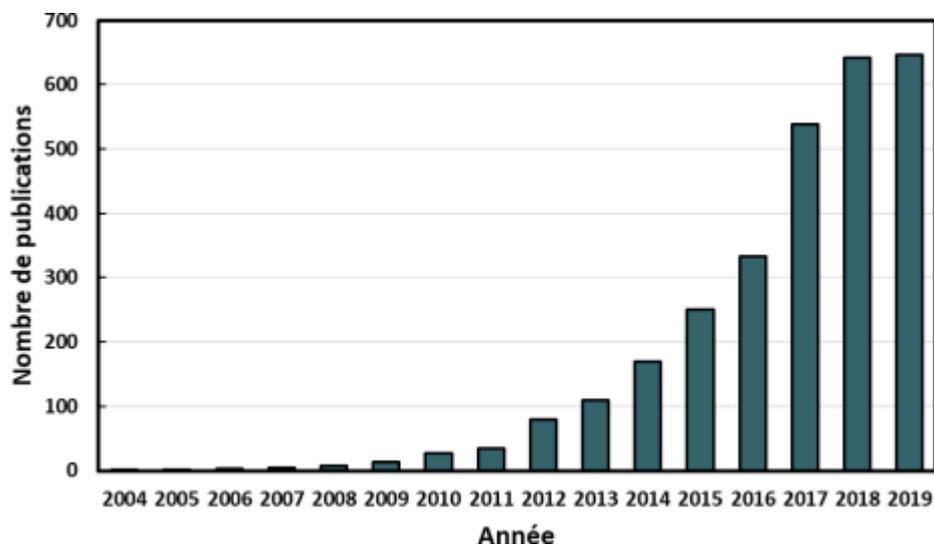
### II.1 Introduction

Des millions de tonnes de solvants organiques sont produites chaque année à des fins industrielles, mais la plupart d'entre eux ne répondent pas aux exigences de la "chimie verte".

En conséquence, la demande de "solvants verts" a proliféré. Les solvants eutectiques profonds ou DeepEutecticSolvents (DES), ont été considérés comme une alternative aux solvants conventionnels et ont attiré une attention considérable. Les SEPs sont des liquides formés par la combinaison de deux ou plusieurs composants à des proportions bien précises dont la température de fusion est largement inférieure à celles de ces derniers à l'état pur. Ils sont apparus en 2003 après les LIs. Abbott et al ont été les premiers à étudier le SEP formé de chlorure de choline noté (ChCl) et d'urée.

Les SEPs ont depuis suscité un grand intérêt comme solvants verts, leurs propriétés sont semblables à celles des LIs, en plus ils sont moins couteux, non toxiques et facile à préparer.

Les SEPs font actuellement l'objet de plusieurs études et d'applications dans les différents domaines à savoir le domaine de la chimie, la pharmacie, la catalyse, la biotechnologie, ...etc. Ci-dessous un diagramme d'illustration (Figure II.1) de la montée exponentielle de nombre de publications sur les DES depuis 2010 à 2019.



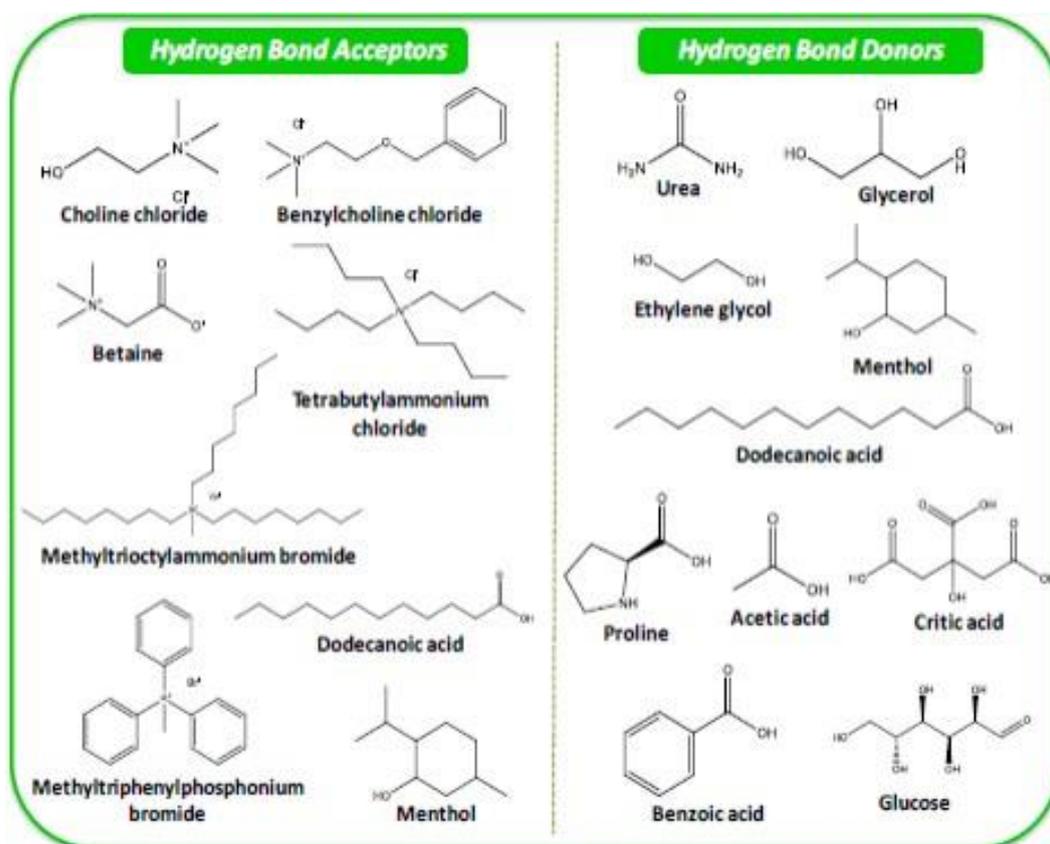
**Figure II.1 :** Évolution du nombre de publications sur les SEPs [30].

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

### II.2.1 Définition

Les solvants de type eutectique profond sont généralement composés de deux (ou plusieurs) espèces qui aboutit à une liquéfaction de la solution avec une diminution de la température de fusion du mélange par rapport aux produits purs. Ainsi, le terme « eutectique » est utilisé pour indiquer le point de fusion le plus bas du mélange formé de l'association de ces espèces entre elles. Généralement, les liaisons hydrogène sont les principales forces d'association entre ces molécules.

L'un des composants du mélange binaire soit un accepteur de liaison hydrogène (ALH), par exemple un composant ionique avec un anion tel que le chlorure, et un donneur de liaison d'hydrogène (DLH), tel qu'un amide, un alcool ou un acide carboxylique, voici quelques exemples (Figure II.2) de ALH et de DLH couramment utilisés dans la préparation des SEPs [30-33].



**Figure II.2 :** Structures chimiques d'accepteurs de liaisons hydrogène (à gauche) et de donneurs de liaisons hydrogène (à droite) couramment utilisés dans la préparation des SEPs [30].

Comme expliqué dans la définition, les SEPs sont des systèmes issus du mélange de deux composés ou plus. Les interactions développées entre ces composés permettent

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

d'obtenir un produit possédant une température de fusion bien plus basse que celles des deux composés initiaux pris individuellement.

### II.2.2 Les différents types de solvant à eutectique profond

Les solvants eutectiques profonds sont classés en deux types :

- Les solvants à eutectique profond classiques (SEPs)
- Les solvants à eutectique profond naturels (SEPNS)

#### • Les solvants eutectiques profonds classiques

Tel que décrit à l'origine et caractérisé par des recherches approfondies de l'équipe du Andrew P. Abbott, un SEP est obtenu en mélangeant un sel d'ammonium quaternaire avec des sels minéraux ou des composés moléculaires.

Historiquement, les SEPs peuvent être définis selon la formule générale  $R_1R_2R_3R_4N^+X^- \cdot zY$ .

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

Et sont classés en fonction du type de composé associé au sel d'ammonium.

**Tableau II.1** : Classification des SEPs [34-35].

<b>Type 1</b>	Sel d'ammonium quaternaire	Sels de métaux
<b>Type 2</b>	Sel d'ammonium quaternaire	Sels de métaux hydratés
<b>Type 3</b>	Sel d'ammonium quaternaire	Donneur de liaison hydrogène
<b>Type 4</b>	Sel des métaux hydratés	Donneur de liaison hydrogène
<b>Type 5</b>	SEP non-ioniques	Composé uniquement de substances moléculaires

**Type 1** : constitue un mélange de sel quaternaire avec des halogénures métalliques. Les SEPs de type I avec des basses températures de fusions sont limités, d'où l'utilisation de type 2.

**Type 2** : constitue un mélange de sels d'ammonium quaternaire et d'halogénures métalliques hydratés.

Le fait que les halogénures métalliques hydratés sont disponibles et insensibles à l'air ou à l'humidité, sont utilisés à grande échelle.

**Type 3** : le type le plus varié et est le plus étudié, il correspond aux mélanges de sel quaternaire (dans ce cas le sel est un accepteur de liaison d'hydrogène) avec un donneur de liaison d'hydrogène. Le donneur de liaison hydrogène peut-être de natures chimiques différentes comme les amides, les acides carboxyliques et les alcools et ils ont démontré leur

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

potentiel dans plusieurs domaines d'applications.

