



HAL
open science

Design et compréhension de nouveaux solvants eutectiques profonds

Olympe Longeras

► **To cite this version:**

Olympe Longeras. Design et compréhension de nouveaux solvants eutectiques profonds. Chimie analytique. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2020. Français. NNT: 2020CLFAC048 . tel-03163728

HAL Id: tel-03163728

<https://theses.hal.science/tel-03163728>

Submitted on 9 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Clermont Auvergne

Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur d'Université

Spécialité « Chimie Théorique, Physique, Analytique »

Soutenue publiquement par

Olympe Longeras

Master en Chimie

Le 04 décembre 2020

Design et Compréhension

de Nouveaux Solvants Eutectiques Profonds

Design and Comprehension of New Deep Eutectic Solvents

Devant la commission d'examen formée de :

Karine de Oliveira Vigier	P.U. - Université de Poitiers	Rapporteure
Isabelle Billard	D.R. - Université de Grenoble	Rapporteure
Yohann Cartigny	M.C. - Université de Rouen Normandie	Examineur
Karine Ballerat-Busserolles	I.R. - Université Clermont Auvergne	Examinatrice
Patrice Malfreyt	P.U. - Université Clermont Auvergne	Président
Jean-Michel Andanson	C.R. - Université Clermont Auvergne	Directeur

Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de participer à cette soutenance de thèse. Je remercie Karine De Oliveira Vigier, Isabelle Billard et Yohann Cartigny d'avoir consacré leur temps à l'examen de mes travaux de thèse. Merci également à Karine Ballerat-Busseroles et Patrice Malfreyt pour leur présence ainsi que leurs commentaires constructifs.

Je souhaite remercier particulièrement mon directeur de thèse Jean-Michel Andanson. Merci de m'avoir apporté ta vision de la science et de m'avoir enseigné ta manière de travailler dans un laboratoire de physico-chimie. Ces trois années de thèse à tes côtés ont été très enrichissantes professionnellement et personnellement. Travailler avec toi a été un réel plaisir et je suis reconnaissante de tous les conseils que tu m'as apportés. Merci pour tout.

Je souhaite remercier les personnes qui ont contribué à mes travaux de recherche. Je remercie Karine Ballerat-Busserolles qui a suivi ces travaux depuis le début de ma thèse et qui m'a apporté de précieux conseils. Je remercie également Arnaud Gautier pour le temps qu'il m'a consacré pour les synthèses organiques de mes composés.

Je souhaite remercier les membres du laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives de l'Université de Rouen, en particulier Yohann Cartigny et Clément Brandel. Je vous remercie de m'avoir accueillie plusieurs fois et de votre précieuse aide sur la construction des diagrammes de phases.

Au cours de mes recherches, j'ai travaillé avec plusieurs stagiaires et je souhaite les remercier d'avoir participé à ces projets. Ainsi, je remercie Giovanni Ramdani, Michaël Desroches, Juzaimi Nurhazwani (de Imperial College London) et Hugo Cercel (à l'Université de Rouen).

Je remercie les soutiens financiers dont j'ai pu bénéficier. Ce travail n'aurait pas été possible sans la bourse doctorale de l'Université Clermont Auvergne. Je remercie également l'ISITE-CAP2025 pour avoir financé le projet sur le captage du CO₂ et de m'avoir permis de participer à des conférences internationales.

J'ai réalisé ma thèse au sein de l'équipe Thermodynamique et Interactions Moléculaires à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. Je remercie tout d'abord l'ICCF de m'avoir accueillie au laboratoire durant trois années. Je remercie tous les membres de l'ICCF que j'ai côtoyés et qui m'ont aidée durant ma thèse. Et, bien évidemment, je remercie chaleureusement tous les membres de l'équipe TIM, ainsi que les membres de Calnesis. Travailler à vos côtés a été une joie, vous m'avez également beaucoup apporté que ce soit pour l'aide au laboratoire, les enseignements ou encore les réflexions scientifiques.

Je pense également à mes autres collègues (doctorants ou non) avec qui j'ai partagé de bons moments : Aurélie, Meryem, Mathilde, Astrid, Xavier, Camille, Céline. Je remercie Loélia avec qui j'ai pu partager le labo à la fin de ma thèse. J'ai également eu la chance de rencontrer Fernando, qui tente (en vain) de m'apprendre l'espagnol et qui dessine de magnifiques dinosaures sur mon tableau (je n'oublierai pas Flying Toc-Toc Dinosaur). Evidemment, je remercie Gérald d'avoir été présent depuis deux ans et de m'avoir soutenue sans faille durant tout ce temps.

Je pense également à mes amis Limougeauds. Tout d'abord Marlène et Jeremy, depuis l'Université vous êtes présents et je vous en remercie ! Et enfin, je remercie Elodie (évidemment), qui est là depuis le début et qui m'a toujours soutenue.

Remerciements

Enfin, je pense à ma famille qui m'a accompagnée durant mon parcours. Je pense surtout à mes parents qui m'ont suivie, motivée et surtout encouragée bien avant ma thèse et jusqu'à aujourd'hui. Sans vous, l'histoire aurait été différente et je n'en serai pas là aujourd'hui. Grâce à vous j'ai pu atteindre mes objectifs et en créer de nouveaux. Je vous remercie d'être toujours présents avec la conviction sans faille que je peux surmonter toutes les épreuves. Merci à vous !

SOMMAIRE

Liste des Figures	V
Liste des Tableaux	IX
Liste des Acronymes	XI
Liste des Molécules	XIII
Chapitre 1 - Introduction	1
1.1. Nouveaux solvants	1
1.1.1. Liquides ioniques	2
1.1.2. Solvants aux propriétés hydrophobes inversables	2
1.2. Solvants eutectiques profonds	5
1.2.1. Généralités	5
1.2.2. Solvants eutectiques profonds hydrophobes	8
1.2.3. Exemples d'applications des solvants eutectiques profonds	9
1.3. Objectifs et stratégies de la thèse	11
1.3.1. Choix des HBD et HBA de DES	11
1.3.2. Etude physico-chimique des DES	12
1.3.3. Etude de la LCST du système DES-H ₂ O	13
1.3.4. Captage du CO ₂ par un système à base de solutions aqueuses de DES possédant une LCST	13
1.3.5. Purification de l'eau contaminée par des colorants grâce aux solutions aqueuses de DES	14
1.3.6. Résumé des objectifs de la thèse	14
Chapitre 2 - Matériels et Méthodes	23
2.1. Matériels	24
2.1.1. Produits	24
2.1.2. Préparation du DES	24
2.1.3. Synthèses des dérivés de lidocaïne	26

2.2. Techniques d'analyses	28
2.2.1. Résonance magnétique nucléaire	28
2.2.2. Karl Fisher	29
2.2.3. Mesures des densités et viscosités	29
2.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible pour l'extraction de colorants	30
2.2.5. Mesures des pH	30
2.2.6. UHPLC/MS	31
2.3. Méthodes	33
2.3.1. Sorption du CO ₂ dans des solutions aqueuses de DES-amine	33
2.3.2. Extractions de colorants présents dans l'eau par des DES	35
2.4. Développement de protocoles expérimentaux	38
2.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage	38
2.4.2. Microscopie optique	42
2.4.3. Bain thermostaté	46
2.4.4. Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR)	47
2.4.5. FT-IR imageur	51
Chapitre 3 - Etude Physico-Chimique des DES	56
3.1. Diagrammes de phases solide-liquide	58
3.1.1. Méthode de préparation traditionnelle	58
3.1.2. Méthode de préparation de cryobroyage	62
3.1.3. Méthode de préparation par des isothermes longues	64
3.2. Etude de l'ionité des systèmes	68
3.3. Conclusion	70
Chapitre 4 - Etude du Système DES (AO : LD) - H₂O	72
4.1. Transition liquide-liquide des mélanges DES - H ₂ O	74
4.2. Etude de l'ionité du mélange DES-H ₂ O	77
4.3. Composition du mélange DES-H ₂ O	82
4.4. Modification de la TC grâce au pH	83
4.5. Modification de la température critique par ajout de CO ₂	85

4.6. Conclusion	87
Chapitre 5 - Captage du CO₂	90
5.1. Objectif du projet	94
5.2. Recherche d'une amine pour l'application de captage du CO ₂	95
5.2.1. Objectifs	95
5.2.2. Expériences et résultats	96
5.3. Etude du solvant DES-NMP _d -H ₂ O	98
5.3.1. Objectifs	98
5.3.2. Etude à différentes compositions entre le DES et la NMP _d	98
5.3.3. Etude à différents ratios de DES	99
5.3.4. Etude à différents taux de charge	100
5.4. Caractérisation du solvant DES (2 : 1)-NMP _d -H ₂ O 15-15-70	101
5.4.1. Viscosité	102
5.4.2. Sorption du CO ₂ suivi <i>in situ</i> par la spectroscopie infrarouge	102
5.4.3. Cinétique de séparation	104
5.4.4. Volumes des phases	105
5.4.5. Composition des deux phases	106
5.5. Conclusion	108
Chapitre 6 - Extractions de colorants	113
6.1. Extractions par le DES (AO : LD) (1 : 1) et l'acide oléique	116
6.2. Extractions par les DES à base d'acide oléique et de dérivés de lidocaïne	119
6.3. Extraction par le DES (AO : LD) (1 : 1)-NMP _d -H ₂ O 15-15-70	121
6.4. Conclusion	123
Chapitre 7 - Conclusions	126

Annexes	130
Annexes – Chapitre 2	131
Annexes – Chapitre 3	140
Annexes – Chapitre 4	144
Annexes – Chapitre 5	159
Annexes – Chapitre 6	163

Liste des Figures

Chapitre 1 - Introduction

Figure 1-1 : Les douze principes de la chimie verte.	1
Figure 1-2 : Représentation schématique d'un solvant à l'hydrophobicité inversable.	3
Figure 1-3 : Protocole d'extraction de l'huile de soja avec un SHS.	3
Figure 1-4 : Représentation schématique d'un diagramme de phases liquide-liquide d'un solvant possédant une UCST et une LCST induite par la température.	4
Figure 1-5 : Illustration de la LCST du liquide ionique [P4,4,4,4][Tf-Leu]:eau.	5
Figure 1-6 : Structures chimiques d'accepteurs de liaisons hydrogène (à gauche) et de donneurs de liaisons hydrogène (à droite) couramment utilisés dans la préparation des DES.	6
Figure 1-7 : Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un DES.	7
Figure 1-8 : Diagrammes de phases solide-liquide des mélanges de bibenzyl et de biphényl (a) et de chlorure de choline et d'urée (b).	8
Figure 1-9 : Diagrammes de phases solide-liquide de trois DES.	9
Figure 1-10 : Images représentant l'extraction des ions cobalt par le DES (acide décanoïque : lidocaïne).	10
Figure 1-11 : Schéma du procédé de captage par des solutions aqueuses d'amines.	10
Figure 1-12 : Représentation des molécules d'acide oléique, de la lidocaïne, de la lidocaïne-dibutyl et de la lidocaïne-dibutyl-diisopropyl	12
Figure 1-13 : Schéma des étapes de sorption/désorption du CO ₂ par un solvant démixant.	14

Chapitre 2 - Matériels et Méthodes

Figure 2- 1 : Image du vibro-broyeur MM 400 vendu par le fabricant Retsch.	25
Figure 2-2 : Etapes de synthèse des dérivés de la lidocaïne.	26
Figure 2-3 : Principe de la mesure de la viscosité par le Stabinger.	29
Figure 2-4 : Photographies du montage utilisé pour le captage du CO ₂ .	33
Figure 2-5 : Spectre UV de la phase aqueuse après extraction de la rhodamine B par le DES 1 (avec AO à 85 %), après dilution (4x) par un mélange eau-éthanol.	36
Figure 2-6 : Principe des mesures en calorimétrie différentielle à balayage.	38
Figure 2-7 : Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un solvant eutectique profond.	39
Figure 2-8 : Présentation des déterminations des températures sur les thermogrammes obtenus par DSC.	40
Figure 2-9 : Programme de température utilisé en DSC pour l'étude des DES préparés avec la méthode traditionnelle.	41
Figure 2-10 : Photographies du microscope optique, avec un zoom de la platine chauffante à droite.	43
Figure 2-11 : Programme de température utilisé au microscope optique pour l'étude des DES préparés avec la méthode traditionnelle.	44
Figure 2-12 : Brillance des images obtenues pendant une expérience réalisée avec le microscope optique du mélange DES (AO : LD _{bu}) à 67 mol% (en acide) en fonction du numéro de l'image.	45
Figure 2-13 : Images obtenues lors de la chauffe au microscope optique du système DES(AO : LD) (2 : 1)-NMP- <i>t</i> -H ₂ O 15-15-70 masse% au taux de charge α (n_{CO_2}/n_{NMP-t}) de 0,25.	46
Figure 2-14 : Photographies du bain thermostaté Julabo18V à gauche et de l'installation pour les expériences à droite.	47
Figure 2-15 : Spectre IR de l'acide oléique entre 3500 et 2300 cm ⁻¹ . La partie rouge correspond à l'intégrale.	48
Figure 2-16 : Spectres infrarouges du système AO-LD entre 1800 et 1360 cm ⁻¹ mesurés à 50 °C.	49
Figure 2-17 : Photographies de l'installation de la cellule de mesure sur le spectromètre IR.	50
Figure 2-18: Schéma du principe du FT-IR imageur.	52

Chapitre 3 - Etude Physico-Chimique des DES

Figure 3-1 : Représentation schématique d'un diagramme de phases solide-liquide d'un DES préparé à partir de deux composés purs : A et B.	56
Figure 3-2 : Molécules utilisées dans la préparation des DES.	57
Figure 3-3 : Etats métastable, instable et stable	57
Figure 3-4 : La figure A présente le thermogramme du DES (AO : LD) à 30 mol% en acide (en rose). La figure B expose les thermogrammes de l'acide oléique en bleu et du DES (AO : LD) à 30 mol% en acide en rose	59
Figure 3-5 : Images de la fusion de l'acide oléique pur (de gauche à droite) obtenue par microscopie sous lumière polarisée.	59