**Type 4 :** sont formés à partir de DLH inorganiques et d'halogénures métalliques.

**Type 5 :** ce type de SEPs est composé uniquement de composés moléculaires.

**Tableau II.2 :** Les principaux SEPs trouvés dans la littérature, avec l'année de leur première utilisation [36].

Année	SEPs	Méthode de préparation
2003	ChCl/urea	Mélange direct et agitation des composants à 80°C
2004	ChCl/carboxylic acid	Mélange direct et agitation des composants à 100°C.
2007	Metalsalts/alcohol or amides	
2009	ChCl/urea	Méthode de congélation/séchage.
2012	ChCl/fructose	Mélange direct et agitation des Composants à 400 tours/minute et à 80°C.
2013	ChCl/glucose ChCl/phenol ChCl/o-cresol ChCl/2,3-xylénol	Mélange direct et agitation des composants à 400 tours/minute et 80°C.
2014	TetrapropylammoniumBr/EG TetrapropylammoniumBr/triethyleneglycol TetrapropylammoniumBr/glycerol	Mélange direct et agitation des composants à 400 tours/minute et 80°C.
	1-butyl-3-methylimidazolium Cl/ZnCl <sub>2</sub> /acetamide 1-butyl-3-methylimidazolium Cl/ZnCl <sub>2</sub> /urea	Chauffage des mélanges à 100°C
	Guanidine HCl/urea Guanidine SCN/urea	Le mélange direct et l'agitation des composants à 70 °C et 60 °C, respectivement

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

2015	N,N-diethylethanolammoniumCl/ZnCl <sub>2</sub> ethyltriphenylphosphonium Br/ZnCl <sub>2</sub> tetrabutylphosphonium Br/ZnCl <sub>2</sub>	Mélange mécanique des composants dans une cuve à double enveloppe à 90°C
	tetra-n-butylphosphonium Br/FeCl <sub>3</sub>	Mélange direct et agitation des composants à 270 tours/minute et à 80°C.
	MnCl <sub>2</sub> /acetamide MnCl <sub>2</sub> /glycerol MnCl <sub>2</sub> /D-glucose MnCl <sub>2</sub> /D-fructose	Mélange direct des composants à 80°C
	Methyltriphenylphosphonium Br/tetraethyleneglycolbenzyltriphenylphosphoniumCl/tetraethyl eneglycol allyltriphenylphosphonium Br/tetraethyleneglycol ChCl/tetraethyleneglycol N,N-diethylethanolammoniumCl/tetraethyleneglycol	Mélange direct et agitation des composants à 350 tours/minute et 80°C.
	biodiesel waste-glycerol/ChCl	Agitation de ChCl dans du glycérol brut à 80°C
2016	ChCl/CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Mélange direct et agitation des composants à 400 tours/minute et 90°C.
	1-methylimidazole/propanoic acid 1-methylimidazole/nitric acid diethanolamine/propanoic acid	Mélange direct et agitation des composants à l'aide d'un agitateur magnétique à 50°C

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

	ChCl/levulinicacid Chacetylchloride/levulinicacid tetraethylammonium Cl/levulinicacid tetraethylammoniumBr/levulinic acidtetrabutylammonium Cl/levulinicacid tetrabutylammoniumBr/levulinic acid	Mélange direct des composants à 80 °C
	betaine/urea	Mélange direct des composants
	ChCl/phenol/FeCl <sub>4</sub> ChCl/EG/FeCl <sub>4</sub>	Mélange direct des composants à température ambiante et à 80°C, Respectivement
2017	ChCl/phenylaceticacid	Mélange et agitation directs de la composants à 35/50°C
	ChCl/urea/glycerol ChCl/urea/malicacid	Mélange direct des composants à 80°C
	ChCl/acide poluano –sulfonique ChCl/trichloroaceticacid ChCl/monochloroaceticacid ChCl/propionicacid	Mélange et agitation directs de la composants à 80°C

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

- **Les solvants eutectiques profonds naturels SEPNS**

L'expression " solvant eutectique profond naturel" (SEPN) a été utilisée par Choi et al. (Choi et al. 2011 ; Dail et al. 2013) pour désigner l'ensemble des mélanges eutectiques préparés à partir des produits naturels [35].

Les SEPNS peuvent être préparés par différentes combinaisons, de sucres, d'acides aminés, d'acides organiques et de dérivés de la choline, ces SEPs naturels sont intrinsèquement biocompatibles, biodégradables et beaucoup non toxique.

Quelques exemples de différents SEPNS, ont été représentés dans le tableau II.3 ci-dessous.

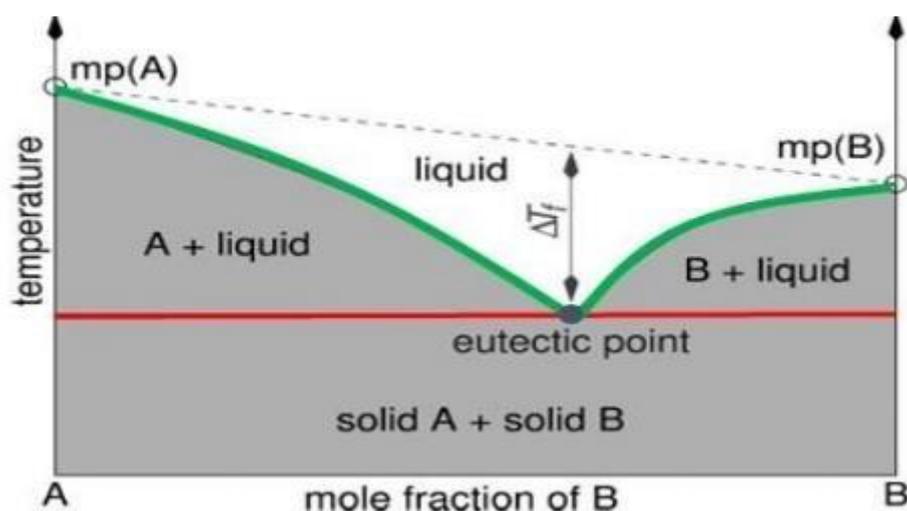
**Tableau II.3** : Composition et ratio molaire de quelques NADES [37].

Composition SEPNS	Rapport molaire
Acideaconitique:ChCl	1:1
Acidemalique:Glucose	1:1
Acidemalique:Fructose	1:1
Acidemalique:Sucrose	1:1
Acidecitrique:Sucrose	1:1
Acidemaléique:Sucrose	1:1
Glucose:Fructose	1:1
Fructose:Sucrose	1:1
Glucose:Sucrose	1:1
Acidemaléique:Glucose	4:1
Acidecitrique:Glucose	2:1

### II.2.3 Préparation des solvants eutectiques profonds

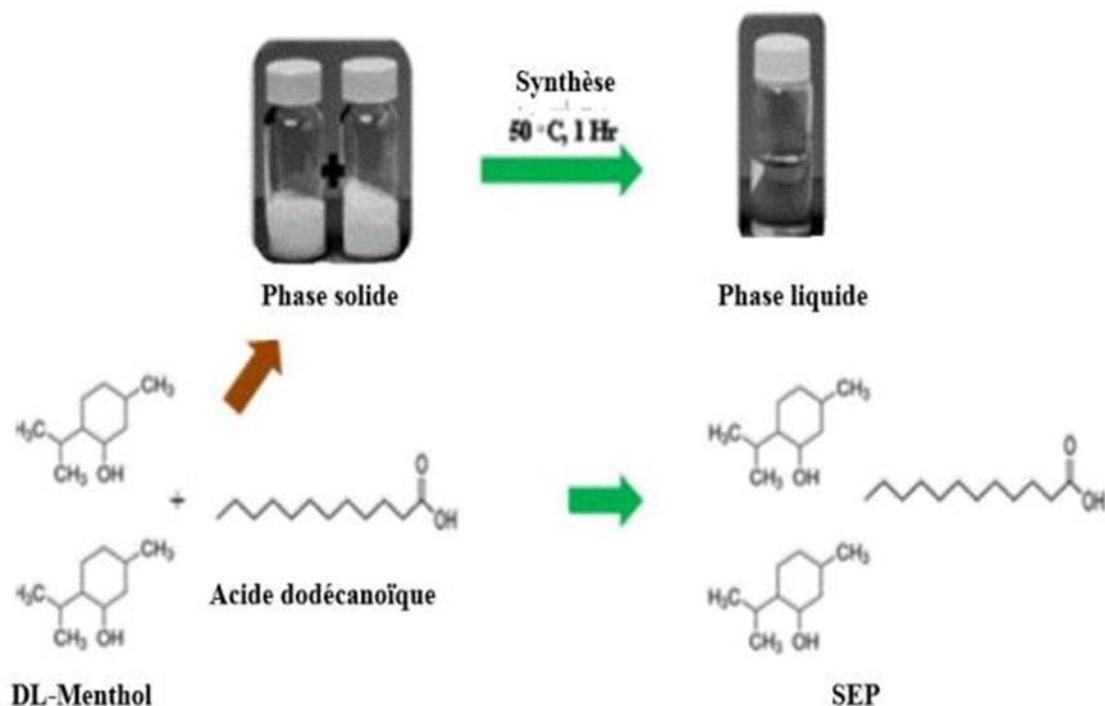
Le prérequis avant de synthétiser un SEP est de connaître la composition eutectique du mélange que l'on souhaite utiliser. Pour cela, le plus fréquemment employé pour connaître la composition eutectique est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique mesure les variations d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence, ce qui permet de déterminer des transitions de phase. Dans notre cas, cette méthode renseigne sur la température de fusion d'un mélange de composition variable entre un donneur de liaisons hydrogène et un sel organique. Autrement dit, cette technique permet d'établir un diagramme de phase reliant la température de fusion du mélange à sa composition.

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>



**Figure II.3 :** Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un SEP[38]

Ensuite, une fois que la composition pour obtenir un mélange eutectique est connue, plusieurs procédés sont possibles pour préparer ces mélanges. Ils peuvent être préparés par simple mélange des précurseurs en chauffant entre 50 et 100 °C (pour certaines préparations, il est nécessaire de chauffer à plus haute température) mais cette méthode peut s'avérer problématique car des réactions de dégradation peuvent s'interférer [31-39].



**Figure II.4 :** Méthode de chauffage de préparation des SEPs

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

---

Il est aussi possible de broyer les poudres initiales dans un mortier pour former le SEP. Les poudres séchées sont alors mélangées dans des proportions appropriées et broyées puis chauffées jusqu'à l'obtention d'un liquide transparent homogène. La quantité d'eau dans les DES préparés selon cette méthode a été mesurée par titration de Karl.

Plusieurs méthodes simples de préparation sont possibles et doivent être adaptées en fonction de :

- La stabilité thermique du mélange
- Le caractère hygroscopique, qui peut influencer sa préparation dans un mortier, dans une solution aqueuse ou encore dans un lyophilisateur
- La viscosité.

### II.2.4 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques d'un SEP ou d'un mélange eutectique peuvent être modulées suivant le choix des composés qui les forment. D'autre part, leurs propriétés physico-chimiques varient avec la composition du mélange, ou avec l'ajout d'une troisième espèce au mélange. Nous présenterons dans cette partie les propriétés physico-chimiques des SEPs les plus décrits dans la littérature.

#### II.2.4.1 Température de fusion

Les SEPs sont caractérisés par des températures de fusion relativement basses, Comme mentionné précédemment, 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. Par exemple, l'association d'une mole de chlorure de cholinium ( $\text{ChCl}$ ,  $T_f=247^\circ\text{C}$ ) à deux moles d'un donneur de liaison hydrogène tel que l'urée ( $\text{U}$ ,  $T_f=133^\circ\text{C}$ ), résulte un mélange dont le point de fusion est de  $12^\circ\text{C}$ , largement inférieur à celui de  $\text{ChCl}$  et celui de l'urée.

La plupart des SEPs étudiés dans la littérature ont des points de fusion inférieure à  $150^\circ\text{C}$ . Les SEPs avec un point de fusion inférieure à  $50^\circ\text{C}$ , sont très intéressants car ils peuvent être utilisés dans divers domaines sans fournir beaucoup d'énergie.

D'après Zhang et al, aucune corrélation n'a été observée entre le point eutectique et les points de fusion des deux composants séparément. Il faut souligner que le type de l'ALH, a une grande influence sur la température eutectique de la formation des SEPs. Par exemple, lorsque l'urée est choisie comme DLH et mélangée avec différents sels d'ammonium (ALH) dans un

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

rapport molaire de (2:1) (urée : sel), les SEPs obtenus présentent des point 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 rapports molaires différents [1:1] et [1:2], forme des SEPs avec les températures de fusion 50°C et 12°C respectivement. Le tableau II.4 regroupe quelques SEPs avec leurs points de fusion cités dans la littérature [33- 40].

**Tableau II.4 :** température eutectique de quelques SEPs

ALH		Donneur de liaison Hydrogène (DLH)	Rapport molaire eutectique	Température Eutectique /°C
Sel cationique	Contre ion négatif			
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	1,1-Diméthylurée	1:2	149
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Benzamide	1:2	92
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	1,3-Diméthylurée	1:2	70
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Thiourée	1:2	69
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acetamide	1:2	51
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide mandélique	1:2	33
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	1-Méthyl urée	1:2	29
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide valérique	1:2	22
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Vanilline	1:2	17
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide glutamique	1:2	13
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	12
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	D-fructose	1:2	5
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:2	-40
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	2, 2,2-Trifluoroacétamide	1:2	-45
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Ethylène glycol	1:2	-60
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acide levulinique	1:2	20
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acideoxalique	1:1	34
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acidemalonique	1:1	10
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acidesuccinique	1:1	71
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acideadipique	1:1	85
Benzyl diméthyl(2hydroxyéthyl) ammonium	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	-33
Monoéthylcholinium	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	-38
Benzyltriméthylammonim	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	26
Acétylcholinium	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	-14
(2Chloroéthyl) triméthylammonium	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	15
Benzyl dihydroxyéth (2-méthyl) ammonium	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	-6
Cholinium(Ch)	F <sup>-</sup>	Urée	1:2	1
Cholinium(Ch)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Urée	1:2	4
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	12
Cholinium(Ch)	AcO <sup>-</sup>	Urée	1:2	18
Cholinium(Ch)	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Urée	1:2	67

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

### II.2.4.2 Masse volumique

La masse volumique est une propriété physico-chimique importante caractérisant les 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> [33-41].

**Tableau II.5 :** quelques exemples de SEPs avec leurs masses volumiques [40].

ALH		DLH	Rapport molaire	Masse volumique/ g cm <sup>-3</sup>
Selcationique	Contreion			
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:2	1,24(40°C)
Cholinium (Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycerol	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)
Ethylammonium	Cl <sup>-</sup>	Acétamide	2:3	1,041(40°C°)
Ethylammonium	Cl <sup>-</sup>	Urée	2:3	1,14(40°C)
MethyltriphenylPhosphonium	Br <sup>-</sup>	Glycerol	1:3	1,30 (25°C)
MethyltriphenylPhosphonium	Br <sup>-</sup>	Ethylèneglycol	1:4	1,25(25°C)

### II.2.4.3 Viscosité

De nombreux SEPs possèdent des viscosités élevées, surtout les SEPNS à base de sucres, ce qui peut limiter leurs applications malgré leurs propriétés environnementales intéressantes. Par exemple, le SEP à base de chlorure de choline et de glucose (avec un rapport molaire 1:1) possède une viscosité de 34400 mPa.s à 323.15 K, de même pour les SEP contenant des composés métalliques (chlorure de choline et chlorure de zinc 1:2 (85000 mPa.s à 295.15K).

De nombreux exemples de SEPs possédant une viscosité faible sont trouvés dans la littérature, ces SEPs contiennent souvent de l'éthylène glycol, du glycérol, du phénol, de l'acide glycolique ou de l'acide lévulinique. Les SEPs hydrophobes possèdent des viscosités faibles, pouvant aller jusqu'à 7.66 mPa.s à 298.15 K. Leur viscosité est modulée par la nature de leurs composés.

La viscosité du SEP décroît en remplaçant progressivement le sel d'ammonium par du menthol, du thymol ou des acides gras. De plus, la viscosité des SEPs diminue en augmentant la chaîne alkyle des sels d'ammonium [52].

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau II6:** composition et viscosité de SEPs à la température ambiante TA [40].

Sel Cationique	Contreionné gatif	Donneur Liaison Hydr ogène	Ratiomolaire eutec tique	Viscosité ncP
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>	Ethylène glycol	1:2	36(20°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:2	376(20°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:2	79(50°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	2,2,2-Trifluoroacétamide	1:2	77(40°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Imidazole	3:7	15(70°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acideoxalique	1:1	155(45°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glucose	1:1	34400(50°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glucose	1:1	4470(70°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Xylitol	1:1	5230(30°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	D-sorbitol	1:1	12730(30°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Résorcinol	1:4	1883(22°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	1,4butanediol	1:3	140(20°C)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glycine	1:1	121(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Alanine	1:1	163(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Sérine	1:1	402(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Thréonine	1:1	454(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Valine	1:1	372(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Leucine	1:1	476(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Isoleucine	1:1	480(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Méthionine	1:1	330(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Phénylalanine	1:1	520(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Tryptophane	1:1	5640(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Proline	1:1	500(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acideaspartique	1:1	2060(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Acideglutamique	1:1	2308(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Asparagine	1:1	1903(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Glutamine	1:1	2589(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Lysine	1:1	460(TA)
Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Histidine	1:1	980(TA)

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

Cholinium(Ch)	Cl <sup>-</sup>	Arginine	1:1	1002(TA)
Cholinium(Ch)	AcO <sup>-</sup>	Urée	1:2	2214(40°C)
Cholinium(Ch)	AcO <sup>-</sup>	Glycérol	1:1.5	93(50°C)
Ethylammonium(EA)	Cl <sup>-</sup>	2,2,2-Trifluoroacétamide	1:1.5	256(40°C)
Ethylammonium(EA)	Cl <sup>-</sup>	Acétamide	1:1.5	64(40°C)
Ethylammonium(EA)	Cl <sup>-</sup>	Urée	1:1.5	128(40°C)
Ethylammonium(EA)	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	400(40°C)
Tetrapropylammonium	Br <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	730(25°C)
Tetrabutylammonium	Br <sup>-</sup>	Imidazole	3:7	810(20°C)
Tetrabutylammonium	Br <sup>-</sup>	Imidazole	3:7	27.8(70°C)
Acetylcholinium	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	425(25°C)
(2-Chloroethyl)trimethyl ammonium	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:4	428(25°C)
Trimethylbenzylammonium	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Acidep-toluène sulfonique	1:1	1500(30°C)
Méthyltriphénylphosphonium	Br <sup>-</sup>	Glycérol	1:3	405(55°C)
Méthyltriphénylphosphonium	Br <sup>-</sup>	Ethylène glycol	1:4	5(55°C)
Méthyltriphénylphosphonium	Br <sup>-</sup>	2,2,2-trifluoroacétamide	1:8	7(55°C)
Benzyltriphénylphosphonium	Cl <sup>-</sup>	Glycérol	1:5	560(55°C)
Benzyltriphénylphosphonium	Cl <sup>-</sup>	Ethylène glycol	1:3	200(55°C)

### II.2.4.4 Stabilité thermique

La stabilité thermique des solvants à eutectique profond est un paramètre important et renseigne sur 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 SEPs étudiés se décomposaient après chauffage pendant 7 heures à 80 °C et produisaient des carbonates et de l'ammoniac.

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 127 et 227°C .

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 de températures de dégradation nettement inférieure 121 et 182 °C respectivement [43].

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau II.7 :** température de décomposition thermique de quelques SEPs [40].

SEPs	Ratiomolaire	Tdt / °C
Acétatedecholine/glycerol	1:1	204
Acétatedecholine/glycerol	4:5	216
Acétatedecholine/glycerol	2:3	212
Acétatedecholine/glycerol	1:2	205
Acétatedecholine/glycerol	1:3	205
Acétatedecholine/Ethylèneglycol	1:2	121
Acétatedecholine/ Urée	1:2	182
Chloruredecholine/ Urée	1:2	211
Chloruredecholine/glycerol	1:2	216

### II.2.4.5 Toxicité et biodégradabilité

La toxicité et la biodégradabilité des SEPs vont dépendre quasi exclusivement des éléments qui les composent (sel cationique, contre ion et donneur de liaison hydrogène) et de leur interaction avec les organismes vivants. Plusieurs études ont démontré que les SEPs sont des solvants non toxiques, parmi ces études les tests de toxicité sur les bactéries à l'aide des SEPs à base de choline et de phosphonium comme DLH.

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. (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<sub>2</sub> et ZnN). (Juneidi et al 2015). Ils ont montré qu'il y'avais une différence significative entre la dégradation du (N,N-diméthyl éthanol chlorure d'ammonium:ZnN)et(N,N-diéthyl éthanol chlorure d'ammonium:ZnCl<sub>2</sub>) respectivement. Même la biodégradabilité du premier était meilleure que celle du liquide ionique [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] qui est de (77%). Ce qui confirme que la structure et la nature des DLH et des ALH est le facteur de base, qui détermine la biodégradabilité des différents SEPs [44-45].