Figure 3-6 : Images illustrant la transition polymorphique de l'acide oléique pur obtenue par microscopie sous lumière polarisée	60
Figure 3-7 : Diagrammes de phases solide-liquide des systèmes AO : LD (A), AO : LD _{bu} (B) et AO : LD _{iso} (C).	61
Figure 3-8 : Thermogramme du cryobroyage du mélange AO : LD à 67 mol% mesuré entre -40 °C et 20 °C.	63
Figure 3-9 : Images du DES (AO : LD _{bu}) à 60 mol% (en acide) obtenues par microscopie optique sous lumière polarisée entre -22 et -3 °C.	65
Figure 3-10 : Diagrammes de phases solide-liquide des systèmes AO : LD (A), AO : LD _{bu} (B) et AO : LD _{iso} (C).	67
Figure 3-11 : Spectres infrarouges du système AO : LD entre 1800 et 1360 cm ⁻¹ mesurés à 50 °C.	68
Figure 3-12 : Ionicité des trois DES exprimés en fonction de la quantité d'acide oléique.	69
Figure 3-13 : Liaison hydrogène formée entre l'acide oléique et la lidocaïne.	70

Chapitre 4 - Etude Physico-Chimique des DES

Figure 4-1 : Images de l'extraction de la protéine Cyt.c en phase aqueuse par le liquide ionique [P4,4,4,4][Tf-Leu]-H ₂ O.	72
Figure 4-2 : Séparation de phases liquide-liquide du mélange DES (AO : LD) - H ₂ O induite par l'augmentation de la température.	73
Figure 4-3 : Evolution de la transition de phases liquide-liquide du mélange DES (1 : 1) - H ₂ O à 50 - 50, observée au microscope optique.	75
Figure 4-4 : Evolution de la transition de phases liquide-liquide du mélange DES (1 : 1) - H ₂ O à 50 - 50 observée dans un tube RMN.	76
Figure 4-5 : La figure A présente les spectres infrarouge entre 3800 et 2550 cm ⁻¹ du mélange DES (1 : 1)-H ₂ O à 50-50, entre -10 et 25 °C. La figure B présente un agrandissement de la gamme spectrale comprise entre 1800 et 1200 cm ⁻¹ .	78
Figure 4-6 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (1 : 1) - H ₂ O à 50-50 en fonction de la température, obtenue par spectroscopie infrarouge.	79
Figure 4-7 : Images du mélange DES (1 : 1)-H ₂ O à 50 - 50 prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas).	80
Figure 4-8 : Evolution de la température de séparation de phases en fonction du pH des mélanges de DES : Acide/Base.	84
Figure 4-9 : Photographies des flacons contenant 2,5 mL des mélanges de DES (AO : LD)-H ₂ O aux proportions massiques 30-70.	86

Chapitre 5 - Captage du CO₂

Figure 5-1 : Schéma du procédé de sorption et désorption du CO ₂ dans une solution aqueuse d'amine.	90
Figure 5-2 : Schéma du procédé de sorption et désorption du CO ₂ par une solution aqueuse d'amine démixante	93
Figure 5-3 : Principe du captage du CO ₂ par un solvant démixant à base de DES, d'eau et d'une amine (étudié dans cette thèse).	94
Figure 5-4 : Structures chimiques des sept amines testées.	96
Figure 5-5 : Evolution de la température critique lorsque le ratio d'acide oléique et de lidocaïne dans le DES est modifié.	100
Figure 5-6 : Evolution de la température critique lorsque le taux de charge, α , est modifié.	101
Figure 5-7 : Spectres infrarouges du mélange DES 2-NMP _d -H ₂ O mesurés pendant la sorption du CO ₂ .	103
Figure 5-8 : La figure A présente l'absorbance du CO ₂ , déterminée par l'intégration du signal entre [1383-1318] cm ⁻¹ , exprimée en fonction du temps en minutes. La figure B présente l'absorbance de la NMP _d , déterminée par l'intégration du signal entre [2817-2747] cm ⁻¹ , exprimée en fonction du temps en minutes.	104
Figure 5-9 : Images prises pendant la séparation de phases du solvant DES 2-NMP _d -H ₂ O 15-15-70 masse%, avec $\alpha = 0,4$, à 70°C, sans agitation.	105
Figure 5-10 : Images du solvant DES 2-NMP _d -H ₂ O après sorption du CO ₂ à un taux de charge de 0,40.	106
Figure 5-11 : Spectres infrarouges du mélange DES 2-NMP _d -H ₂ O.	107

Chapitre 6 - Extractions de colorants

Figure 6-1 : Sources de la pollution de l'eau par les colorants.	113
Figure 6-2 : Structures chimiques des cinq colorants étudiés.	115
Figure 6-3 : Schéma illustrant la séparation de phases à 25 °C (température critique, TC) du mélange DES (AO : LD) (1 : 1)-H ₂ O 50-50 (masse%).	117
Figure 6-4 : Histogramme représentant les taux d'extractions en fonction des colorants. Les solvants utilisés pour les extractions sont : le DES 1 (AO à 99 %) en jaune, le DES 2 (AO à 85 %) en noir, l'acide oléique pur à 99 % en rouge et l'acide oléique pur à 85 % en bleu.	118
Figure 6-5 : Etapes d'extraction. L'image à gauche (1) correspond au mélange DES 2 - H ₂ O avant agitation. L'image au centre (2) correspond au mélange DES 2 - H ₂ O après agitation de 5 minutes à 20 °C. L'image à droite (3) correspond au mélange DES 2 - H ₂ O après 15 minutes à 40°C sans agitation.	119
Figure 6-6 : Histogramme représentant les taux d'extractions en fonction des colorants. Les solvants utilisés pour les extractions sont : le DES 1 (AO : LD) en jaune, le DES 3 (AO : LD _{bu}) en noir, et le DES 4 (AO : LD _{iso}) en rouge.	120
Figure 6-7 : Etapes d'extraction. L'image à gauche (1) correspond au mélange DES 1-NMP _d -H ₂ O après 5 minutes d'agitation à 25 °C. L'image à droite (2) correspond au mélange DES 5-NMP _d -H ₂ O après ajout d'un bar de CO ₂ à 25 °C pendant environ 20 minutes.	121

Figure 6-8 : Histogramme représentant les taux d'extractions en fonction des colorants. Les solvants utilisés pour les extractions sont : le DES 1 en jaune et le DES 1-NMP_d en noir. 122

Annexes - Chapitre 2

Figure A2-1 : qRMN ¹H du composé N-(2,6-diméthylphényl)chloroacétamide. 131
 Figure A2-2 : qRMN ¹H du composé N-(2,6-diisopropylphényl)chloroacétamide. 132
 Figure A2-3 : qRMN ¹H du composé 2-dibutylamino-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide. 133
 Figure A2-4 : qRMN ¹H du composé 2-dibutylamino-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide. 134
 Figure A2-5 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour la N-méthylpipéridine. 135
 Figure A2-6 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour l'eau distillée. 136
 Figure A2-7 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour la lidocaïne. 137
 Figure A2-8 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour l'acide oléique. 138
 Figure A2-9 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour le DES (AO : LD) au ratio (1 : 1). 139

Annexes - Chapitre 3

Figure A3-1 : Spectres infrarouges du système AO-LD_{bu} entre 1800 et 1360 cm⁻¹ mesurés à 50 °C. 142
 Figure A3-2 : Spectres infrarouges du système AO-LD_{iso} entre 1800 et 1360 cm⁻¹ mesurés à 80 °C. 143
 Figure A3-3 : Spectres infrarouges du DES (AO-LD) (2 :1) entre 1800 et 1360 cm⁻¹. 143

Annexes - Chapitre 4

Figure A4-1 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (45 : 55)-H₂O 50-50 masse%. 144
 Figure A4-2 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (45 : 55)-H₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température. 145
 Figure A4-3 : Images du mélange DES (AO : LD) (45 : 55)-H₂O 50-50 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). 146
 Figure A4-4 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (55 : 45)-H₂O 50-50 masse%. 147
 Figure A4-5 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (55 : 45)-H₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température. 147
 Figure A4-6 : Images du mélange DES (AO : LD) (55 : 45)-H₂O 50-50 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). 148
 Figure A4-7 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (60 : 40)-H₂O 50-50 masse%. 149
 Figure A4-8 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (60 : 40)-H₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température. 149
 Figure A4-9 : Images du mélange DES (AO : LD) (60 : 40)-H₂O 50-50 masse% prises à 20, 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). 150
 Figure A4-10 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25°C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 75-25 masse%. 151
 Figure A4-11 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 75-25 masse% exprimé en fonction de la température. 151
 Figure A4-12 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 75-25 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). 152
 Figure A4-13 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – H₂O 25-75 masse%. 153
 Figure A4-14 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – H₂O 25-75 masse% exprimé en fonction de la température. 153
 Figure A4-15 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 25-75 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). 154
 Figure A4-16 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – H₂O 50-50 masse%, avec AO pur à 85 %. 155
 Figure A4-17 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 50-50 masse%, avec AO pur à 85 %, exprimé en fonction de la température. 155
 Figure A4-18 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 50-50 masse%, avec AO pur à 85 %, prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). 156
 Figure A4-19 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-D₂O 50-50 masse%. 157

- Figure A4-20 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – D₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température.* 157
- Figure A4-21 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-D₂O 50-50 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas).* 158

Annexes - Chapitre 6

- Figure A6-1 : Images des phases aqueuses avant et après extractions, diluées 4 fois par un mélange eau-éthanol.* 165
- Figure A6-2 : Images des phases aqueuses avant et après extractions, diluées 4 fois par un mélange eau-éthanol.* 166
- Figure A6-3 : Images des phases aqueuses avant et après extractions, diluées 4 fois par un mélange eau-éthanol.* 167

Liste des Tableaux

Chapitre 2 - Matériels et Méthodes

Tableau 2-1 : Provenance et pureté des produits chimiques utilisés.	24
Tableau 2-2 : Concentrations en acide chlorhydrique ou en soude utilisées pour préparer les mélanges DES-HCl ou DES-NaOH à 50-50 masse%.	31
Tableau 2-3 : Mode ESI et rapport m/z utilisé pour l'analyse des composés par HPLC/MS.	32
Tableau 2-4 : Bornes des bandes d'intégration pour l'acide oléique, la lidocaïne, l'eau et les ions oléates utilisant la méthode d'intégration illustrée en 2-17.	53

Chapitre 4 - Etude Physico-Chimique des DES

Tableau 4-1 : Températures critiques, déterminées par microscopie, présentées en fonction du ratio molaire du DES (AO : LD) et de la composition massique en DES - H ₂ O.	77
Tableau 4-2 : Quantification des composés chimiques dans les deux phases après 24 heures d'équilibration à 50 °C.	83

Chapitre 5 - Captage du CO₂

Tableau 5-1 : TC des mélanges de DES (AO : LD) (2 : 1)-NMP _d -H ₂ O à trois compositions massiques différentes après sorption du CO ₂ au taux de charge $\alpha = 0,40$.	99
Tableau 5-2 : Densités et viscosités (mPa.s) du système DES 2-NMP _d -H ₂ O avant et après sorption du CO ₂ .	102

Annexes - Chapitre 3

Tableau A3-1 : Température de liquidus et du polymorphe de l'acide oléique obtenues par DSC et microscopie pour le DES (AO : LD).	140
Tableau A3-2 : Température de liquidus et du polymorphe de l'acide oléique obtenues par DSC et microscopie pour le DES (AO : LD _{bu}).	140
Tableau A3-3 : Température de liquidus et du polymorphe de l'acide oléique obtenues par DSC et microscopie pour le DES (AO : LD _{iso}).	141
Tableau A3-4 : Température solidus obtenus après la préparation avec l'isotherme longue à -20 °C pour le DES (AO : LD).	141
Tableau A3-5 : Température solidus obtenus après la préparation avec l'isotherme longue à -20 °C pour le DES (AO : LD _{bu}).	142
Tableau A3-6 : Température solidus obtenus après la préparation avec l'isotherme longue à -20 °C pour le DES (AO : LD _{iso}).	142

Annexes - Chapitre 5

Tableau A5-1 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)-MEA-H ₂ O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO ₂ .	159
Tableau A5-2 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)-Pipéridine-H ₂ O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO ₂ .	159
Tableau A5-3 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- 2-MP _d -H ₂ O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO ₂ .	160
Tableau A5-4 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- 4-MP _d -H ₂ O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO ₂ .	160
Tableau A5-5 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- NEP _d -H ₂ O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO ₂ .	161
Tableau A5-6 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- NMP _d -H ₂ O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO ₂ .	161
Tableau A5-7 : Températures critiques des mélanges de DES(AO : LD) (2 : 1)-NMP _d -H ₂ O à différentes proportions massiques, après sorption du CO ₂ au taux de charge $\alpha = 0,40$.	162
Tableau A5-8 : Températures critiques des mélanges de DES(AO :LD)-NMP _d -H ₂ O 15-15-70 à différents ratios de DES, après sorption du CO ₂ au taux de charge $\alpha = 0,40$.	162
Tableau A5-9 : Températures critiques du mélange de DES(AO :LD)(2 :1)-NMP _d -H ₂ O 15-15-70 à 7 taux de charges, α , différents.	162

Annexes - Chapitre 6

Tableau A6-1 : pH des solutions aqueuses contenant 100 ppm de colorants (appelée solutions mères) et de l'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions.	163
---	-----