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau II.8** : quelques exemples de SEPs avec leurs pourcentages de biodégradabilité

SEP	Biodegradation en (%)	Ref
Chlorure de choline/glucose(2:1) Chlorure de choline/ acide oxalique (1:1) Chlorure de choline/glycérol (1:2)	Plus de 60% du niveau de biodégradation après 14 jours.	[46]
20 types de SEPs	Tous les SEPs avaient un niveau de biodégradabilité supérieur à 69,3 % après 28 jours. Les SEPs à base d'acides, sont lentement biodégradables que les autres.	[48]
Chlorure de choline ou l'acétate de choline/Urée (U)(1:1)/Glycérol(Gly)(1:1)/Acétamide(A)(1:1)/Éthylène glycol(EG)(1:1)	Seuls ChCl/U et ChCl/A étaient facilement biodégradables.	[49]
Chlorure de choline / EG (1:2) Chlorure de choline / Gly (1:2) Chlorure de choline/ U(1:2) N,N-diéthyléthanolchlorure d'ammonium (ECA)EAC : EG (1:2) et EAC : Gly(1 :2) EAC : Acide malonique(1:1) EAC : ZnN(1:1) EAC : ZnCl <sub>2</sub> (1:2)	Tous les SEPs étaient facilement biodégradables. Tous Les SEPs à base de ChCl avaient une biodégradabilité plus élevée que les SEPs à base de DAC	[47]

### II.3 Application des SEPs dans le captage du CO<sub>2</sub>

L'émission de CO<sub>2</sub> qui entraîne le réchauffement climatique reste un sujet de grande préoccupation à notre époque. Alors le captage de ce GES est une solution envisageable pour réduire sa concentration dans l'atmosphère. Les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère proviennent essentiellement de l'utilisation des combustibles fossiles comme source d'énergie. Pour parvenir à cet objectif, le développement de nouvelles technologies à moindre coût et sans qu'elles soient elles-mêmes sources de pollutions, est plus que nécessaire.

Les technologies actuelles de capture du CO<sub>2</sub>, sont basées sur l'utilisation des solutions aqueuses d'amines et d'ammoniac, qui malheureusement entraînent des consommations énergétiques très élevées dans la régénération de l'absorbant en plus des coûts très élevés liés à l'étape de désorption comme on enregistre aussi une perte d'absorbant dans le flux gazeux au fur et à mesure de leur élimination.

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

---

Vu leurs propriétés avantageuses sur le plan économique, environnemental et leur non toxicité, par rapport aux amines et aux liquides ioniques, les SEPs se présentent comme une alternative prometteuse dans le captage des GES en général et le CO<sub>2</sub> en particulier.

Pour cela une attention particulière est accordée aux SEPs dans le captage du CO<sub>2</sub> et ça se vérifie par le nombre important de publications qui apparaissent chaque année sur ce sujet.

En 2008, Li et al ont présenté le captage (la solubilité) du CO<sub>2</sub> dans le SEP chlorure de choline (ChCl) / urée (U) à différentes températures et pressions et pour différents rapports molaires les résultats ont montré que trois facteurs influencent la quantité de CO<sub>2</sub> dissoute dans ce solvant.

- La solubilité du CO<sub>2</sub> augmente avec sa pression (la solubilité du CO<sub>2</sub> est plus sensible à la pression dans la plage des basses pressions)
- Diminue lorsque la température croît quelle que soit la pression.
- Le rapport molaire ChCl / U a également un effet significatif sur la solubilité (par exemple, à la même température et à la même pression, le mélange eutectique ChCl : U (1: 2) présente une solubilité supérieure à celle du SEP avec un rapport molaire de (1: 1,5) et (1: 2,5)).

Zubeir et al en 2014 ont étudié l'impact de la longueur de la chaîne alkyle sur la solubilité du CO<sub>2</sub> en utilisant trois sels différents : le chlorure de tétrabutyl ammonium, le chlorure de tétraméthyl ammonium et le chlorure de tétraéthyl ammonium. L'acide lactique a été utilisé comme donneur de liaisons hydrogène. Leurs résultats ont montré que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du sel d'ammonium entraîne l'augmentation de la solubilité du dioxyde de carbone.

D'autres SEPs ont été également étudiés pour le captage du CO<sub>2</sub>, Parmi ces solvants on peut citer ChCl/acide lévulinique (Ullah et al. 2015), chlorure d'acétylcholine/gaiacol (Liu et al.2017), bromure d'allyltriphénylphosphonium (ATPPB) / diéthylène glycol, triéthylène glycol (Ghaedi et al.2017), ci-dessous un tableau d'illustration du captage de CO<sub>2</sub> par un certain nombre de SEPs.

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau II.9** : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans quelques SEPs [51-52].

SEPs		Rapport molaire	Solubilité de CO <sub>2</sub> / molkg <sup>-1</sup>
ALH	DLH		
ChCl	Diéthylèneglycol	1:3	<1
	Ethylèneglycol	1:2	>1
	Glycérol	1:2	
	Urée	1:2	
TBPBr	Phénol	1:4	6.030
	Diéthylène glycol	1:4	7.300
TEACl	Acideacétique	1:2	1.230
	Acideacétique	1:3	1.177
	Acideoctanique	1:3	1.390
TBACl	Acideacétique	1:2	1.411

Lin et al. en 2014 et Xie et al. en 2014, ont étudié l'impact de l'ajout d'eau sur la solubilité de CO<sub>2</sub> dans des SEPs à base de chlorure de choline et d'éthylène glycol, du glycérol, de l'acide malonique et de l'urée avec des rapports molaires (1: 2, 1: 2, 1: 1 et 1: 2) respectivement. Les résultats montrent que la solubilité de CO<sub>2</sub> diminue avec l'ajout d'eau, indiquant que l'eau agissait comme un anti-solvant pour chasser le CO<sub>2</sub> dissous dans le SEP.

Les SEPs sont capables d'absorber physiquement ou chimiquement le CO<sub>2</sub>, et la plupart des SEPs conventionnels absorbent généralement le CO<sub>2</sub> physiquement. Récemment des nouveaux SEPs ont été mis au point pour capturer chimiquement le CO<sub>2</sub> dans des conditions ambiantes[50].

### II.3.1 Mécanismes d'absorption du CO<sub>2</sub> par les SEPs

Dans la littérature on trouve des SEPs qui sont utilisés dans l'absorption physique et des SEPs utilisés dans l'absorption chimique du CO<sub>2</sub>.

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

---

- **Absorption physique**

L'absorption physique implique la dissolution du CO<sub>2</sub> dans le solvant SEP, où le CO<sub>2</sub> est piégé physiquement par des interactions moléculaires. Les SEPs ont la capacité d'absorber sélectivement le CO<sub>2</sub> en raison de leurs propriétés particulières.

Ali et al. ont étudié différents types d'ALH à base d'ammonium et de phosphonium avec cinq DLH différents, à savoir EG, GLY, DEA, TEA et MEA, pour le piégeage du CO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus montrent que la solubilité du CO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation du rapport molaire de la MEA dans le l'ALH phosphonium MTPPBr.

R. Sarmad et al. ont préparé 35 SEPs et les ont testés dans la solubilité du CO<sub>2</sub> à 298,15 K et à une pression allant jusqu'à 2000 kPa. Ils ont trouvé que la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente avec l'augmentation de la pression.

Les systèmes étudiés montrent une solubilité qui augmente selon l'ordre suivant : [TEMA]Cl-Ac > [TEMA]Cl-EG > [TEMA]Cl-LEV > [TEMA]Cl-LA > [TEMA]ClGLY au rapport molaire de 1:2 en raison des interactions entre les groupes des DLH et le CO<sub>2</sub>. Le type de l'ALH influence également la solubilité du CO<sub>2</sub>, par exemple [BTMA]Cl-Ac > [TBA]Cl-Ac > [TEA]Cl-Ac > [TBA]Br-Ac > [BTEA]Cl-Ac > [BHDE]Cl-Ac pour un rapport molaire de 1:2.

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans six SEPs hydrophobes ont été mesurées également par Zubeir et al, cette étude montre que l'effet des anions [Cl<sup>-</sup>] et [Br<sup>-</sup>] dans l'ALH d'ammonium est insignifiant.

La solubilité du CO<sub>2</sub> augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente et/ou lorsque le rapport molaire entre DLH et ALH diminue. Parmi les SEPs étudiés, la solubilité du CO<sub>2</sub> la plus élevée est de 1,52 mol/kg et obtenue avec le SEP [N4444]Cl-DECA avec un rapport molaire (1:2) à 298,15 K et à 1990 kPa [52-54].

La solubilité en mole de CO<sub>2</sub> dans un kilogramme du SEP étudié dans la littérature avec l'absorption physique est regroupée dans le tableau II.10.

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

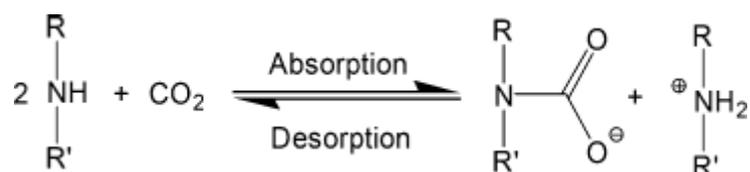
**Tableau II.10:** Solubilité physique du CO<sub>2</sub> dans les SEPs publiée entre 2021- 2022

SEPs	ALH	DLH	Rapport molaire (ALH:DLH)	Solubilité du CO <sub>2</sub> / mol kg <sup>-1</sup>
[BTTP]Br-EG	Butyltriphenylphosphoniumbromide	Ethylenglycol	1:12	0.60
[BTTP]Cl-GLY	Benzyltriphenylphosphoniumchloride	Glycerol	1:12	0.47
[TBA]Br-TEA	Tetrabutylammoniumbromide	Triethanolamine	1:3	0.47
[TBA]Br-DEA	Tetrabutylammoniumbromide	Diethanolamine	1:6	0.85
[TBA]Br-MEA	Tetrabutylammoniumbromide	Monoethanolamine	1:6	1.34
[MTPP]Br-MEA	Methyltriphenylphosphoniumbromide	Monoethanolamine	1:6	1.63
[MTPP]Br-MEA	Methyltriphenylphosphoniumbromide	Monoethanolamine	1:7	1.46
[TEMA]Cl-GLY	Triethylmethylammoniumchloride	Glycerol	1:2	0.017
[TEMA]Cl-LA	Triethylmethylammoniumchloride	Lacticacid	1:2	0.047
[TEMA]Cl-LEV	Triethylmethylammoniumchloride	Levulinicacid	1:2	0.057
[TEMA]Cl-EG	Triethylmethylammoniumchloride	Ethylenglycol	1:2	0.062
[TEMA]Cl-AC	Triethylmethylammoniumchloride	Aceticacid	1:2	0.081
[N <sub>444</sub> ]Cl-DECA	Tetrabutylammoniumchloride	Decanoicacid	1:2	0.042
[N <sub>881</sub> ]Cl-DECA	Methyltrioctylammoniumchloride	Decanoicacid	1:2	0.045

D'après les résultats bibliographiques rassemblés dans ce tableau, on voit que la capacité d'absorption physique du CO<sub>2</sub> par ces SEPs n'est pas importante, elle varie entre 0.017 mol/kg obtenue avec le SEP ([TEMA]Cl-GLY) et 1.63 mol/kg obtenue avec le SEP [MTPP]Br-MEA.

- **Absorption chimique**

Le captage du CO<sub>2</sub> à l'aide de solvants eutectiques profonds (SEPs) basés sur des réactions chimiques comme, les amines fonctionnalisées (les amines primaires ou les amines amidées) qui peuvent réagir avec le CO<sub>2</sub> pour former des carbamates.



**Figure II.5:** Mécanisme de réaction proposé entre le CO<sub>2</sub> les amines libres dans les SEPs [55].

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

Shukla et al. ont rapporté que l'absorption de CO<sub>2</sub> dépend de la nature des DLH et de leur rapport molaire avec les ALH. L'ALH ne joue un rôle dominant qu'avec les DLH fortement basiques. Les fortes liaisons d'hydrogène dans les SEPs entraîne une solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'ordre suivant : [HMIM]Cl-EDA > [HMIM]Cl-DETA > [HMIM]Cl-AP > [HMIM]Cl-TEPA > [HMIM]Cl-PEHA et [MEA]Cl-AP > [HMIM]Cl-AP > [TBA]Br-AP. D'après cette étude, la solubilité maximale du CO<sub>2</sub> est obtenue avec le SEP [HMIM]Cl-EDA qui a atteint une valeur de 6,96 mol/ kg [56].

Ces dernières années, une série de nouveaux SEPs à basicité très élevée, ont été étudiés dans la littérature. La solubilité du CO<sub>2</sub> dans les SEPs à base de DBU et de TBD a été étudiée par GarcíaArguelles et al. Les résultats obtenus montrent que les SEPs à base de TBD ont de meilleures capacités d'absorption du CO<sub>2</sub> que ceux à base de DBU, parmi lesquels le TBD-EG (1:4) présente une capacité d'absorption assez élevée allant jusqu'à 12,9 mol/kg à 298,15 K et 100 kPa [57].

Quatre autres SEPs à base de DBN (DBN-DMU (2:1), DBN-DMLU (2:1), DBN-EU (2:1) et DBN-EU (3:1)) ont été étudiés dans la capture du CO<sub>2</sub>. La capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> par les DBN-EU (2:1 et 3:1) est plus élevée que celle des DBN-DMU (2:1) et des DBN-DMLU (2:1), en raison de la forte interaction entre l'atome N de l'UE et le CO<sub>2</sub>.

En outre, la diminution du rapport DBN conduit à une meilleure absorption du CO<sub>2</sub> par le DBN-EU, ce qui montre le rôle important que joue le rapport molaire. La solubilité chimique du CO<sub>2</sub> dans les SEPs étudiés dans la littérature est présentée dans le tableau II.11.

**Tableau II.11:** Solubilité chimique du CO<sub>2</sub> dans les SEPs publiée entre 2021- 2022.

SEPs	ALH	DLH	Rapport molaire (ALH:DLH)	Solubilité du CO <sub>2</sub> / molkg <sup>-1</sup>
TBD-EG	2,3,4,6,7,8-hexahydro-1Hpyrimido [1,2-a]Pyrimidine	Ethylene glycol	1:4	12.90
DBU-EG	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9,10-octahydropyrimido [1,2-a] Azepine	Ethylene glycol	1:4	12.23
[HMIM]Cl-AP	Methylimidazoliumchloride	3-amino-1-propanol	1:4	4.42
[HMIM]Cl-EDA	Methylimidazoliumchloride	Ethylenediamine	1:4	6.96
[HMIM]Cl-PEHA	Methylimidazoliumchloride	Pentaethylenhexamine	1:4	1.91
[HMIM]Cl-TEPA	Methylimidazoliumchloride	Tetraethylenepentamine	1:4	2.23
[HMIM]Cl-DETA	Methylimidazoliumchloride	Diethylenetriamine	1:4	5.18

## Chapitre II : Les solvants à eutectique profond et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>

[MEA]Cl-AP	Monoethanolammoniumchloride	3-amino-1-propanol	1:4	5.78
[TBA]Br-AP	Tetrabutylammoniumbromide	3-amino-1-propanol	1:4	4.09
TBD-EG	2, 3, 4, 6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a] pyrimidine	Ethylene glycol.	1:1	4.97
DBN-DMU	1,5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-ene	Dimethylolurea	2:1	0.97
DBN-DMLU	1,5-diazabicyclo[4.3.0] non-5-ene	1,3-dimethylurea	2:1	3.94
DBN-EU	1,5-diazabicyclo [4.3.0]non-5-ene	2-imidazolidone	2:1	5.23

D'après les résultats bibliographiques rassemblés dans ce tableau, on voit que la capacité d'absorption chimique du CO<sub>2</sub> par ces SEPs est très importante, la solubilité maximale qui est de 6.96 mol/kg est obtenue avec le SEP [HMIM]Cl-EDA, la solubilité minimale qui est de 0.97 mol/kg est obtenue avec le SEP DBN-DMU et la capacité d'absorption des autres SEPs varie en moyenne entre 2 et 6 mol/kg.

### II.4 Conclusion

Des résultats bibliographiques présentés dans cette partie, sur la capture physique et chimique du CO<sub>2</sub> par quelques les SEPs, on peut tirer les conclusions suivantes :

- 1- La capacité d'absorption chimique est plus importante que la capacité d'absorption physique. Dans l'absorption chimique 9 SEPs sur les 11 étudiés, présentent une capacité d'absorption de CO<sub>2</sub> supérieur à 2 mol/kg. Par contre dans l'absorption physique sur les 14 SEPs étudiés, la capacité la plus importante obtenue est de 1.63 mol/kg.
- 2- La solubilité chimique la plus importante est obtenue avec le SEP TBD-EG avec un rapport molaire de 1:4 qui est de 12.9 mol/kg.
- 3- La solubilité physique la plus faible obtenue est 0.017 mol/kg avec le SEP ([TEMA]Cl-GLY), par contre la solubilité chimique la plus faible obtenue est de 0.97 mol/kg avec le SEP (DBN-DMU).

Cependant, il convient de souligner que les travaux de recherche sur l'application des SEPs dans le captage du CO<sub>2</sub>, sont encore à un stade précoce et nécessitent des études supplémentaires pour avoir une idée fixe sur leur capacité d'absorption.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

### Conclusion générale

En raison des propriétés uniques des liquides ioniques (LIs) et des solvants à eutectique profonde (SEPs), des recherches intensives ont été menées pour développer ces nouveaux solvants afin de les substituer aux solvants organiques usuels dans les différents domaines d'applications et les amines dans la capture des gaz à effet de serre et particulièrement le CO<sub>2</sub>.

Cette étude comparative entre les liquides ioniques (LIs) et les solvant à eutectique profonds (SEPs) dans le captage du CO<sub>2</sub> a permis d'analyser et d'évaluer les performances de ces deux types de solvants.

Les résultats indiquent que les liquides ioniques présentent des avantages significatifs en termes de capacité d'absorption physique du CO<sub>2</sub>. Car 11 sur les 13 LIs présentés dans le tableau I.11 ont une capacité d'absorption qui varie entre 2 et 6 mol/kg, par contre dans le cas des SEPs, sur les 14 SEPs présentés dans le tableau II.10, la capacité maximale d'absorption physique est de 1.63 mol/kg.

Dans l'absorption chimique du CO<sub>2</sub>, par les LIs et les SEPs, la solubilité la plus importante enregistrée avec les LIs présentés dans le tableau I.12 est de 6.721 mol/kg avec le liquide ionique [MOBMIM][Lys]. Dans les SEPs la solubilité la plus importante obtenue est de 12.9 mol/kg avec le SEP (TBD-EG). Donc dans l'absorption chimique du CO<sub>2</sub> les SEPs supplantent les liquides ioniques.

En résumé, les solvants à eutectique profond qui sont qu'au début de leur investigation dans le captage du CO<sub>2</sub>, malgré leur défaut en absorption physique ils présentent de très bons résultats en absorption chimique.

En conclusion, les solvants à eutectique profond, avec leurs caractéristiques qui répondent aux exigences de la chimie verte, et leurs avantages par rapport aux liquides ioniques dans leur préparation à moindre coût, leur faible viscosité, leur biodégradabilité élevée et leur intoxicité, et des résultats prometteurs qu'ils enregistrent dans les différents domaines d'applications peuvent à l'avenir substituer aux solvants organiques usuels et aux liquides ioniques.

Référence bibliographique  
**Référence bibliographique**

### Références Bibliographique :

- [1] Singh, Sandip K., and Anthony W. Savoy. "Ionic liquids synthesis and applications: An overview." *Journal of Molecular Liquids* 297 (2020): 112038
- [2] Revelli, Anne-Laure. *Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement*. Diss. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010
- [3] Bouyahya , Asmaa. Utilisations originales d'un liquide ionique: catalyseur et support pour la préparation de polymères biodégradables et composant d'une phase stationnaire séparative à base d'une beta-cyclodextrine et d'un polymère ionique. 2018. Thèse de doctorat. Normandie Université; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc). Faculté des sciences Semlalia.
- [4] Bouchardy, L. (2016). Elaboration de liquides ioniques (chiraux) réversibles et applications en catalyse organique et en glycochimie. Carbènes N-hétérocycliques chiraux: synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [5] Lee, H Yanilmaz, M., Toprakci, O., Fu, K., & Zhang, X. (2014). A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 7(12), 3857-3886.
- [6] g. gomez, "ionicliquids " sciences physiques chimiques, 2011.
- [7] Gutel, T. (2007). Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [8] Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis* (Vol. 1, p. 145). Weinheim: Wiley-Vch.
- [9] b. a and a. m, "étude des propriétés thermique et spectroscopique des liquides ionique perfluorés à base imidazolium, l'effet de l'anion," master saïda, 2019.
- [10] Papaiconomou, N., Salminen, J., Lee, J. M., & Prausnitz, J. M. (2007). Physicochemical properties of hydrophobic ionic liquids containing 1-octylpyridinium, 1-octyl-2-methylpyridinium, or 1-octyl-4-methylpyridinium cations. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(3), 833-840

- [11] Valderrama, J. O. (2014). Myths and realities about existing methods for calculating the melting temperatures of ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(2), 1004-1014.
- [12] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N., & Brennecke, J. F. (2004). Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 954-964.
- [13] roberto e. rojas, critical properties of metal- containing ionic liquids, *industrial & engineering chemistry research*, 2019, 58,7332–7340 José o. valderrama, luis a. forero, and
- [14] moutiers g., billard i. (2011), les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie. *technique de l'ingénieur*, af 6712.
- [15] Revelli, A. L. (2010). Etude thermodynamique des liquides ioniques: applications à la protection de l'environnement (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine
- [16] Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., & Zhang, X. (2006). Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *Journal of physical and chemical reference data*, 35(4), 1475-1517
- [17] h.tadesse and r.luque, *energy environ, sci*, 2011, 4, 3913-3929
- [18] Stolte, S., Matzke, M., Arning, J., Bösch, A., Pitner, W. R., Welz-Biermann, U., ... & Ranke, J. (2007). Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 9(11), 1170-1179.
- [19] Almantariotis, D. (2011). Captage du dioxyde de carbone par des liquides ioniques partiellement fluorés (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [20] Foorginezhad, S., Yu, G., & Ji, X. (2022). Reviewing and screening ionic liquids and deep eutectic solvents for effective CO<sub>2</sub> capture. *Frontiers in Chemistry*, 10, 951951.