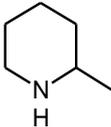
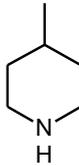
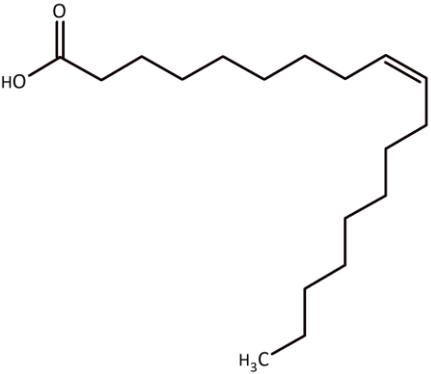
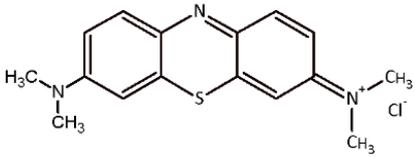
<i>Tableau A6-2 : Taux d'extractions et écarts types obtenus après les extractions par le DES 1 (99 %), le DES 1 (85 %), AO (99 %) et AO (85 %) de cinq colorants présents en phase aqueuse (100 ppm).</i>	163
<i>Tableau A6-3 : Taux d'extractions et écarts types obtenus après les extractions par les DES 1 (99 %), DES 2 et DES 3 de cinq colorants présents en phase aqueuse (100 ppm).</i>	163
<i>Tableau A6-4 : Taux d'extractions et écarts types obtenus après les extractions par les DES 1 (99 %) et DES 1 – NMPd de cinq colorants présents en phase aqueuse (100 ppm).</i>	164
<i>Tableau A6-5 : Compositions des phases aqueuses et organiques des cinq systèmes étudiés dans les extractions.</i>	164

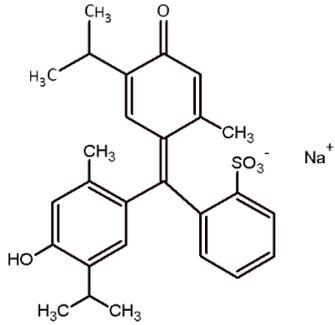
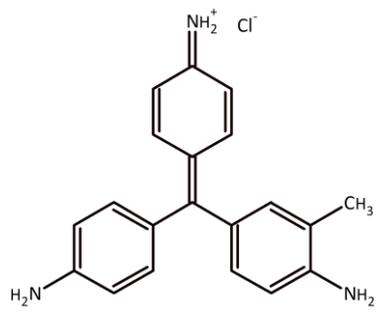
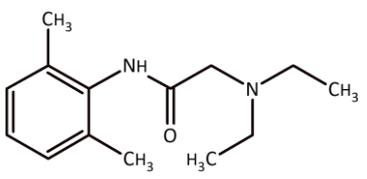
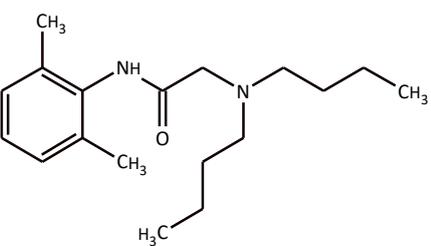
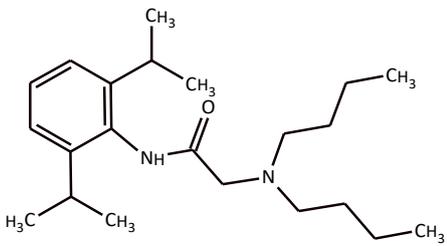
Liste des acronymes

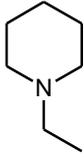
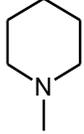
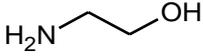
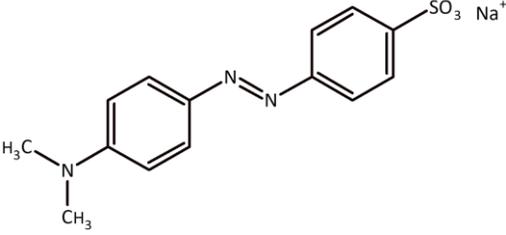
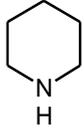
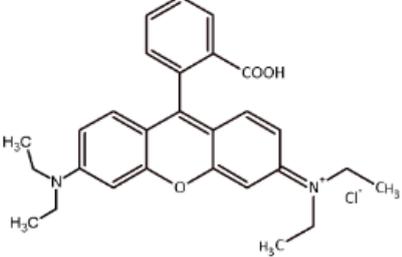
Sigle	Signification VF / VE
CCUS	Captage, Utilisation et Séquestration du CO ₂
ChCl	Chlorure de choline
DES	Solvant Eutectique Profond / Deep Eutectic Solvent
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage / Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier / Fourier Transform InfraRed
HBA	Accepteur de Liaison Hydrogène/ Hydrogen Bond Acceptor
HBD	Donneur de Liaison Hydrogène/ Hydrogen Bond Donor
HPLC/MS	Chromatographie Liquide Haute Performance couplée à la Spectrométrie de Masse
IR	Infrarouge / Infrared
LTTM	Mélange à Température de Transition Basse / Low-Transition-Temperature Mixture
LI	Liquide Ionique / Ionic Liquid
LIP	Liquide Ionique Protique / Protic Ionic Liquid
LCST	Température de Solution Critique Inférieure / Lower Critical Solution Temperature
masse%	Concentration massique exprimée en pourcentage
mol %	Concentration molaire exprimée en pourcentage
TC	Température critique

TE	Taux d'extraction exprimé en pourcentage
UCST	Température de Solution Critique Supérieure / Upper Critical Solution Temperature
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire / Nuclear Magnetic Resonance
SHS	Solvant à l'Hydrophobicité Inversable / Switchable Hydrophilicity Solvent

Liste des molécules

Nom de la molécule	Sigle	Masses molaires (g/mol)	Molécule
2-méthylpipéridine	2MP _d	99,2	
4-méthylpipéridine	4MP _d	99,2	
Acide Oléique ou Acide cis-9-octadécénoïque	AO	282,5	
Bleu de Méthylène	-	319,9	

<p>Sel de sodium bleu de thymol</p>	-	488,6	
<p>Fuchsine</p>	-	337,9	
<p>Lidocaïne ou 2-(diéthylamino)-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide</p>	LD	234,3	
<p>Lidocaïne-dibutyl ou 2-dibutylamino-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide</p>	LD _{bu}	290,3	
<p>Lidocaïne-dibutyl-diisopropyl ou 2-dibutylamino-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide</p>	LD _{iso}	346,3	

N-éthylpipéridine	NEP _d	113,2	
N-méthylpipéridine	NMP _d	99,2	
Monoéthanolamine	MEA	61,1	
Orange de méthyle	-	327,3	
Pipéridine	-	85,1	
Rhodamine B	-	479,0	

Chapitre 1 - Introduction

1.1. Nouveaux solvants

L'impact environnemental négatif de l'industrie chimique est essentiellement causé par des synthèses dangereuses, une surproduction de gaz à effet de serre ou encore par la présence d'effluents toxiques [1], [2]. Par ailleurs, la grande consommation de matériaux non renouvelables conduit à l'épuisement de ces ressources, il est donc nécessaire de les remplacer par des produits renouvelables [3].

A la fin des années 90, Paul Anastas et John Warner ont introduit le concept d'une chimie plus respectueuse : la chimie verte [4]. Ils l'ont définie par douze principes, présentés dans la figure 1-1 [4]. Parmi ces douze principes, le 5^{ème} porte sur le développement et l'utilisation de solvants inoffensifs et innovants, et le 7^{ème} sur l'utilisation de matériels renouvelables et biosourcés. Les recherches réalisées dans le cadre de cette thèse se sont basées sur ces deux principes de la chimie verte.



Figure 1-1 : Les douze principes de la chimie verte. Image reproduite avec la permission de Elsevier [4].

La grande consommation de solvants à la toxicité généralement élevée a un impact néfaste sur l'environnement [4], [5]. La chimie verte préconise en priorité des réactions sans solvants [6], voire l'utilisation de solvants de prédilection tels que l'eau [7]. Cependant, il n'est pas toujours possible d'appliquer l'une de ces deux possibilités. De nombreux travaux de recherche se focalisent alors sur le développement de solvants organiques moins toxiques, provenant de matériaux biosourcés, avec de nouvelles propriétés afin de répondre aux objectifs des 5^{ème} et 7^{ème} principes de la chimie verte [8]. De nos jours, il est pertinent que ces nouveaux solvants aux propriétés innovantes soient à base de ressources naturelles et à faible toxicité [9]. Ainsi, plusieurs types de solvants ont été étudiés durant ces dernières décennies, tels que les fluides supercritiques, les liquides ioniques, les solvants à l'hydrophobicité qui peut être inversée grâce à un stimulus (la température par exemple) et les solvants eutectiques profonds [10].

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse ont porté sur la thématique des solvants et du développement durable. J'ai travaillé sur le design de solvants en partie biosourcés afin de les tester par la suite dans des applications de captage du dioxyde de carbone et de purification de l'eau.

L'équipe Thermodynamique et Interactions Moléculaires, dans laquelle j'ai réalisé ma thèse, travaille depuis longtemps sur la thématique des liquides ioniques. Plus récemment, des travaux ont été réalisés sur l'étude de nouveaux systèmes : les solvants eutectiques profonds [11]. Ce premier travail a initié l'étude de ce type de solvants au sein de l'équipe. Ma thèse s'inscrit dans la poursuite de ce travail de recherche de nouveaux solvants eutectiques profonds.

1.1.1. Liquides ioniques

Les recherches portant sur les liquides ioniques (LI) ont connu un essor au début du 21^{ème} siècle, ils ont été utilisés afin de remplacer certains solvants volatils plus conventionnels [12]. Les LI sont des sels composés exclusivement d'anions et de cations et ils ont une température de fusion inférieure à 100 °C [10], [13]. De nombreuses études portant sur leurs propriétés ont montré qu'ils possèdent une pression de vapeur extrêmement faible [14], ce qui limite les risques d'inhalation [14] et de dissémination dans l'environnement. Les LI ont aussi une grande stabilité thermique [15], [16]. L'un des atouts majeurs de ces solvants est leur grande possibilité de combinaisons d'anions et de cations permettant ainsi d'adapter leurs propriétés à l'application ciblée [10]. Les LI sont utilisés dans plusieurs applications comme les extractions, le traitement de la lignocellulose et la catalyse [17]. Les LI sont également étudiés pour le traitement des métaux, par exemple pour l'électro-polissage [18], [19] et l'électrodéposition [20].

Il existe une catégorie spécifique de ce type de solvant qui met en jeu un transfert de proton entre une base et un acide de Brønsted, il s'agit des liquides ioniques protiques (LIP) [21], [22]. Le transfert de proton qui a lieu dans les LIP devrait être idéalement complet, ainsi seules les espèces ioniques devraient être présentes. Cependant, les LIP ont en réalité un transfert de proton incomplet [23], par conséquent les espèces neutres (volatiles) sont également présentes même si leur concentration peut être très faible. L'ionicité des PIL a été étudiée dans quelques études [24]–[27]. Le degré de transfert de proton dépend des composés qui forment le PIL, plus les acides et bases sont forts, plus le degré sera élevé [23]. Par exemple, le degré de transfert de proton a été déterminé pour six PIL composés de l'anion acétate et de cations à base de nitrogène [28]. Trois des PIL présentent un degré supérieur à 90 %, deux entre 70 et 85 % et enfin le sixième vers 40 %. Dans ce dernier, la majorité des composés sont sous forme neutre [28]. Un équilibre peut alors être observé entre les formes neutres et ioniques des LIP, provoquant une pression de vapeur non négligeable [21] par rapport aux liquides ioniques aprotiques dont la pression de vapeur est quasi-indétectable [29]. Ces solvants ont pu être utilisés pour de multiples synthèses organiques [13].

1.1.2. Solvants aux propriétés hydrophobes inversables

Les solvants à l'hydrophobicité inversable (SHS, de l'anglais *Switchable Hydrophilicity Solvent*) ont été reportés par le groupe de Jessop en 2010 [30], [31]. Un SHS est composé d'un solvant organique et d'eau, en fonction des conditions le SHS peut passer, de manière réversible, d'une solution homogène à une solution possédant deux phases liquides. Le changement d'hydrophobicité peut être induit par différents stimuli comme le dioxyde de carbone et la température.

Par exemple, le premier SHS présenté par Jessop et ses collaborateurs était composé de N,N,N'-tributylpentanamidine et d'eau, l'hydrophobicité était inversée grâce à l'ajout de dioxyde de carbone [30]. Le passage d'un solvant biphasique (hydrophobe) à monophasique (hydrophile) grâce à la sorption du CO₂ est représenté dans la figure 1-2. Cette propriété remarquable peut rendre des procédés industriels énergétiquement moins coûteux et cinétiquement plus rapides. Par exemple, dans des applications

d'extraction, l'utilisation de SHS peut remplacer l'étape de distillation, permettant un gain d'énergie et de temps [32]. Ils ont également une possibilité de recyclage, limitant ainsi la production de déchets [10], [33].

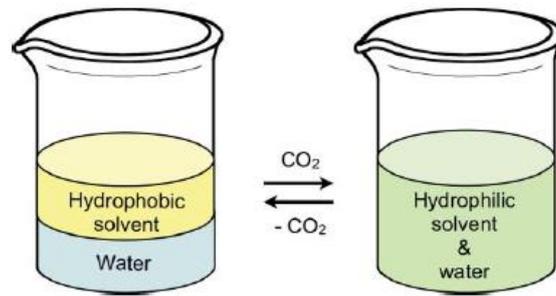


Figure 1-2 : Représentation schématique d'un solvant à l'hydrophobicité inversable. La séparation de phases liquide-liquide est activée par la sorption de CO_2 (de gauche à droite). Le retour à la phase homogène est activé par la désorption du CO_2 (de droite à gauche), induite par l'ajout d'azote. Image reproduite avec la permission de Royal Society of Chemistry [30].

Ces solvants sont par conséquent très étudiés pour des applications d'extraction. Ils sont par exemple utilisés pour extraire l'huile de soja à partir de graines de soja [30] ou encore pour les lipides provenant des algues [34], [35]. Un exemple d'utilisation des SHS est illustré dans la figure 1-3. Les composés d'intérêts (huile ou lipide) sont d'abord extraits par le solvant hydrophobe. De l'eau est ajoutée, il y a alors deux phases : le solvant hydrophobe contenant le composé d'intérêt et la phase aqueuse (non illustré sur la figure). Le CO_2 est ensuite sorbé dans le système et le SHS devient homogène. Le composé d'intérêt est alors séparé du SHS et peut être facilement prélevé [30]. Les SHS ont la capacité d'être homogène ou biphasique, selon les conditions expérimentales, d'où leur grande attractivité.

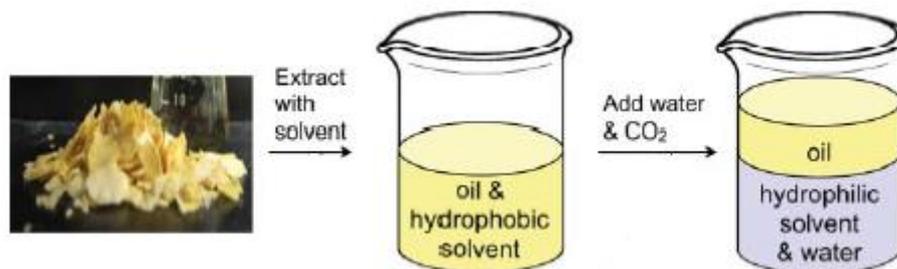


Figure 1-3 : Protocole d'extraction de l'huile de soja avec un SHS. Image reproduite avec la permission de Royal Society of Chemistry [30].

En général, les SHS étudiés sont à base d'amines tertiaires [32], [36], [37]. Des solutions aqueuses d'amines sont également étudiées comme SHS pour le captage du CO_2 [38]. Ces dernières présentent une séparation de phases liquide-liquide lorsque le CO_2 est utilisé comme stimulus [39]. Ces solutions sont composées d'amines telles que la N-méthylpipéridine ou la 2-méthylpipéridine [40]. L'utilisation de SHS pour cette application semble très prometteuse [41]. De plus amples détails sur le captage du CO_2 par des solutions d'amine démixantes sont donnés dans le chapitre 5.

1.1.2.1. SHS induit par la température

On distingue deux types de transitions liquide-liquide, les températures de solution critiques supérieures (UCST, de l'anglais *Upper Critical Solution Temperature*) et inférieures (LCST, de l'anglais *Lower Critical Solution Temperature*). Ces transitions sont dépendantes de la température, elles sont répétibles et réversibles [42]. La figure 1-4 représente un diagramme de phases liquide-liquide théorique d'un solvant possédant une LCST et UCST [43]. La UCST correspond à la transition d'un système biphasique à

homogène avec l'augmentation de température (zone jaune à bleue, indiquée par une flèche violette). Inversement, la LCST correspond à la transition d'un système homogène vers biphasique lorsque la température augmente (zone bleue à jaune, indiquée par une flèche rouge). Les températures de séparation/mixtion dépendent également de la composition du solvant.

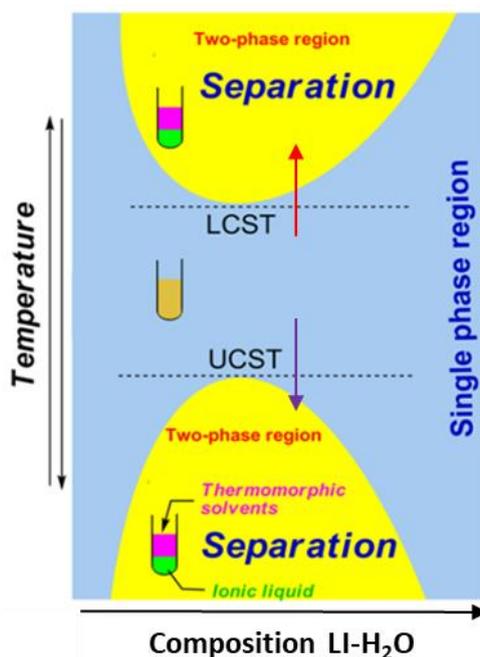


Figure 1-4 : Représentation schématisée d'un diagramme de phases liquide-liquide d'un solvant possédant une UCST et une LCST induite par la température. Le diagramme est présenté en fonction de la composition du solvant. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [43].

Un solvant possédant une UCST présente une séparation de phases liquide-liquide lorsque la température du mélange diminue. C'est la transition liquide-liquide la plus courante puisqu'une augmentation de température favorise la formation d'un mélange homogène pour des raisons entropiques [44]. À l'inverse, un mélange présentant une LCST possède des interactions qui induisent une séparation de phases lors de l'augmentation de température. Ces interactions peuvent être de plusieurs types. En général, les solvants possèdent des liaisons hydrogène directionnelles à basse température. Lorsque la température augmente, l'agitation thermique augmente également, causant la rupture des liaisons hydrogène [45].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux solvants présentant une LCST. Dans la littérature, seulement quelques solvants ont été identifiés comme SHS avec une transition LCST. Par exemple, le groupe d'Ohno a introduit le premier liquide ionique aqueux présentant une LCST. Ce solvant, composé de l'anion N-Trifluoromethanesulfonyl leucine, du cation tetrabutylphosphonium ($[P_{4,4,4,4}][Tf-Leu]$) et d'eau présente une LCST à 25 °C. La figure 1-5 illustre la LCST de ce solvant. Un flacon contient le mélange de LI, d'eau et d'un colorant rose. Le flacon est initialement à 25 °C, au-dessus de la LCST, le mélange est biphasique. Puis il est refroidi à 22 °C induisant la transition vers un liquide homogène (à gauche sur la figure). Inversement, lorsque le flacon est chauffé à 25 °C, le mélange devient instantanément trouble, puis il se sépare en deux phases liquides en dix minutes (à droite sur la figure) [46]. Ce solvant semble prometteur pour des applications de catalyses par exemple.

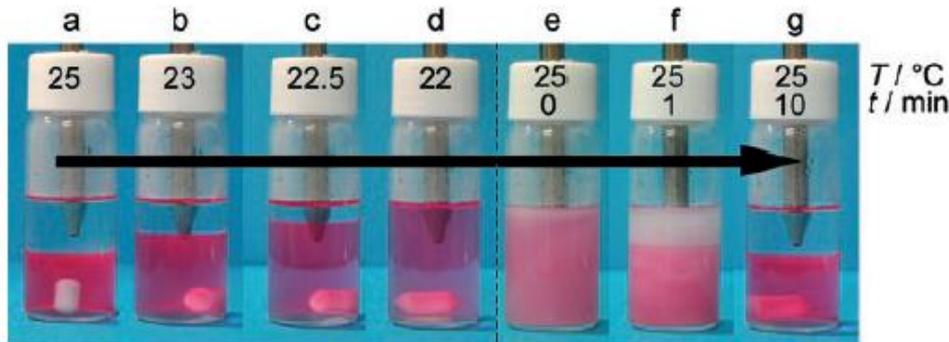


Figure 1-5 : Illustration de la LCST du liquide ionique [P4,4,4][Tf-Leu]:eau. La remixtion est présentée de 25 °C à 22 °C, la démixtion s'est déroulée en isotherme à 25 °C. Image reproduite avec la permission de John Wiley and Sons [46].

Un solvant biphasique a le désavantage d'avoir une interface solvant/eau qui limite la diffusion des molécules [47]. L'intérêt d'un système homogène est qu'il ne présente pas cette interface. Cependant, il est parfois difficile de récupérer le produit de la réaction, contrairement à un solvant biphasique (si la concentration de la molécule à récupérer est très différente dans les deux phases) [47]. Ainsi, un SHS possède à la fois la capacité d'être homogène mais également l'avantage de se séparer en deux phases pour faciliter la séparation. Le groupe de Ohno a également montré que ce solvant était utilisable dans des applications d'extraction, en particulier pour l'extraction de protéines présentes dans des milieux aqueux [48].

1.1.2.2. SHS induit par l'ajout de dioxyde de carbone

Le changement d'hydrophobicité dans les SHS peut être induit en utilisant la température comme stimulus, mais il est également possible d'induire ce phénomène avec d'autres stimuli. Par exemple l'ajout du dioxyde de carbone induit la séparation de phases et le retour à l'état initial se fait en retirant le CO₂ [49].

Le groupe de Jessop a ainsi étudié plusieurs solvants, en particulier à base d'amine, présentant une transition de phases de type biphasique à monophasique grâce à l'ajout de CO₂ [36], [37], [50]. Certains systèmes [eau-composé aminé] sont initialement biphasiques, puis l'ajout de CO₂ acidifie le système, le gaz réagit avec l'eau pour former l'anion bicarbonate (HCO₃⁻) et le cation H₃O⁺. Par la suite, l'espèce aminée se protone pour former le cation NH⁺ [36], [40]. Grâce à l'ajout de CO₂, l'amine devient soluble avec l'eau et le solvant devient homogène.

L'ajout de CO₂ peut également diminuer la température de séparation d'un SHS se séparant naturellement avec la température. Par exemple, le groupe d'Ohno a diminué la LCST du liquide ionique aqueux, [P_{4,4,4,4}][Tf-Leu] - H₂O, de 25 °C à 20 °C en seulement 5 minutes grâce à l'ajout de CO₂. La transition liquide-liquide a pu être inversée à l'aide d'azote gazeux flué pendant 10 minutes, l'ajout d'azote permettant de désorber le CO₂ et de revenir ainsi à l'état initial [49].

Ainsi, les solvants SHS sont des systèmes capables de passer d'une solution homogène liquide à biphasique liquide-liquide grâce à deux types de stimuli : la température et le CO₂. Ces solvants répondent aux enjeux de la chimie verte puisque nous avons vu qu'ils peuvent faciliter le recyclage et diminuer les coûts énergétiques de certains procédés [10], [33].

1.2. Solvants eutectiques profonds

1.2.1. Généralités

La thématique des solvants eutectiques profonds (DES de l'anglais *Deep Eutectic Solvent*) s'est imposée en 2003 suite à l'étude du groupe d'Abbott sur le DES formé de chlorure de choline (noté ChCl) et d'urée, parfois nommé Reline [51]. Encore aujourd'hui, la Reline est le DES le plus étudié et le plus utilisé en laboratoire. Ces solvants sont souvent considérés comme verts et peu coûteux, de plus certains sont aussi biodégradables [52], [53]. Les DES sont également faciles à préparer, puisqu'il suffit de mélanger les composés tout en chauffant au-dessus de la température de fusion des produits purs, ainsi aucune étape de purification n'est nécessaire [53], [54].

La définition d'un DES est à ce jour encore en débat. Un DES est souvent considéré comme un mélange de composés présentant un point de fusion largement inférieur à ceux des composés purs. En général, un DES est formé de donneur et d'accepteur de liaisons hydrogène (HBD et HBA respectivement) [53]. La notation la plus fréquemment rencontrée pour citer un couple de DES est (HBD : HBA). Quelques exemples de HBA et HBD couramment utilisés sont présentés dans la figure 1-6.

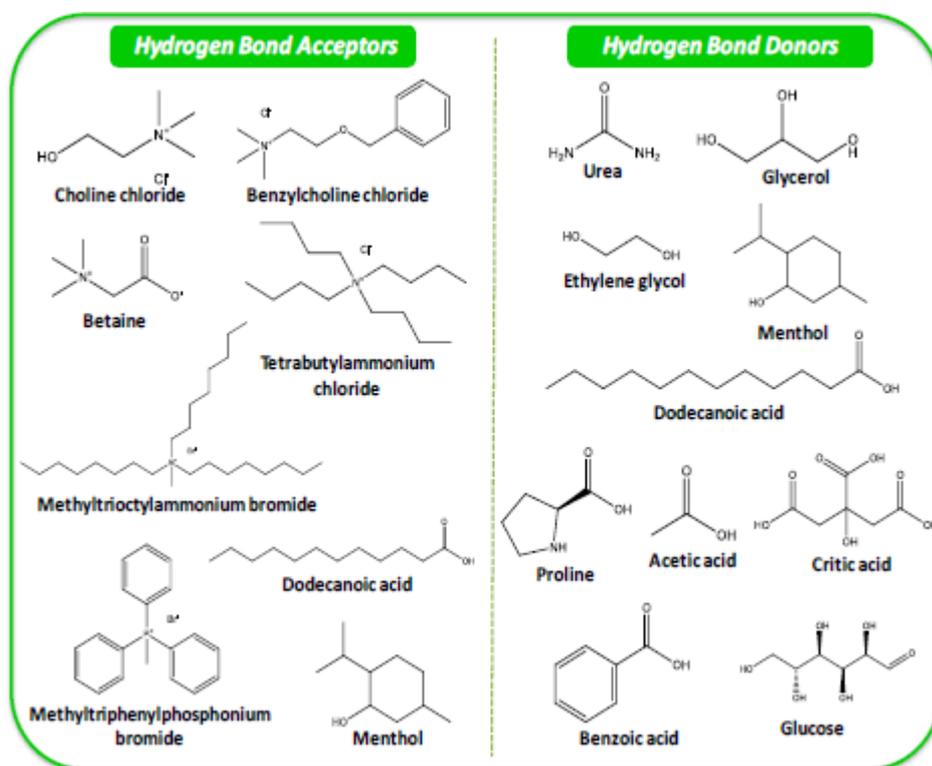


Figure 1-6 : Structures chimiques d'accepteurs de liaisons hydrogène (à gauche) et de donneurs de liaisons hydrogène (à droite) couramment utilisés dans la préparation des DES. Image reproduite avec la permission de John Wiley and Sons [55].

Les DES les plus étudiés sont en général composés de sels d'ammonium quaternaire comme HBA, en particulier le chlorure de choline [53], [56]. Depuis quelques années, il est possible de trouver de nouveaux HBA tels que des acides aminés ou des molécules destinées à la médecine comme l'ibuprofène [57]–[59].

Le choix du donneur de liaison hydrogène est très vaste, il est possible d'utiliser par exemple des acides gras, des alcools et des sucres [53], [56], [57]. Il existe une très grande possibilité de combinaisons des

molécules HBA et HBD, permettant d'adapter les propriétés physico-chimiques du DES à l'application désirée. Comme les LIP, les DES présentent une pression de vapeur non négligeable puisque ces solvants ne sont pas purement ioniques [60], [61]. Par exemple, la pression de vapeur du DES formé d'acide décanoïque et de lidocaïne est de 55,5 Pa à 100 °C, alors que le LI [trifluorométhanesulfonate 1-hexyl-3-méthylimidazolium] a une pression de vapeur d'environ 1 Pa à 120 °C [60].