- [21] Yim, J. H., Seo, W. W., & Lim, J. S. (2021). CO<sub>2</sub> solubility in bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ([Tf<sub>2</sub>N]) anion-based ionic liquids:[BVIM][Tf<sub>2</sub>N],[P4441][tf<sub>2</sub>N], and [N4222][tf<sub>2</sub>N]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67(1), 3-13.
- [22] Wu, W., Wang, L., Li, X., Liu, H., Zhang, H., & Dou, B. (2021). Phase equilibrium characteristics of CO<sub>2</sub> and ionic liquids with [FAP]<sup>-</sup> anion used for absorption-compression refrigeration working pairs. *Journal of Thermal Science*, 30, 165-176.
- [23] Thapaliya, B. P., Puskar, N. G., Slaymaker, S., Feider, N. O., Do-Thanh, C. L., Schott, J. A., ... & Dai, S. (2021). Synthesis and characterization of macrocyclic ionic liquids for CO<sub>2</sub> separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(22), 8218-8226.
- [24] Safarov, J., Abdullayeva, G., Bashirov, M., Tuma, D., & Bashirov, R. (2021). The ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate revisited: Solubility of carbon dioxide over an extended range of temperature and pressure. *Journal of Molecular Liquids*, 333, 115920
- [25] Peng, L., Wu, W., Hou, Y., Li, K., & Zhang, H. (2021). Experimental investigation on solubility characteristics of CO<sub>2</sub>-ionic liquids as new working pairs for absorption refrigeration systems. *Journal of Engineering Thermophysics*, 30, 330-339.
- [26] Delgado, S. (2022). Absorption de gaz acides par de nouveaux solvants chimiques: Expériences et modélisation (Doctoral dissertation, Université Paris sciences et lettres).
- [27] Zailani, N. H. Z. O., Yunus, N. M., Ab Rahim, A. H., & Bustam, M. A. (2022). Experimental investigation on thermophysical properties of ammonium-based protic ionic liquids and their potential ability towards CO<sub>2</sub> capture. *Molecules*, 27(3), 851.
- [28] Zema, Z. A., Chen, T., Shu, H., & Xu, Y. (2021). Tuning the CO<sub>2</sub> absorption and physicochemical properties of K<sup>+</sup> chelated dual functional ionic liquids by changing the structure of primary alkanolamine ligands. *Journal of Molecular Liquids*, 344, 117983.
- [29] Qu, Y., Lan, J., Chen, Y., & Sun, J. (2021). Amino acid ionic liquids as efficient catalysts for CO<sub>2</sub> capture and chemical conversion with epoxides under metal/halogen/cocatalyst/solvent-free conditions. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(9), 2494-2503mecanisme
- [30] Florindo, C., Branco, L. C., & Marrucho, I. M. (2019). Quest for green-solvent design: from hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents. *ChemSusChem*, 12(8), 1549-1559

- [31] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical communications*, (1), 70-71.
- [32] Wagle, D. V., Zhao, H., & Baker, G. A. (2014). Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials. *Accounts of chemical research*, 47(8), 2299-2308
- [33] Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108-7146.
- [34] jérémy depoorter, utilisation de solvants eutectiques profonds et de dérivés liquide ioniques pour la conception de nouveaux matériaux, 21/05/2021, l'institut nationale des sciences appliquées de lyon
- [35] Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2013). Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica chimica acta*, 766, 61-68
- [36] Tomé, L. I., Baião, V., da Silva, W., & Brett, C. M. (2018). Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, 10, 30-50.
- [37] Choi, Y. H., van Spronsen, J., Dai, Y., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I. W., ... & Verpoorte, R. (2011). Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?. *Plant physiology*, 156(4), 1701-1705.
- [38] Longeras, O. (2020). Design et compréhension de nouveaux solvants eutectiques profonds (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne [2017-2020]).
- [39] Florindo, C., Oliveira, F. S., Rebelo, L. P. N., Fernandes, A. M., & Marrucho, I. M. (2014). Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(10), 2416-2425.

- [40] Durand, E. (2013). Solvants de type eutectiques profonds: nouveaux milieux réactionnels aux réactions de lipophilisation biocatalysées par les lipases? (Doctoral dissertation, Université de Montpellier 2)
- [41] García, G., Aparicio, S., Ullah, R., & Atilhan, M. (2015). Deep eutectic solvents: physicochemical properties and gas separation applications. *Energy & Fuels*, 29(4), 2616-2644.
- [42] Moufawad, T. (2019, November). Développement de nouveaux solvants de lavage pour l'absorption des Composés Organiques Volatils. Littoral.
- [43] Simeonov, S. P., & Afonso, C. A. (2016). Basicity and stability of urea deep eutectic mixtures. *Rsc Advances*, 6(7), 5485-5490
- [44] Hayyan, M., Hashim, M. A., Hayyan, A., Al-Saadi, M. A., AlNashef, I. M., Mirghani, M. E., & Saheed, O. K. (2013). Are deep eutectic solvents benign or toxic?. *Chemosphere*, 90(7), 2193-2195.
- [45] hayyan, m., hashim, m.a., al-saadi, m.a. et al., assessment of cytotoxicity and toxicity
- [46] Radošević, K., Bubalo, M. C., Srček, V. G., Grgas, D., Dragičević, T. L., & Redovniković, I. R. (2015). Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents. *Ecotoxicology and environmental safety*, 112, 46-53
- [47] Juneidi, I., Hayyan, M., & Hashim, M. A. (2015). Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents. *RSC advances*, 5(102), 83636-83647.
- [48] Zhao, B. Y., Xu, P., Yang, F. X., Wu, H., Zong, M. H., & Lou, W. Y. (2015). Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora japonica*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(11), 2746-2755.
- [49] Wen, Q., Chen, J. X., Tang, Y. L., Wang, J., & Yang, Z. (2015). Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents. *Chemosphere*, 132, 63-69.

- [50] Liu, Y., Dai, Z., Zhang, Z., Zeng, S., Li, F., Zhang, X., ... & Ji, X. (2021). Ionic liquids/deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> capture: Reviewing and evaluating. *Green Energy & Environment*, 6(3), 314-328
- [51] Leron, R. B., & Li, M. H. (2013). Solubility of carbon dioxide in a choline chloride–ethylene glycol based deep eutectic solvent. *Thermochimica acta*, 551, 14-19.
- [52] Sarmad, S., Xie, Y., Mikkola, J. P., & Ji, X. (2017). Screening of deep eutectic solvents (DESs) as green CO<sub>2</sub> sorbents: from solubility to viscosity. *New Journal of Chemistry*, 41(1), 290-301.
- [53] Ali, E., Hadj-Kali, M. K., Mulyono, S., & Alnashef, I. (2016). Analysis of operating conditions for CO<sub>2</sub> capturing process using deep eutectic solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 47, 342-350.
- [54] Zubeir, L. F., Van Osch, D. J., Rocha, M. A., Banat, F., & Kroon, M. C. (2018). Carbon dioxide solubilities in decanoic acid-based hydrophobic deep eutectic solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(4), 913-919
- [55] Zhang, K., Hou, Y., Wang, Y., Wang, K., Ren, S., & Wu, W. (2018). Efficient and reversible absorption of CO<sub>2</sub> by functional deep eutectic solvents. *Energy & Fuels*, 32(7), 7727-7733
- [56] Shukla, S. K., & Mikkola, J. P. (2018). Intermolecular interactions upon carbon dioxide capture in deep-eutectic solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(38), 24591-24601
- [57] García-Argüelles, S., Ferrer, M. L., Iglesias, M., Del Monte, F., & Gutiérrez, M. C. (2017). Study of superbase-based deep eutectic solvents as the catalyst in the chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates under mild conditions. *Materials*, 10(7), 759. 10, 759

ANNEXE

## ANNEXE 1 : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les LIs (absorption physique) déclaré en 2021-2022 [20]

Abbreviation	Full name	T (K)	Absorption capacity (mol/kg)	References
[HMIM][TCB]	1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate	293	0.992	Amiri et al. (2021)
[BMIM][Br]	1-butyl-3-methylimidazolium bromide	303.15	0.114	Adhi et al. (2021)
P [VBIIm][SCN]	Poly (1-butyl-3-vinylimidazolium thiocyanate)	298.15	0.525	Noorani and Mehrdad, (2021a)
P [VBIIm][BF <sub>4</sub> ]	Poly (1-butyl-3-vinylimidazolium tetrafluoroborate)		0.216	
P [VBIIm][Br]	Poly (1-butyl-3-vinylimidazolium bromide)		0.136	
[EMIM][FAP]	1-ethyl-3-methylimidazo tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate	293.15	~4.195	Wu et al. (2021)
[BMIM][FAP]	1-butyl-3-methylimidazo tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate		~4.628	
[HMIM][FAP]	1-hexyl-3-methylimidazo tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate		~5.791	
[(2,2)O <sub>E</sub> Im][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	1,1',3,3'-bis(3,6-dioxaoctane-1,8-diyl) bis(imidazolium) bis (trifluoromethanesulfonyl) imide	298.15	0.368	Thapaliya et al.(2021)
[(3,3)O <sub>E</sub> Im][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	1,1',3,3'-bis(3,6,9-trioxaundecane-1,11-diyl)bis(imidazolium) bis (trifluoromethanesulfonyl) imide		0.433	
[(3,3)O <sub>E</sub> DABC O][Tf <sub>2</sub> N] <sub>4</sub>	1,1',4,4'-bis(3,6,9-trioxaundecane-1,11-diyl)bis (1,4-diazoniabicyclo [2.2.2]octane) bis(trifluoromethanesulfonyl) imide		0.261	
[(3,3)O <sub>E</sub> DABC O][BETI] <sub>4</sub>	1,1',4,4'-bis(3,6,9-trioxaundecane-1,11-diyl)bis(1,4-diazoniabicyclo [2.2.2]octane) bis(pentafluoroethanesulfonyl) imide		0.193	
[bis(octamethylene)-bis(imidazolium)][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	1,1',3,3'-bis(octamethylene)bis (imidazolium) bis(trifluoromethanesulfonyl) imide		0.382	
[bis(decamethylene)-bis(imidazolium)][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	1,1',3,3'-bis(decamethylene)bis (imidazolium) bis(trifluoromethanesulfonyl) imide		0.302	
[N <sub>2222</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	Tetraethylammonium hexafluorophosphate	303.15	1.486	Wang et al. (2020)
[N <sub>4444</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	Tetrabutylammonium hexafluorophosphate		1.277	
[C <sub>12</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	1-dodecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		3.643	
[C <sub>16</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	1-hexadecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		2.08	
[BZMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-benzyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide	303.15	4.23	Jalili et al. (2022)

[EMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	298.15	~2.746	Peng et al.(2021)
[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) Imide		~2.201	
[HMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) Amide		~2.421	
[OMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro-methylsulfonyl) Imide		2.499	
[EMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate	293.15	3.2368	Safarov et al. (2021)
[APMIm][Tf <sub>2</sub> N]	1-aminopropyl-3-imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) Imine	303.15	0.706	Pan et al. (2021)
[BVIM][Tf <sub>2</sub> N]	1- butyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	303.2	6.268	Yim et al. (2021)
[N <sub>4222</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	Butyltriethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide	303.2	4.180	
[P <sub>4441</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	Tributylmethylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide	303.2	6.063	

## ANNEXE 2 : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les LIs (absorption chimique) publiée en 2021-2022 [20]

Abbreviation	Full name	T (K)	Absorption capacity (mol/kg)	References
[EHA][C <sub>5</sub> ]	2-ethylhexylammonium pentanoate	298.15	~2.68	Zailani et al. (2022)
[EHA][C <sub>6</sub> ]	2-ethylhexylammonium hexanoate		~2.852	
[EHA][C <sub>7</sub> ]	2-ethylhexylammonium heptanoate		~3.007	
[BEHA][C <sub>5</sub> ]	Bis-(2-ethylhexyl) ammonium pentanoate		~1.834	
[BEHA][C <sub>6</sub> ]	Bis-(2-ethylhexyl) ammonium hexanoate		~1.901	
[BEHA][C <sub>7</sub> ]	Bis-(2-ethylhexyl) ammonium heptanoate		~2.126	
[EMIM][Gly]	1-ethyl-3- methylimidazolium glycinate	298.15	8.645	Min et al. (2021)
[DMEDAH] [Py]	N,N-dimethylethylenediamine pyrazole	295.15	5.25	Wang et al. (2021a)
[DMEDAH] [Im]	N,N-dimethylethylenediamine imidazole		4.91	
[DMEDAH] [Tz]	N,N-dimethylethylenediamine 1,2,4-triazole		4.32	
[K (AMP) <sub>2</sub> ][Im]	K <sup>+</sup> chelated 2-amino-2-methyl-1-propanol imidazole	333.2	4.183	Zema et al. (2021)
[K (AMB) <sub>2</sub> ][Im]	K <sup>+</sup> chelated 2-amino-1-butanol imidazole		3.832	
[K (DLAMP) <sub>2</sub> ][Im]	K <sup>+</sup> chelated dl-1-amino-2-propano imidazole		3.9	
[K (MEA) <sub>2</sub> ][Im]	K <sup>+</sup> chelated monoethanol amine imidazole		3.328	
[P <sub>66614</sub> ][Benzim]	Trihexyltetradecyl- phosphonium benzimidazolide	295.15	1.21	Greer et al. (2021)
[P <sub>2224</sub> ][4-Triaz]	Triethyl-butyl-phosphonium, 1,2,4, triazolide	353.15	1.85	Gohndrone et al. (2021)
[P <sub>66614</sub> ][2-CNpyr]	Trihexyl-tetradecyl-phosphonium 2-cyanopyrrolide	313.15	1.207	
[P <sub>66614</sub> ][SCH <sub>3</sub> BnIm]	Trihexyl-tetradecyl-phosphonium 2-methylthio-benzimidazolide	333.15	0.972	
[P <sub>66614</sub> ][4-Triaz]	Trihexyl-tetradecyl-phosphonium, 1,2,4, triazolide	313.15	1.05	

[P <sub>66614</sub> ][Inda]	Trihexyl-tetradecyl-phosphonium indazolide	313.15	1.561	
[P <sub>66614</sub> ][BrBnIm]	Trihexyl-tetradecyl-phosphonium 6-bromo-benzimidazolide	313.15	1.41	
[P <sub>66614</sub> ][CF <sub>3</sub> pyra]	Trihexyl-tetradecyl-phosphonium 3-trifluoromethyl-pyrazolide	313.15	1.661	
[P <sub>66614</sub> ][BnIm]	Trihexyl-tetradecyl-phosphonium benzimidazolide	313.15	1.597	
[MOBMIM][Lys]	1-methoxybutyl-3-methylimidazolium lysine	323.15	6.721	<a href="#">Ou et al. (2021)</a>
[MOBMIM][His]	1-methoxybutyl-3-methylimidazolium histidine		7.026	
[MOBMIM][Arg]	1-methoxybutyl-3-methylimidazolium Arginine		6.086	
[MOBMIM][Gly]	1-methoxybutyl-3-methylimidazolium glycine		9.66	
[DBNH][Im]	1,5-diazabicyclo [4,3,0]non-5-ene/imidazole	313.2	3.38	<a href="#">Xiong et al. (2021)</a>
[DBUH][Im]	1,8-diazabicyclo [5,4,0]undec-7-ene/imidazole		3.086	
[DBNH][Pyr]	1,5-diazabicyclo [4,3,0]non-5-ene/Pyrazole		3.381	
[DBUH][Pyr]	1,8-diazabicyclo [5,4,0]undec-7-ene/Pyrazole		3.041	
[EMIM][OAc]	1-ethyl-3-methylimidazolium acetate	298.15	2.16	<a href="#">Mei et al. (2022)</a>
[Cu(OctNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—	298	0.061	<a href="#">Suo et al. (2022)</a>
[Zn(OctNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.192	
[Co(OctNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.307	
[Ni(OctNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.395	
[Mg(OctNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.455	
[Li(OctNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.654	
[Ni(DecNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.377	
[Mg (DecNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.455	
[CuZn(DecNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.0238	
[CuMg(DecNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.068	
[CuZnNiMg(DecNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] <sub>2</sub>	—		0.0384	
[BaMPyr][L-Arg]	1-butyl-4-methyl pyridinium Arginate	298.15	1.45	<a href="#">Noorani et al. (2021)</a>
[BaMPyr][L-Lys]	1-butyl-4-methyl pyridinium Lysinate		1.24	
[BaMPyr][L-His]	Hisdinate		1.11	
[BaMPyr][L-Tyr]	Tyrosinate		0.966	
[BaMPyr][Gly]	Glycinate		1.46	
[BaMPyr][L-Ala]	Alaninate		1.42	
[BaMPyr][L-Val]	Valinate		1.08	
[BaMPyr][L-Pro]	Prolinate		1.06	
[Cho][Gly]	Cholinium glycinate	298.15	6.20	<a href="#">Noorani and Mehrdad. (2021b)</a>
[Cho][Ala]	Cholinium alaninate		4.222	
[Cho][Val]	Cholinium valinate		1.093	