Un DES est souvent caractérisé par son diagramme de phases solide-liquide, la figure 1-7 représente le diagramme de phases théorique d'un DES. La fusion du mélange est appelée liquidus (courbe verte). La transition eutectique, appelée solidus, a toujours lieu à la même température (droite rouge). La composition correspondant au point où la température de fusion est la plus faible de tout le diagramme de phases est la composition eutectique. De plus, le point eutectique correspond au solvant à la composition et à la température eutectique [54]. Pour illustrer cette définition, nous pouvons prendre l'exemple du DES formé de chlorure de choline ($T_{\text{fusion}} = 302$ °C) et de l'urée ($T_{\text{fusion}} = 133$ °C) dont la composition eutectique est au ratio molaire (2 : 1) soit 67 mol% (en urée) et la température eutectique est de 25 °C, largement inférieure à celle des composés purs [11]. Il est important de noter que dans cette thèse nous avons utilisé le terme DES pour toutes les compositions possibles et pas uniquement pour le mélange correspondant à la composition eutectique.

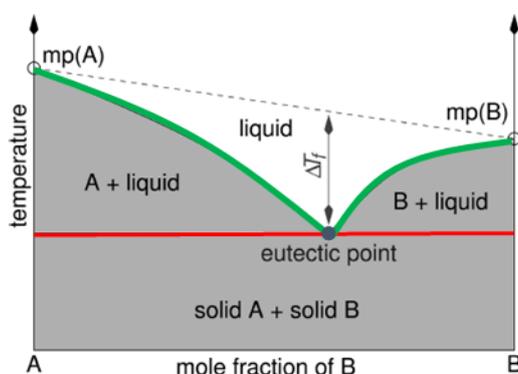


Figure 1-7 : Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un DES. La courbe verte correspond à la température de fusion, appelée liquidus. La ligne rouge correspond à la transition eutectique, appelée solidus. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [54].

Dans le but de donner une définition précise des DES, quelques études ont comparé le diagramme de phases solide-liquide d'un DES à celui d'un mélange idéal. Cette approche est peu répandue, mais elle pourrait permettre de déterminer si le solvant est un eutectique « profond ». Comme les DES sont présentés comme des couples HBA-HBD, il existe en théorie une forte interaction entre les deux composés. Un DES devrait alors présenter une déviation négative significative de la température eutectique par rapport à un mélange idéal (sans interactions spécifiques) [62]. Pour vérifier cette théorie, le diagramme de phases d'un mélange idéal peut être construit à l'aide des enthalpies de fusion et des températures de fusion des produits purs [63]. Bien que cette approche soit rarement utilisée, elle me semble pertinente pour définir si un mélange est un DES. C'est pourquoi, dans le cadre de ma thèse, j'ai choisi de définir un DES en le comparant au mélange idéal. Dans mes travaux, j'ai modélisé le mélange idéal selon l'équation de Schroeder-Van-Laar, présentée ci-dessous :

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{\text{fusion}} H_{m,i}^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fusion},i}^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (1.1)$$

Dans cette équation, x_i représente la fraction molaire du composé pur i , $\Delta_{\text{fusion}} H_{m,i}^*$ correspond à l'enthalpie de fusion du composé pur i , R correspond à la constante des gaz parfaits, $T_{\text{fusion},i}^*$ correspond à la température de fusion du composé pur i et T représente la température de fusion à la composition x_i .

La figure 1-8 présente deux diagrammes de phases solide-liquide, correspondant pour celui de gauche (a) au mélange de bibenzyl-biphényl et pour celui de droite (b) au mélange de chlorure de choline et d'urée. Le mélange de bibenzyl et de biphényl ne montre aucune déviation par rapport à la courbe idéale, contrairement au mélange de chlorure de choline et d'urée qui affiche une diminution de la température eutectique mais également une déviation de la composition eutectique. Le mélange bibenzyl-biphényl ne serait donc pas un DES contrairement au mélange du chlorure de choline – urée [64].

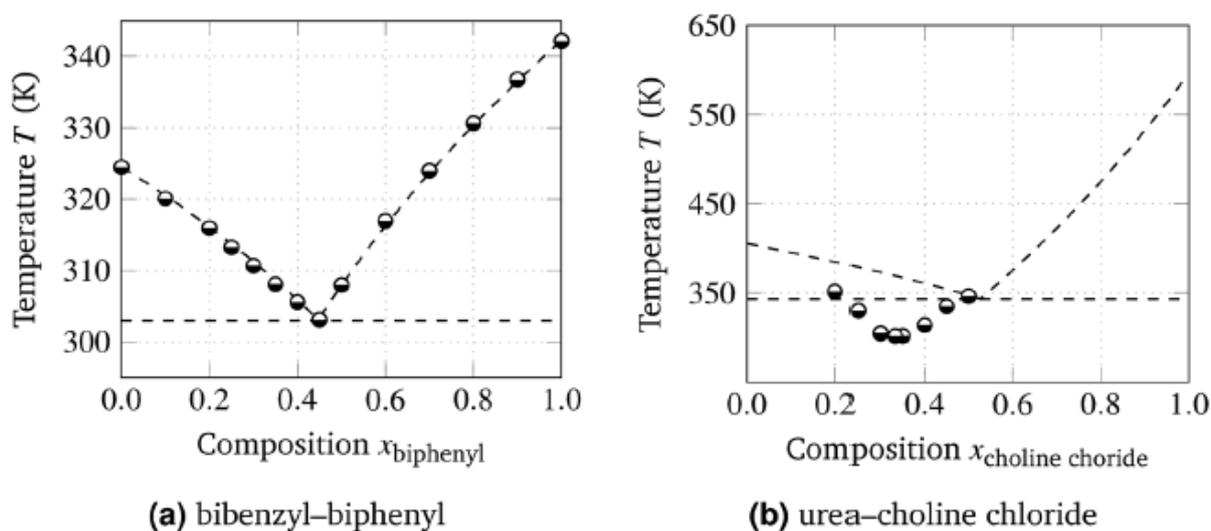


Figure 1-8 : Diagrammes de phases solide-liquide des mélanges de bibenzyl et de biphényl (a) et de chlorure de choline et d'urée (b). Les pointillés représentent la courbe idéale et les ronds semi-remplis représentent les températures de fusion obtenues expérimentalement [64].

Une déviation de la température de fusion par rapport au mélange idéal signifie qu'il existe des interactions spécifiques dans le système, par exemple des liaisons hydrogène. Un DES est en général formé de HBA et HBD, ce serait donc la présence de liaisons hydrogène qui induirait une diminution de température par rapport au mélange idéal [53]. La thématique des DES est récente et pour l'instant il n'existe pas de méthodologie systématiquement adoptée par la communauté pour définir si un mélange est un eutectique « profond ». Dans le cas de la Reline, on peut noter que l'abaissement de la température par les interactions moléculaires (ΔT_f sur la figure 1-7) est d'environ 170 °C (déterminé à partir des valeurs présentées par Abbott et ses collaborateurs [51]) mais l'impact de l'interaction intermoléculaire (l'écart à l'idéalité) n'est que d'une cinquantaine de degrés. Dans cette thèse, nous ne considérerons que des systèmes eutectiques ayant effectivement un écart à l'idéalité, même s'il semble évident ici que pour fabriquer un DES les premiers paramètres importants sont les enthalpies et les températures de fusion des composés purs.

1.2.2. Solvants eutectiques profonds hydrophobes

Les DES hydrophobes ne sont pas miscibles à l'eau, ce qui les rend très intéressants pour réaliser des extractions de composés d'intérêts présents dans l'eau [55]. L'utilisation de solvants hydrophobes limite les coûts de certains procédés et peut favoriser le recyclage du solvant par rapport à l'évaporation, par exemple [65]–[67].

Les premiers DES hydrophobes ont été reportés par le groupe de Kroon, ils étaient formés d'acide gras et de sel d'ammonium quaternaire. Dans cette étude, ces DES ont été utilisés comme solvant pour des extractions liquide-liquide d'ions métalliques présents dans l'eau [68]. Les solvants hydrophobes qui ont été développés sont composés de sels d'ammonium quaternaire, ou de terpènes, comme le menthol et le thymol, comme HBA, avec des acides carboxyliques comme HBD [55], [69]. Parmi les DES composés de terpènes,

pour l'instant, seuls ceux formés de menthol et d'acide caprylique ou caprique ont montré une déviation par rapport au mélange idéal [34]. Dans le cas des DES hydrophobes, la diminution de la température de fusion est souvent faible, en particulier pour les DES neutres (sans sels d'ammonium quaternaire par exemple). Ainsi, certains de ces DES ne constitueraient que des mélanges eutectiques [28]. De plus, une étude a été réalisée sur des DES binaires et ternaires préparés à partir d'acides gras saturés [70]. Ces DES ont ensuite été utilisés dans le but d'extraire du bisphénol A présent dans l'eau, le taux d'extraction a pu atteindre 88 % [70].

Bica et ses collaborateurs ont présenté trois mélanges de DES à base d'acides gras et de lidocaïne [71]. L'étude s'est en partie portée sur la construction de leurs diagrammes de phases solide-liquide. La figure 1-9 présente les diagrammes de phases solide-liquide des trois mélanges : (acide stéarique : lidocaïne), (acide décanoïque : lidocaïne) et (acide oléique : lidocaïne) obtenus par Bica et ses collaborateurs [71]. Le diagramme de phases du mélange d'acide stéarique et de lidocaïne est complet, cependant ceux des systèmes composés de lidocaïne et d'acide décanoïque ou d'acide oléique ne présentent aucune cristallisation entre 40 et 70-75 mol% d'acide gras. Dans le cadre de cette thèse, nous appelons la gamme de concentration où le DES ne cristallise pas le « puits eutectique ». Cela signifie que nous sommes potentiellement en présence d'un DES capable de présenter un écart à l'idéalité d'une cinquantaine de degré Celsius.

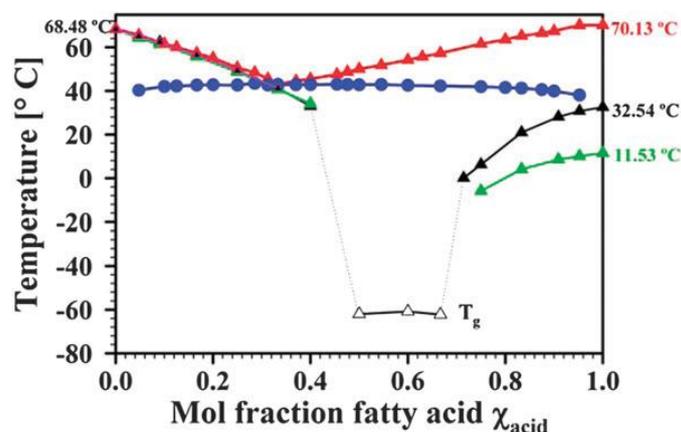


Figure 1-9 : Diagrammes de phases solide-liquide de trois DES. Ces mélanges sont : lidocaïne : acide stéarique (liquidus : ligne rouge et solidus : ligne bleue), lidocaïne : acide décanoïque (liquidus : ligne noire avec triangles pleins et transition vitreuse : ligne noire avec triangles vides) et lidocaïne : acide oléique (liquidus : ligne verte). Image reproduite avec la permission de Royal Society Chemistry [71].

1.2.3. Exemples d'applications des solvants eutectiques profonds

Comme avec les liquides ioniques, il est possible d'adapter les propriétés du DES en fonction de l'application désirée. Les DES sont étudiés dans plusieurs catégories d'applications, parmi les plus répandues sont : la catalyse, le traitement de la biomasse ou encore la purification du biodiesel [52], [55], [72].

Dans le cadre de cette thèse, nos choix se sont orientés vers les DES hydrophobes. Ce type de DES sont généralement employés dans la purification de l'eau, notamment par des extractions liquide-liquide de polluants comme des ions métalliques [55], [73], des pesticides [73] et le bisphénol A [70], [74]. Ils sont également étudiés pour des applications de captage du CO₂ [47]. Dans le cadre de ma thèse, nous avons étudié les DES pour des applications d'extractions et de captage du CO₂.

Les DES aux propriétés hydrophobes ont été utilisés pour réaliser des extractions de molécules d'intérêt présentes en phase aqueuse. Des couples formés de sel d'ammonium quaternaire et d'acide décanoïque ont montré une meilleure capacité pour extraire des acides gras volatils présents en phase aqueuse que le solvant conventionnel, le trioctylamine [68]. Le DES formé d'acide décanoïque et de lidocaïne a par ailleurs montré une bonne habilité à extraire des ions métalliques, tels que le cobalt, présents dans l'eau [75]. La figure 1-10 expose les images de l'extraction du cobalt se trouvant dans l'eau par le DES (acide

décanoïque : lidocaïne) au ratio molaire (2 : 1), les deux premiers tubes contiennent le DES et l'eau en présence de CoCl_2 , respectivement. Le contenu des tubes est agité pendant une heure, puis le mélange est séparé en deux phases distinctes, la phase inférieure est la phase aqueuse et celle supérieure correspond au DES contenant le cobalt. Le DES est facilement séparé de l'eau, avec un taux d'extraction du Cobalt supérieur à 99,6 % pour une concentration initiale de Co^{2+} de 0,5 g/L. Toutefois, une partie du DES reste en solution dans la phase aqueuse après l'extraction. Par exemple, pour une concentration initiale de Co^{2+} de 0,5 g/L, la quantité de DES dans l'eau est d'environ 4,5 mg/g_{eau} et le ratio du DES (acide décanoïque : lidocaïne) est de (0,34 : 1) [75]. Ce système pourrait être amélioré substantiellement par l'augmentation de l'hydrophobicité des deux composants du DES. Le DES a pu être régénéré en utilisant de l'oxalate de sodium [75].

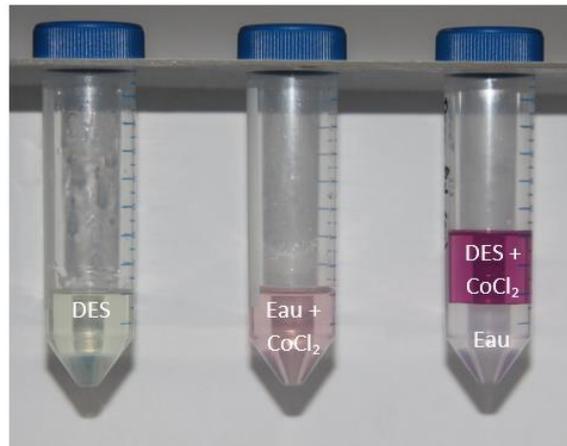


Figure 1-10 : Images représentant l'extraction des ions cobalt par le DES (acide décanoïque : lidocaïne). Le premier tube contient le DES et le second de l'eau et du CoCl_2 avant extraction. Le troisième tube représente le système [DES, eau, CoCl_2] après agitation d'une heure. Image reproduite avec la permission de Royal Society Chemistry [75].

Ces dernières années, de nombreuses études ont également porté sur l'application des DES pour le captage de CO_2 présent dans les fumées en sortie de cheminées industrielles afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Un schéma du procédé de captage du CO_2 par des solvants couramment utilisés est exposé dans la figure 1-11. Le procédé est généralement divisé en deux étapes : l'absorption du CO_2 dans le solvant (colonne « absorber ») et la régénération du solvant après une chauffe à haute température libérant le CO_2 pur (colonne « stripper »). A l'issue de la deuxième étape, le solvant est recyclé. Une grande partie des études pour le captage du CO_2 par des solvants porte sur l'utilisation de solutions aqueuses d'amine pour leur grande capacité à absorber le CO_2 , l'amine la plus prometteuse est la monoéthanolamine (MEA) [41]. Des DES ont été étudiés pour le captage de CO_2 , par exemple Adeyemi et ses collaborateurs ont conçu des DES formés de chlorure de choline et différentes solutions d'éthanolamines et ils ont observé que ces DES pouvaient capter 30 % de CO_2 de plus que les solutions aqueuses d'amines [76].

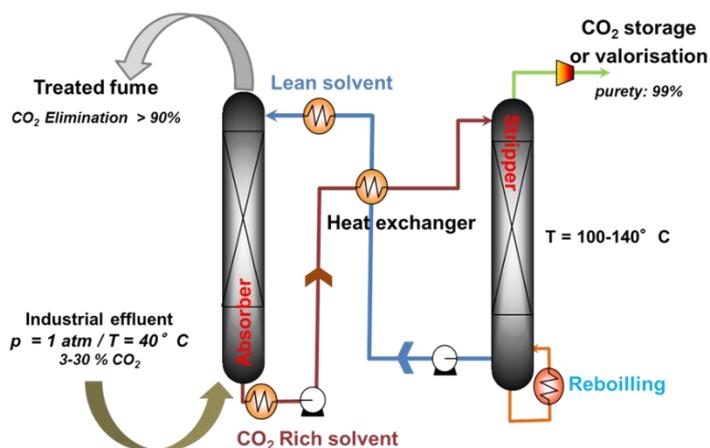


Figure 1-11 : Schéma du procédé de captage par des solutions aqueuses d'amines. Image reproduite avec la permission de John Wiley and Sons [39].

Un autre exemple d'application possible pour les DES est le recyclage de batterie. Le projet européen CoLaBATS (Cobalt and lanthanide recovery from batteries) qui s'est déroulé entre 2013 et 2016, portait sur le recyclage du cobalt, des lanthanides et d'autres métaux d'intérêt économique comme le nickel et lithium provenant de batteries usagées [77]. A l'issue du projet, un DES composé d'acide lactique, de chlorure de choline, d'acide citrique et d'eau a permis de dissoudre la plupart des oxydes métalliques et des métaux [77].

Un second projet appelé PROVIDES (PROcesses for Value added fibres by Innovative Deep Eutectic Solvents) avait pour objectif de développer une nouvelle technologie pour la fabrication de pâte à papier à partir de bois et de produits agricoles par l'utilisation de DES [78], [79]. L'usage de ces solvants permet de dissoudre les lignines. A l'issue du procédé les lignines et la cellulose sont séparées et peuvent être valorisées. L'utilisation de DES permettrait de réduire de 40 % le coût énergétique du procédé et de 10 % les émissions de CO₂ par rapport au procédé traditionnel de préparation de pâte à papier [78], [79].

Au-delà des travaux réalisés dans les laboratoires, quelques start-ups et entreprises utilisent les DES au niveau industriel. A l'Université de Leicester, l'équipe qui a mis au jour la Reline (ChCl : urée) a créé une compagnie avec Whyte Chemicals nommée ScioniX [80]. Ils développent des DES pour des applications sur les métaux comme l'électro-polissage et l'électrodéposition de chrome et zinc [80], [81]. En France, l'entreprise Naturex a collaboré avec ScioniX pour l'utilisation de DES dans l'extraction de composés actifs de plantes [82], l'entreprise a depuis breveté ce concept en 2016 [83], [84]. A ce jour, les DES sont peu employés au niveau industriel malgré leur potentiel. Il est nécessaire de poursuivre la recherche sur les DES pour mieux les comprendre, les choisir et donc les valoriser.

1.3. Objectifs et stratégies de la thèse

Afin de répondre aux enjeux environnementaux actuels et de respecter les douze principes de la chimie verte, nous avons décidé de mener des études sur la thématique des solvants et du développement durable. Ainsi, j'ai travaillé sur la conception de nouveaux solvants en m'appuyant sur l'utilisation de composés biosourcés à l'hydrophobicité inversable.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé de nouveaux solvants eutectiques profonds en partie biosourcés et aux propriétés ajustables. Ce développement a été possible grâce au travail de physico-chimie que nous avons effectué. J'ai réalisé les diagrammes de phases solide-liquide des DES ce qui nous a conduit à mener une étude portant sur des interactions (coulombienne et liaisons hydrogène) présentes dans les systèmes.

Par la suite, l'un des DES a été mélangé à de l'eau. Nous avons observé un nouveau solvant à l'hydrophobicité inversable et nous avons ainsi étudié la LCST et déterminé son origine.

Ces études nous ont aidé à choisir des solvants (par exemple : compositions du DES et ratio molaire du DES) dans le but de les utiliser dans des applications de captage du dioxyde de carbone et d'extraction de colorants présents dans l'eau.

1.3.1. Choix des HBD et HBA de DES

Les résultats présentés par Bica et ses collaborateurs (présentés dans la partie 1.2.2), sur des DES composés d'acides gras et de lidocaïne, nous ont semblé être un bon point de départ pour nos travaux [71]. La présence de ce puits eutectique a été un élément de départ de nos recherches. Nous voulions vérifier si un tel puits pouvait exister dans ce DES et nous voulions également comprendre pourquoi le mélange ne cristallisait pas aux compositions proches de la composition eutectique. Nous avons débuté nos recherches avec le DES composé d'acide oléique (AO) et de lidocaïne (LD). Les formules chimiques de ces molécules sont présentées dans la figure 1-12. L'acide oléique est un composé biosourcé qui est notamment présent en majorité dans des huiles végétales telles que l'huile de tournesol. La LD est une molécule amphiphile qui devrait avoir une affinité avec AO mais également avec l'eau. Dans le DES (AO : LD), l'acide oléique est le HBD et la lidocaïne le HBA.

Dans les travaux de Kroon et de ses collaborateurs [75], le DES à base de LD et de d'acide décanoïque est prometteur pour des applications d'extraction mais le DES est partiellement soluble dans la phase aqueuse, ce qui semble un inconvénient majeur pour certaines applications ; celles où l'eau serait relarguée dans l'environnement. Nous avons donc souhaité modifier l'hydrophobicité des molécules de ce DES, tout en conservant les interactions moléculaires spécifiques de ce couple HBD-HBA. La lidocaïne est amphiphile, elle possède une partie aromatique hydrophobe et une partie amino-amide hydrophile. Dans le but d'adapter le solvant à des applications d'extraction, nous avons augmenté l'hydrophobicité de la lidocaïne en modifiant sa structure chimique. Ainsi, j'ai synthétisé deux dérivés, le premier est le 2-dibutylamino-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide, qui sera appelé lidocaïne-dibutyl (ou LD_{bu}) dans cette thèse. Il possède deux groupements butyles à la place des éthyles lié à l'amine. L'augmentation de la longueur des chaînes carbonées permet d'augmenter l'hydrophobicité (voir figure 1-12). Le second dérivé, le 2-dibutylamino-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide, sera nommé lidocaïne-dibutyl-diisopropyl (ou LD_{iso}) dans cette thèse. Il possède, en plus de la modification du LD_{bu}, deux groupes isopropyls à la place des méthyls greffés au cycle aromatique (figure 1-12). Les isopropyls rajoutent de l'hydrophobicité au système ainsi que de l'encombrement stérique, ce qui limite les interactions π - π . Ces modifications de la lidocaïne devraient permettre d'augmenter son affinité avec l'acide oléique qui est également hydrophobe. De plus, l'hydrophobicité, les interactions π - π et les liaisons hydrogène sont des éléments qui contribuent à la réussite d'extractions de molécules organiques présentes en milieux aqueux [85]. La comparaison de la capacité d'extraction des trois systèmes devrait nous permettre de mieux comprendre quelles sont les parties les plus importantes de ces molécules pour le procédé d'extraction.

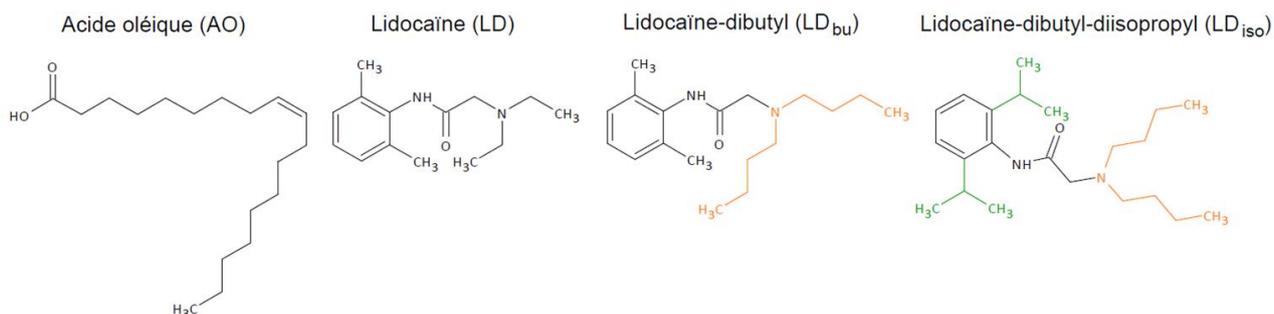


Figure 1-12 : Représentation des molécules d'acide oléique, de la lidocaïne, de la lidocaïne-dibutyl et de la lidocaïne-dibutyl-diisopropyl

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été réalisé sur des DES à base d'acide oléique et de lidocaïne (ou de ses dérivés).

1.3.2. Etude physico-chimique des DES

Nous avons choisi de réaliser une première étude sur trois DES : (AO : LD), (AO : LD_{bu}) et (AO : LD_{iso}). Afin de caractériser ces trois systèmes, j'ai tout d'abord construit leurs diagrammes de phases solide-liquide. Cette étude nous a permis de connaître la nature du mélange (solide ou liquide) en fonction de la température, et ainsi d'identifier les compositions et les températures eutectiques. Les diagrammes de phases solide-liquide nous permettent ensuite d'adapter nos choix de solvants, compositions et températures pour des applications ciblées. Par exemple, si l'on souhaite utiliser le solvant à la température la plus basse possible, il faut choisir le solvant à la composition eutectique. En revanche, si l'on souhaite travailler, par exemple, en dessous de 25 °C il est alors possible de choisir toutes les compositions où le DES est liquide en dessous de 25 °C. Grâce aux diagrammes de phases nous savons quelles compositions choisir en fonction de l'application désirée.

Afin de construire les diagrammes de phases solide-liquide de ces trois systèmes nous avons mis au point trois techniques de préparation. La première méthode est simple et rapide, elle consiste à préparer le mélange de DES et à le chauffer au-dessus de la température de fusion des composés purs, jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène parfaitement transparent. C'est la méthode que Bica a utilisé dans son étude [71]. Cependant, avec cette technique les compositions proches du point eutectique, entre 40 et 75 mol% en acide, ne cristallisaient pas et aucune transition vitreuse n'a pu être identifiée (Figure 1-9). Nous avons donc concentré nos recherches sur d'autres méthodes de cristallisation. Nous nous sommes alors rapprochés du laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (SMS) de l'Université de Rouen. Ce laboratoire est, entre autres, spécialisé dans la méthodologie de préparation de cristaux en lien avec l'industrie pharmaceutique. En collaboration avec ce laboratoire, nous avons étudié deux nouvelles méthodes de préparation favorisant la cristallisation. L'objectif de cette collaboration était de construire les diagrammes de phases des mélanges composés d'acide oléique et de lidocaïne, ou de ses dérivés, et ainsi de vérifier l'existence d'un « puits eutectique ». Les diagrammes de phases ont pu être établis en combinant deux techniques d'analyses : la DSC et la microscopie.

L'existence potentielle d'un puits eutectique nous a amené à nous questionner sur les types d'interactions mis en jeu entre les composés. Ainsi, en complément de la construction des diagrammes de phases solide-liquide, nous avons réalisé une étude de spectroscopie infrarouge pour observer les interactions moléculaires entre donneur et accepteur du DES. L'existence de ces interactions influence naturellement la cristallisation du système.

1.3.3. Etude de la LCST du système DES-H₂O

Au-delà du DES lui-même, nous avons également étudié le mélange de DES (AO : LD) en présence d'eau. Pour la première fois, nous avons observé un DES aqueux possédant une LCST. En pratique, ce système est homogène à 20 °C, mais à 25 °C, une séparation de phases liquide-liquide est observée. Dans le but d'appréhender le comportement de ce solvant, nous avons réalisé une étude combinant la microscopie et la spectroscopie infrarouge. Nous avons ainsi analysé les interactions moléculaires en fonction de la température. L'évolution de ces interactions a ainsi pu être corrélée avec le phénomène de LCST.