**ANNEXE 3 : Solubilité physique du CO<sub>2</sub> dans les SEPs publiée entre 2021- 2022 [50]**

DESS	HBA	HBD	Molar ratio (HBA:HBD)	T (K)	CO <sub>2</sub> solubility (mol kg <sup>-1</sup> )
[BTPP]Br-EG	Butyltriphenylphosphonium bromide	Ethylene glycol	1:12	298.15	0.60
[BTPP]Cl-GLY	Benzyltriphenylphosphonium chloride	Glycerol	1:12	298.15	0.47
[TBA]Br-TEA	Tetrabutylammonium bromide	Triethanolamine	1:3	298.15	0.47
[TBA]Br-DEA	Tetrabutylammonium bromide	Diethanolamine	1:6	298.15	0.85
[TBA]Br-MEA	Tetrabutylammonium bromide	Monoethanolamine	1:6	298.15	1.34
[MTPP]Br-MEA	Methyltriphenylphosphonium bromide	Monoethanolamine	1:6	298.15	1.63
[MTPP]Br-MEA	Methyltriphenylphosphonium bromide	Monoethanolamine	1:7	298.15	1.46
[MTPP]Br-MEA	Methyltriphenylphosphonium bromide	Monoethanolamine	1:8	298.15	1.44
[BHDE]Cl-LA	N-Benzyl-2-hydroxy-N,N-dimethyl ethanaminium chloride	Lactic acid	1:2	298.15	0.016e0.50
[BHDE]Cl-AC	N-Benzyl-2-hydroxy-N,N-dimethyl ethanaminium chloride	Acetic acid	1:2	298.15	0.064e0.84
[BTEA]Cl-AC	Benzyltriethylammonium chloride	Acetic acid	1:2	298.15	0.13e0.97
[BTMA]Cl-GLY	Benzyltrimethylammonium chloride	Glycerol	1:2	298.15	0.037e0.26
[BTMA]Cl-AC	Benzyltrimethylammonium chloride	Acetic acid	1:2	298.15	0.078e1.45
[Ch]Cl-EA	Choline chloride	Ethanolamine	1:7	298.15	0.78e3.58
[Gua]Cl-EA	Guanidinium chloride	Ethanolamine	1:2	298.15	0.31e1.66
[MTPP]Br-EG	Methyltriphenylphosphonium bromide	Ethylene glycol	1:3	298.15	0.045e0.35
[MTPP]Br-LEV	Methyltriphenylphosphonium bromide	Levulinic acid	1:3	298.15	0.024e0.69
[MTPP]Br-GLY	Methyltriphenylphosphonium bromide	Glycerol	1:4	298.15	0.009e0.29
[MTPP]Br-1,2-PRO	Methyltriphenylphosphonium bromide	1,2-Propanediol	1:4	298.15	0.022e0.55
[MTPP]Br-AC	Methyltriphenylphosphonium bromide	Acetic acid	1:4	298.15	0.073e3.02
[TBA]Br-AC	Tetrabutylammonium bromide	Acetic acid	1:2	298.15	0.14e1.13
[TBA]Br-EA	Tetrabutylammonium bromide	Ethanolamine	1:6	298.15	0.44e2.78
[TBA]Br-EA	Tetrabutylammonium bromide	Ethanolamine	1:7	298.15	0.53e3.01
[TBA]Cl-AC	Tetrabutylammonium chloride	Acetic acid	1:2	298.15	0.18e1.41
[TEA]Cl-AC	Tetraethylammonium chloride	Acetic acid	1:2	298.15	0.14e1.18
[TEA]Cl-AC	Tetraethylammonium chloride	Acetic acid	1:3	298.15	0.13e1.23
[TEA]Cl-OCT	Tetraethylammonium chloride	Octanoic acid	1:3	298.15	0.16e1.39
[TEMA]Cl-GLY	Triethylmethylammonium chloride	Glycerol	1:2	298.15	0.017e0.43
[TEMA]Cl-LA	Triethylmethylammonium chloride	Lactic acid	1:2	298.15	0.047e0.53
[TEMA]Cl-LEV	Triethylmethylammonium chloride	Levulinic acid	1:2	298.15	0.057e0.61
[TEMA]Cl-EG	Triethylmethylammonium chloride	Ethylene glycol	1:2	298.15	0.062e0.63
[TEMA]Cl-AC	Triethylmethylammonium chloride	Acetic acid	1:2	298.15	0.081e1.18
[TMA]Cl-AC	Tetramethylammonium chloride	Acetic acid	1:4	298.15	0.12e1.56
[TPA]Cl-EA	Tetrapropylammonium chloride	Ethanolamine	1:4	298.15	0.34e1.43
[TPA]Cl-AC	Tetrapropylammonium chloride	Acetic acid	1:6	298.15	0.25e1.72
[TPA]Cl-EA	Tetrapropylammonium chloride	Ethanolamine	1:7	298.15	1.71e3.53
[Ch]Cl-Urea	Choline chloride	Urea	1:2	308.2e328.2	0.51e2.80
[Ch]Cl-1,2-PRO	Choline chloride	1,2-propanediol	1:2	323.15	1.14
[L-Arg]-GLY	L-arginine	Glycerol	1:6	333.15	4.92
[N <sub>444</sub> ]Cl-DECA	Tetrabutylammonium chloride	Decanoic acid	1:2	298.15e323.15	0.042e1.52
[N <sub>881</sub> ]Cl-DECA	Methyltrioctylammonium chloride	Decanoic acid	1:2	298.15e308.15	0.045e1.35
[N <sub>881</sub> ]Br-DECA	Methyltrioctylammonium bromide	Decanoic acid	1:2	298.15e323.15	0.041e1.31
[N <sub>888</sub> ]Cl-DECA	Tetraoctylammonium chloride	Decanoic acid	1:1.5	298.15e323.15	0.041e1.41
[N <sub>888</sub> ]Cl-DECA	Tetraoctylammonium chloride	Decanoic acid	1:2	298.15e323.15	0.042e1.41
[N <sub>888</sub> ]Br-DECA	Tetraoctylammonium bromide	Decanoic acid	1:2	298.15e323.15	0.039e1.33

**ANEEXE 4 : Solubilité chimique du CO<sub>2</sub> dans les SEPs publiée entre 2021- 2022 [50]**

DESS	HBA	HBD	Molar ratio (HBA:HBD)	T (K)	CO <sub>2</sub> solubility (mol kg <sup>-1</sup> )
[TETA]Cl-DEG	Triethylenetetramine chloride	Diethylene glycol	1:2	313.15	3.61
[TETA]Cl-EG	Triethylenetetramine chloride	Ethylene glycol	1:3	313.15	3.98
[HMIM]Cl-AP	Methylimidazolium chloride	3-amino-1-propanol	1:1	298.15	0.41
[HMIM]Cl-AP	Methylimidazolium chloride	3-amino-1-propanol	1:2	298.15	2.34
[HMIM]Cl-AP	Methylimidazolium chloride	3-amino-1-propanol	1:3	298.15	3.49
[HMIM]Cl-AP	Methylimidazolium chloride	3-amino-1-propanol	1:4	298.15	4.42
[HMIM]Cl-EDA	Methylimidazolium chloride	Ethylenediamine	1:1	298.15	2.13
[HMIM]Cl-EDA	Methylimidazolium chloride	Ethylenediamine	1:2	298.15	5.65
[HMIM]Cl-EDA	Methylimidazolium chloride	Ethylenediamine	1:3	298.15	6.02
[HMIM]Cl-EDA	Methylimidazolium chloride	Ethylenediamine	1:4	298.15	6.96
[HMIM]Cl-PEHA	Methylimidazolium chloride	Pentaethylenhexamine	1:4	298.15	1.91
[HMIM]Cl-TEPA	Methylimidazolium chloride	Tetraethylenepentamine	1:4	298.15	2.23
[HMIM]Cl-DETA	Methylimidazolium chloride	Diethylenetriamine	1:4	298.15	5.18
[MEA]Cl-AP	Monoethanolammonium chloride	3-amino-1-propanol	1:1	298.15	3.24
[MEA]Cl-AP	Monoethanolammonium chloride	3-amino-1-propanol	1:2	298.15	4.48
[MEA]Cl-AP	Monoethanolammonium chloride	3-amino-1-propanol	1:3	298.15	5.20
[MEA]Cl-AP	Monoethanolammonium chloride	3-amino-1-propanol	1:4	298.15	5.78
[MEA]Cl-PEHA	Monoethanolammonium chloride	Pentaethylenhexamine	1:4	298.15	2.87
[MEA]Cl-TEPA	Monoethanolammonium chloride	Tetraethylenepentamine	1:4	298.15	4.62
[MEA]Cl-DETA	Monoethanolammonium chloride	Diethylenetriamine	1:4	298.15	5.59
[TBA]Br-AP	Tetrabutylammonium bromide	3-amino-1-propanol	1:2	298.15	2.73
[TBA]Br-AP	Tetrabutylammonium bromide	3-amino-1-propanol	1:3	298.15	3.58
[TBA]Br-AP	Tetrabutylammonium bromide	3-amino-1-propanol	1:4	298.15	4.09
[TBA]Br-AMP	Tetrabutylammonium bromide	Aminomethylpropanol	1:3	298.15	2.37
[TBA]Br-AMP	Tetrabutylammonium bromide	Aminomethylpropanol	1:4	298.15	2.80
DBU-BA	2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido [1,2-a]azepine	Benzyl alcohol	1:1	298.15	1.92e2.15
DBU-EG	2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido [1,2-a]azepine	Ethylene glycol	1:1	298.15	2.80e3.08
DBU-MDEA	2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido [1,2-a]azepine	Methyldiethanolamine	1:2	298.15	3.84
DBU-BA	2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido [1,2-a]azepine	Benzyl alcohol	1:4	298.15	7.70e8.55
DBU-EG	2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido [1,2-a]azepine	Ethylene glycol	1:4	298.15	12.23e12.48
TBD-BA	2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido [1,2-a]pyrimidine	Benzyl alcohol	1:1	298.15	3.64e4.04
TBD-EG	2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido [1,2-a]pyrimidine	Ethylene glycol	1:1	298.15	4.97
TBD-MDEA	2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido [1,2-a]pyrimidine	Methyldiethanolamine	1:2	298.15	3.97e4.13
TBD-BA	2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido [1,2-a]pyrimidine	Benzyl alcohol	1:4	298.15	8.40e8.75
TBD-EG	2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido [1,2-a]pyrimidine	Ethylene glycol	1:4	298.15	12.90
DBN-DMU	1,5-diazabicyclo [4.3.0]non-5-ene	Dimethylolurea	2:1	318.15	0.97
DBN-DMLU	1,5-diazabicyclo [4.3.0]non-5-ene	1,3-dimethylurea	2:1	318.15	3.94
DBN-EU	1,5-diazabicyclo [4.3.0]non-5-ene	2-imidazolidone	2:1	318.15	5.23
DBN-EU	1,5-diazabicyclo [4.3.0]non-5-ene	2-imidazolidone	3:1	318.15	4.39



## **Résumé**

Dans ce travail une étude bibliographique approfondie est réalisée sur les liquides ioniques (LIs) et les solvants à eutectique profonds (SEPs). Les propriétés physico-chimiques telles que le point de fusion, la masse volumique, la viscosité, la stabilité thermique et la toxicité ont été étudiées. Comme on a présenté aussi leurs synthèses et leur application dans le captage du CO<sub>2</sub>. Le principal objectif de ce mémoire est de comparer entre la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les liquides ioniques et la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants à eutectique profonds. Les liquides ioniques et les solvants eutectiques profonds sont deux classes de solvants prometteurs dans cette application, mettant l'accent sur leurs performances respectives en termes de capacité de captage, pour cela on a effectué une comparaison entre ces deux solvants plus précisément en ce qui concerne le type d'absorption (chimique ou physique) afin de sélectionner le meilleur solvant avec une meilleure capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> à partir des études bibliographiques. Les résultats de cette étude montrent que les solvants à eutectiques profonds avec leurs caractéristiques avantageuses peuvent à l'avenir remplacer les solvants organiques usuels et les liquides ioniques dans la capture du gaz à effet de serre le CO<sub>2</sub> et dans d'autres domaines d'applications.

## **Abstract**

This work involves a comprehensive bibliographic study on ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DESs). It explores their physicochemical properties, such as melting point, density, viscosity, thermal stability, and toxicity. The synthesis and application of these solvents in CO<sub>2</sub> capture are also discussed. The primary aim of this research is to compare the solubility of CO<sub>2</sub> in ILs and DESs. Both ILs and DESs are considered promising solvents for CO<sub>2</sub> capture, and their respective performances in terms of capacity are compared. The study examines the type of absorption (chemical or physical) to determine the most suitable solvent for efficient CO<sub>2</sub> absorption, based on the findings from existing literature. The results highlight the potential of DESs with their advantageous characteristics to replace conventional organic solvents and ILs in CO<sub>2</sub> capture and other applications.