Les solvants présentant une LCST ont de nombreux avantages, ils peuvent notamment rendre des procédés moins coûteux et parfois plus verts. Nous avons développé deux études pour vérifier la possibilité de valoriser la propriété remarquable du DES à base d'acide oléique et de lidocaïne.

1.3.4. Captage du CO₂ par un système à base de solutions aqueuses de DES possédant une LCST

Afin de répondre aux enjeux climatiques actuels, nous avons choisi de valoriser le solvant (AO : LD) pour le captage du dioxyde de carbone. Des travaux basés sur l'utilisation de solvants démixants à base de solutions aqueuses d'amines ont été le point de départ de ce projet [39], [86], [87]. Un schéma représentant les étapes de la sorption et désorption du CO₂ par des solvants démixants est présenté dans la figure 1-13. En présence de CO₂, une séparation de phases liquide-liquide peut être observée lors d'une faible augmentation de température. Le gaz se retrouve alors concentré dans la phase aqueuse. Seule cette phase nécessite d'être traitée dans le but de récupérer le CO₂ pur. Cette méthode de captage offre un grand intérêt économique, puisque le coût énergétique pourrait être plus faible que le traitement de référence à base de monoéthanolamine (MEA) [39]. Actuellement, seul le procédé DMXTM est assez développé pour être testé sur un pilote industriel [88]. D'autres amines sont étudiées mais aucune n'est appliquée à plus grande échelle, parfois car la température de démixtion n'est pas adaptée [38], [89]. Le DES (AO : LD) en présence d'eau ne capte pas assez de CO₂ pour être utilisé dans cette application. Ainsi, nous avons décidé de combiner le DES (AO : LD) avec une solution aqueuse d'amine dans le but de capter une quantité suffisante de CO₂ mais également afin d'adapter la température de séparation à l'application de captage. Une large étude paramétrique a été réalisée afin de sélectionner la meilleure amine et les meilleures conditions pour l'application. Par la suite, nous avons caractérisé le solvant sélectionné afin de déterminer si son application à plus grande échelle était possible. Nous avons alors étudié les températures critiques de séparation liquide-liquide. Nous avons également étudié sa capacité à concentrer le CO₂ dans la phase aqueuse à l'aide d'analyses de RMN et de spectroscopie infrarouge.

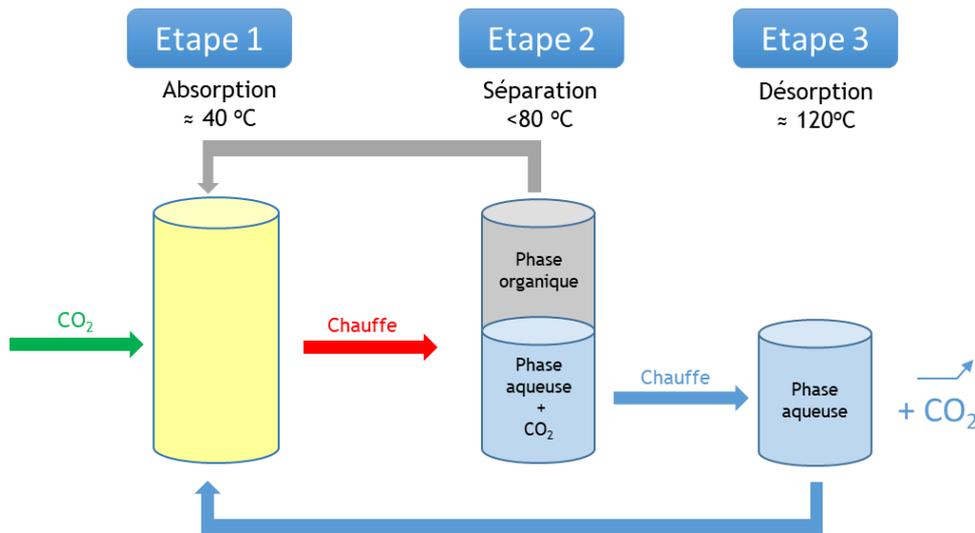


Figure 1-13 : Schéma des étapes de sorption/désorption du CO₂ par un solvant démixant.

1.3.5. Purification de l'eau contaminée par des colorants grâce aux solutions aqueuses de DES

Nous avons réalisé une seconde étude visant à évaluer le potentiel du solvant (AO : LD) à extraire des polluants organiques présents dans l'eau. Le contexte de cette étude sera introduit directement dans le chapitre 6. Ainsi, nous avons étudié la capacité du DES à extraire cinq colorants aux propriétés chimiques différentes. Nous avons sélectionné des composés aux structures chimiques distinctes, notre sélection s'est portée sur des molécules aux hydrophobicités et solubilités très différentes. Nous avons quantifié la capacité du DES à purifier l'eau de ces molécules organiques à l'aide de mesures de spectrophotométrie UV-Visible, particulièrement adaptées pour évaluer les traces des colorants dans l'eau.

1.3.6. Résumé des objectifs de la thèse

L'enjeu de ma thèse est de combiner une approche fondamentale sur la compréhension de trois nouveaux solvants avec la caractérisation physico-chimique et des études sur l'utilisation des DES pour le captage du CO₂ et l'extraction liquide-liquide de colorants. Le second chapitre de cette thèse présente le matériel et les méthodes auxquels j'ai eu recours dans mes recherches. Le troisième chapitre porte sur la construction des diagrammes de phases solide-liquide des DES et sur l'existence du « puits eutectique ». Le quatrième chapitre porte d'une part sur l'étude de la LCST des solvants aqueux à base de (AO : LD) et d'autre part sur l'origine de cette transition.

Ces deux premières études plus fondamentales nous ont permis d'acquérir des connaissances essentielles sur les compositions et températures eutectiques, ainsi que sur la LCST des mélanges DES (AO : LD)-H₂O. Dans le cinquième chapitre, nous avons testé le système démixant DES-H₂O en le combinant avec une amine pour le captage du CO₂. Dans le sixième chapitre, les trois DES ainsi que le système choisi dans le chapitre 5 (DES-amine-H₂O) ont été utilisés pour purifier l'eau contenant des colorants.

Chaque chapitre nous a permis d'approfondir nos connaissances sur les DES à base d'acide oléique et de lidocaïne. Les choix que nous avons fait dans les chapitres applicatifs ont été guidés par les résultats des études de caractérisations des DES. Ainsi, le septième chapitre de cette thèse expose les principales conclusions de ces travaux ainsi que les perspectives envisagées.

Références

- [1] P. T. Anastas, « Origins and Early History of Green Chemistry », in *Advanced Green Chemistry*, vol. Volume 3, 0 vol., WORLD SCIENTIFIC, 2017, p. 1-17.
- [2] C. Ducamp, « Chimie verte: approche nouvelle et responsable face aux problèmes issus des activités chimiques », in *Développement durable et autres questions d'actualité - Questions socialement vives dans l'enseignement et la formation*, educagri, 2011.
- [3] C. V. Stevens et R. Verhé, *Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-Food Applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [4] B. A. de Marco, B. S. Rechelo, E. G. Tótolí, A. C. Kogawa, et H. R. N. Salgado, « Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review », *Saudi Pharm. J.*, vol. 27, n° 1, p. 1-8, janv. 2019.
- [5] F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. M. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. Robert McElroy, et J. Sherwood, « Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides », *Sustain. Chem. Process.*, vol. 4, n° 1, p. 7, mai 2016.
- [6] T. Welton, « Solvents and sustainable chemistry », *Proc. Math. Phys. Eng. Sci. R. Soc.*, vol. 471, n° 2183, nov. 2015.
- [7] D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C. R. McElroy, S. Abou-Shehada, et P. J. Dunn, « CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents », *Green Chem.*, vol. 18, n° 1, p. 288-296, déc. 2015.
- [8] P. Anastas et N. Eghbali, « Green Chemistry: Principles and Practice », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, n° 1, p. 301-312, 2010.
- [9] D. Prat, J. Hayler, et A. Wells, « A survey of solvent selection guides », *Green Chem.*, vol. 16, n° 10, p. 4546-4551, sept. 2014.
- [10] H. C. Erythropel, J. B. Zimmerman, T. M. de Winter, L. Petitjean, F. Melnikov, C. H. Lam, A. W. Lounsbury, K. E. Mellor, N. Z. Janković, Q. Tu, L. N. Pincus, M. M. Falinski, W. Shi, P. Coish, D. L. Plata, et P. T. Anastas, « The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles », *Green Chem.*, vol. 20, n° 9, p. 1929-1961, 2018.
- [11] X. Meng, K. Ballerat-Busserolles, P. Husson, et J.-M. Andanson, « Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent », *New J. Chem.*, vol. 40, n° 5, p. 4492-4499, 2016.
- [12] S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, X. Zhang, et S. Li, « Chapter 1 - Database of Ionic Liquids », in *Ionic Liquids*, S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, X. Zhang, et S. Li, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2009, p. 3-20.
- [13] T. L. Greaves et C. J. Drummond, « Protic Ionic Liquids: Properties and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 1, p. 206-237, janv. 2008.
- [14] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, et J. A. Widegren, « The distillation and volatility of ionic liquids », *Nature*, vol. 439, n° 7078, p. 831-834, févr. 2006.

- [15] « Introduction: Ionic Liquids », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 10, p. 6633-6635, mai 2017.
- [16] Y. Chen et T. Mu, « Thermal Stability of Ionic Liquids », in *Encyclopedia of Ionic Liquids*, S. Zhang, Éd. Singapore: Springer, 2019, p. 1-13.
- [17] N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, et S. Zeinali Heris, « Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 160, p. 264-300, août 2020.
- [18] T. M. Abdel-Fattah, J. D. Loftis, et A. Mahapatro, « Ionic Liquid Electropolishing of Metal Alloys for Biomedical Applications », *ECS Trans.*, vol. 25, n° 19, p. 57, févr. 2010.
- [19] A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, A. Glidle, et K. S. Ryder, « Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, n° 36, p. 4214-4221, sept. 2006.
- [20] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, et R. K. Rasheed, « Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts », *Chem. – Eur. J.*, vol. 10, n° 15, p. 3769-3774, août 2004.
- [21] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, et C. J. Drummond, « Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 45, p. 22479-22487, nov. 2006.
- [22] G. Cai, S. Yang, Q. Zhou, L. Liu, X. Lu, J. Xu, et S. Zhang, « Physicochemical Properties of Various 2-Hydroxyethylammonium Sulfonate -Based Protic Ionic Liquids and Their Potential Application in Hydrodeoxygenation », *Front. Chem.*, vol. 7, 2019.
- [23] K. Ghandi, « A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications », *Green Sustain. Chem.*, vol. 4, n° 1, p. 44-53, janv. 2014.
- [24] J. Stoimenovski, E. I. Izgorodina, et D. R. MacFarlane, « Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 35, p. 10341-10347, août 2010.
- [25] M. Yoshizawa, W. Xu, et C. A. Angell, « Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from Aqueous Solutions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 50, p. 15411-15419, déc. 2003.
- [26] B. Nuthakki, T. L. Greaves, I. Krodkiewska, A. Weerawardena, M. I. Burgar, R. J. Mulder, et C. J. Drummond, « Protic Ionic Liquids and Ionicity », *Aust. J. Chem.*, vol. 60, n° 1, p. 21-28, févr. 2007.
- [27] A. B. Patil et B. M. Bhanage, « Assessing ionicity of protic ionic liquids by far IR spectroscopy », *J. Mol. Liq.*, vol. 252, p. 180-183, févr. 2018.
- [28] K. Chen, Y. Wang, J. Yao, et H. Li, « Equilibrium in Protic Ionic Liquids: The Degree of Proton Transfer and Thermodynamic Properties », *J. Phys. Chem. B*, vol. 122, n° 1, p. 309-315, janv. 2018.
- [29] J. S. Wilkes, « Properties of ionic liquid solvents for catalysis », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 214, n° 1, p. 11-17, mai 2004.
- [30] P. G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C. J. Dürr, et J. R. Harjani, « A solvent having switchable hydrophilicity », *Green Chem.*, vol. 12, n° 5, p. 809-814, mai 2010.

- [31] F. Kerton et R. Marriott, *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2015.
- [32] J. R. Vanderveen, L. Patiny, C. B. Chalifoux, M. J. Jessop, et P. G. Jessop, « A virtual screening approach to identifying the greenest compound for a task: application to switchable-hydrophilicity solvents », *Green Chem.*, vol. 17, n° 12, p. 5182-5188, nov. 2015.
- [33] P. G. Jessop, « Searching for green solvents », *Green Chem.*, vol. 13, n° 6, p. 1391-1398, juin 2011.
- [34] C. Samorì, L. Pezzolesi, D. L. Barreiro, P. Galletti, A. Pasteris, et E. Tagliavini, « Synthesis of new polyethoxylated tertiary amines and their use as Switchable Hydrophilicity Solvents », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 12, p. 5999-6008, janv. 2014.
- [35] A. R. Boyd, P. Champagne, P. J. McGinn, K. M. MacDougall, J. E. Melanson, et P. G. Jessop, « Switchable hydrophilicity solvents for lipid extraction from microalgae for biofuel production », *Bioresour. Technol.*, vol. 118, p. 628-632, août 2012.
- [36] J. R. Vanderveen, J. Durelle, et P. G. Jessop, « Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents », *Green Chem.*, vol. 16, n° 3, p. 1187-1197, 2014.
- [37] P. G. Jessop, L. Kozycz, Z. G. Rahami, D. Schoenmakers, A. R. Boyd, D. Wechsler, et A. M. Holland, « Tertiary amine solvents having switchable hydrophilicity », *Green Chem.*, vol. 13, n° 3, p. 619, 2011.
- [38] S. Zhang, Y. Shen, L. Wang, J. Chen, et Y. Lu, « Phase change solvents for post-combustion CO₂ capture: Principle, advances, and challenges », *Appl. Energy*, vol. 239, p. 876-897, avr. 2019.
- [39] Y. Coulier, E. Ahmar, J.-Y. Coxam, É. Provost, D. Dalmazzone, P. Paricaud, C. Coquelet, et K. Ballerat-Busserolles, *New Amine Based Solvents for Acid Gas Removal*. Wiley, 2016.
- [40] Y. Coulier, A. R. Lowe, A. Moreau, K. Ballerat-Busserolles, et J.-Y. Coxam, « Liquid-liquid phase separation of {amine – H₂O – CO₂} systems: New methods for key data », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 431, p. 1-7, janv. 2017.
- [41] F. Lecomte, P. Broutin, et E. Lebas, *Le captage du CO₂: des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*. Editions TECHNIP, 2009.
- [42] Y. Kohno et H. Ohno, « Temperature-responsive ionic liquid/water interfaces: relation between hydrophilicity of ions and dynamic phase change », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 15, p. 5063-5070, mars 2012.
- [43] Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen, et Z. Hou, « Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 10, p. 6881-6928, mai 2017.
- [44] J. Niskanen et H. Tenhu, « How to manipulate the upper critical solution temperature (UCST)? », *Polym. Chem.*, vol. 8, n° 1, p. 220-232, déc. 2016.
- [45] M. Yu et H. Nishiumi, « Theory of phase separation in mixtures with lower critical solution temperature », *J. Phys. Chem.*, vol. 96, n° 2, p. 842-845, janv. 1992.

- [46] K. Fukumoto et H. Ohno, « LCST-Type Phase Changes of a Mixture of Water and Ionic Liquids Derived from Amino Acids », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, n° 11, p. 1852-1855, 2007.
- [47] Y. Kohno et H. Ohno, « Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 57, p. 7119-7130, juin 2012.
- [48] Y. Kohno, S. Saita, K. Murata, N. Nakamura, et H. Ohno, « Extraction of proteins with temperature sensitive and reversible phase change of ionic liquid/water mixture », *Polym. Chem.*, vol. 2, n° 4, p. 862-867, mars 2011.
- [49] Y. Kohno, H. Arai, et H. Ohno, « Dual stimuli-responsive phase transition of an ionic liquid/water mixture », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 16, p. 4772-4774, avr. 2011.
- [50] J. Durelle, J. R. Vanderveen, Y. Quan, C. B. Chalifoux, J. E. Kostin, et P. G. Jessop, « Extending the range of switchable-hydrophilicity solvents », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 7, p. 5308-5313, févr. 2015.
- [51] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, et V. Tambyrajah, « Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures », *Chem. Commun.*, vol. 0, n° 1, p. 70-71, 2003.
- [52] D. V. Wagle, H. Zhao, et G. A. Baker, « Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials », *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, n° 8, p. 2299-2308, août 2014.
- [53] Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, et F. Jérôme, « Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 21, p. 7108-7146, oct. 2012.
- [54] E. L. Smith, A. P. Abbott, et K. S. Ryder, « Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 21, p. 11060-11082, nov. 2014.
- [55] C. Florindo, L. C. Branco, et I. M. Marrucho, « In the quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents », *ChemSusChem*, vol. 12, n° 8, p. 1549-1559, avr. 2019.
- [56] G. García, S. Aparicio, R. Ullah, et M. Atilhan, « Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 4, p. 2616-2644, avr. 2015.
- [57] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, et M. C. Kroon, « Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents », *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 52, n° 11, p. 3074-3085, mars 2013.
- [58] I. M. Aroso, R. Craveiro, Â. Rocha, M. Dionísio, S. Barreiros, R. L. Reis, A. Paiva, et A. R. C. Duarte, « Design of controlled release systems for THEDES—Therapeutic deep eutectic solvents, using supercritical fluid technology », *Int. J. Pharm.*, vol. 492, n° 1, p. 73-79, août 2015.
- [59] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, et M. C. Kroon, « New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing », *Green Chem.*, vol. 14, n° 8, p. 2153-2157, août 2012.
- [60] C. H. J. T. Dietz, J. T. Creemers, M. A. Meuleman, C. Held, G. Sadowski, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, et M. C. Kroon, « Determination of the Total Vapor Pressure of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: Experiments and Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Modeling », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, n° 4, p. 4047-4057, févr. 2019.

- [61] C. H. J. T. Dietz, A. Erve, M. C. Kroon, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, et C. Held, « Thermodynamic properties of hydrophobic deep eutectic solvents and solubility of water and HMF in them: Measurements and PC-SAFT modeling », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 489, p. 75-82, juin 2019.
- [62] D. J. G. P. van Osch, C. H. J. T. Dietz, S. E. E. Warrag, et M. C. Kroon, « The Curious Case of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: A Story on the Discovery, Design, and Applications », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 29, p. 10591-10612, juill. 2020.
- [63] M. A. R. Martins, S. P. Pinho, et J. A. P. Coutinho, « Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures », *J. Solut. Chem.*, vol. 48, n° 7, p. 962-982, juill. 2019.
- [64] L. J. B. M. Kollau, M. Vis, A. van den Bruinhorst, A. C. C. Esteves, et R. Tuinier, « Quantification of the liquid window of deep eutectic solvents », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 95, p. 13351-13354, nov. 2018.
- [65] K. S. Khoo, H. Y. Leong, K. W. Chew, J.-W. Lim, T. C. Ling, P. L. Show, et H.-W. Yen, « Liquid Biphasic System: A Recent Bioseparation Technology », *Processes*, vol. 8, n° 2, p. 149, févr. 2020.
- [66] W. Yao, H. Wang, Y. Pei, Y. Chen, Z. Li, et J. Wang, « Homogeneous capture and heterogeneous separation of proteins by PEG-functionalized ionic liquid–water systems », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 19, p. 11297-11303, févr. 2017.
- [67] N. Schaeffer, M. A. R. Martins, C. M. S. S. Neves, S. P. Pinho, et J. A. P. Coutinho, « Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 58, p. 8104-8107, juill. 2018.
- [68] D. J. G. P. van Osch, L. F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M. A. A. Rocha, et M. C. Kroon, « Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants », *Green Chem.*, vol. 17, n° 9, p. 4518-4521, sept. 2015.
- [69] M. A. R. Martins, E. A. Crespo, P. V. A. Pontes, L. P. Silva, M. Bülow, G. J. Maximo, E. A. C. Batista, C. Held, S. P. Pinho, et J. A. P. Coutinho, « Tunable Hydrophobic Eutectic Solvents Based on Terpenes and Monocarboxylic Acids », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 7, p. 8836-8846, juill. 2018.
- [70] C. Florindo, L. Romero, I. Rintoul, L. C. Branco, et I. M. Marrucho, « From Phase Change Materials to Green Solvents: Hydrophobic Low Viscous Fatty Acid–Based Deep Eutectic Solvents », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 3, p. 3888-3895, mars 2018.
- [71] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane, et R. D. Rogers, « Liquid forms of pharmaceutical co-crystals: exploring the boundaries of salt formation », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 8, p. 2267-2269, févr. 2011.
- [72] K. D. O. Vigier, G. Chatel, et F. Jérôme, « Contribution of Deep Eutectic Solvents for Biomass Processing: Opportunities, Challenges, and Limitations », *ChemCatChem*, vol. 7, n° 8, p. 1250-1260, avr. 2015.
- [73] J. Lee, D. Jung, et K. Park, « Hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of organic and inorganic analytes from aqueous environments », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 118, p. 853-868, sept. 2019.

[74] A. K. Dwamena, « Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Extraction », *Separations*, vol. 6, n° 1, p. 9, mars 2019.

[75] D. J. G. P. van Osch, D. Parmentier, C. H. J. T. Dietz, A. van den Bruinhorst, R. Tuinier, et M. C. Kroon, « Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 80, p. 11987-11990, sept. 2016.

[76] I. Adeyemi, M. R. M. Abu-Zahra, et I. Alnashef, « Experimental Study of the Solubility of CO₂ in Novel Amine Based Deep Eutectic Solvents », *Energy Procedia*, vol. 105, p. 1394-1400, mai 2017.

[77] « Cobalt and lanthanide recovery from batteries | COLABATS Project | FP7 | CORDIS | European Commission ». <https://cordis.europa.eu/project/id/603482/fr> (consulté le sept. 02, 2020).

[78] « PROcesses for Value added fibres by Innovative Deep Eutectic Solvents | PROVIDES Project | H2020 | CORDIS | European Commission ». <https://cordis.europa.eu/project/id/668970> (consulté le sept. 02, 2020).

[79] ISPT, « Provides », *ISPT*. <https://ispt.eu/projects/provides/> (consulté le sept. 02, 2020).

[80] « Ionic Liquids — University of Leicester ». https://www2.le.ac.uk/departments/chemistry/research/materials_interfaces/ionic_liquids (consulté le sept. 02, 2020).

[81] « Professor Andrew P Abbott — University of Leicester ». https://www2.le.ac.uk/departments/chemistry/people/academic-staff/andrew_p_abbott (consulté le août 31, 2020).

[82] « Naturex ». <https://www.naturex.fr/Media2/Communiqués-de-Presses/Naturex-lance-la-toute-premiere-collection-d-extraits-botaniques-fondee-sur-les-solvants-eutectiques-profonds-naturels-NaDES-et-fait-progresser-la-recherche-dans-ce-domaine> (consulté le août 31, 2020).

[83] A. Lavaud, M. Laguerre, S. Birtic, A. S. F. Tixier, M. Roller, F. Chemat, et A. C. Bily, « Eutectic extraction solvents, extraction methods by eutectigenesis using said solvents, and extracts derived from said extraction methods », WO2016162703A1, oct. 13, 2016.

[84] « Naturex ». <https://www.naturex.fr/Media2/Communiqués-de-Presses/Naturex-a-depose-une-demande-de-brevet-sur-une-technologie-innovante-qui-produit-des-extraits-biomimetiques-grace-aux-solvants-naturels-eutectiques-NaDES> (consulté le sept. 02, 2020).

[85] F. Pena-Pereira et J. Namieśnik, « Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes », *ChemSusChem*, vol. 7, n° 7, p. 1784-1800, 2014.

[86] L. Raynal, P. Briot, M. Dreillard, P. Broutin, A. Mangiaracina, B. S. Drioli, M. Politi, C. La Marca, J. Mertens, M.-L. Thielens, G. Laborie, et L. Normand, « Evaluation of the DMX Process for Industrial Pilot Demonstration – Methodology and Results », *Energy Procedia*, vol. 63, p. 6298-6309, janv. 2014.

[87] Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, L. Rodier, et J.-Y. Coxam, « Temperatures of liquid–liquid separation and excess molar volumes of {N-methylpiperidine–water} and {2-methylpiperidine–water} systems », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 296, n° 2, p. 206-212, sept. 2010.

[88] « Nos solutions en captage, stockage et utilisation du CO₂ | IFPEN ». <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/innovation-et-industrie/nos-expertises/climat-et-environnement/captage-stockage-et-utilisation-du-co2/nos-solutions> (consulté le sept. 03, 2020).

[89] K. Ballerat-Busserolles, Y. Coulier, V. Majer, et J.-Y. Coxam, « Liquid-liquid equilibria in demixing amines: a thermodynamic approach », *MATEC Web Conf.*, vol. 3, p. 01031, 2013.

Chapitre 2 - Matériels et Méthodes

Les procédures expérimentales qui ont été mises en place au cours de la thèse sont décrites dans ce deuxième chapitre. Tout d'abord, les produits chimiques utilisés durant mes trois années de thèses sont relatés. Ensuite, trois méthodes de préparation des DES sont détaillées. Au cours de ma thèse, j'ai développé ces méthodes afin de favoriser la cristallisation des systèmes, cela m'a permis de construire les diagrammes de phases solide-liquide de trois DES à base d'acide oléique et de lidocaïne ou de ses dérivés. Les synthèses de dérivés de lidocaïne sont également présentées dans la première partie de ce chapitre (2.1. Matériels).

Les différentes techniques d'analyse rencontrées communément dans un laboratoire de physico-chimie travaillant sur les solvants comme le Karl Fischer, la RMN ou encore l'HPLC/MS (Ultra High Performance Liquid Chromatography / mass spectrometry) sont présentées dans ce deuxième chapitre (2.2. Techniques d'analyses). Certaines techniques usuelles comme la DSC, la microscopie, le bain thermostaté ou encore la spectroscopie infrarouge ont nécessité un développement méthodologique pour réaliser les analyses. J'ai donc décidé d'expliquer ces techniques, ainsi que les méthodologies associées plus tard dans la dernière partie de ce chapitre (2.4 Développement de protocoles expérimentaux).

Au cours de ces trois années de thèse j'ai mis en place plusieurs protocoles expérimentaux. Dans la troisième partie de ce chapitre (2.3 Méthodes), je précise les détails de la méthode de sorption du CO₂ dans des solvants mais également aux protocoles d'extractions de colorants présents dans l'eau. Les choix que j'ai faits concernant le développement et l'optimisation de ces méthodes sont présentés dans cette partie.

Au-delà de l'utilisation de matériels commerciaux utilisés couramment, certains de mes travaux de recherche ont nécessité des développements spécifiques qui ont été réalisés dans notre laboratoire (2.4 Développement de protocoles expérimentaux).

Lors de la construction des diagrammes de phases solide-liquide, nous avons rencontré des difficultés à faire cristalliser les systèmes. Ainsi, nous avons étudié successivement trois méthodes de préparation des DES. Par conséquent, j'ai dû adapter les protocoles expérimentaux pour les analyses de DSC et de microscopie optique.

Les travaux de spectroscopie IR ont nécessité beaucoup de développement. En effet, nous avons adapté le FT-IR imageur pour les analyses de composés liquides possédant une LCST. Pour cela, le matériel du microscope optique (platine thermo-régulée) a été ajouté au système du FT-IR imageur. Sans cette modification nous ne pouvions pas réaliser d'images chimiques à d'autres températures que la température ambiante. Grâce à cette adaptation, nous avons pu visualiser la transition liquide-liquide tout en analysant la composition des systèmes par des mesures de spectroscopie infrarouge. Nous avons également réalisé des mesures *in situ* de sorption du CO₂ dans un solvant par spectroscopie infrarouge. Pour cela, j'ai utilisé une cellule ATR-FT-IR construite récemment au laboratoire nous permettant d'ajouter du CO₂ sous pression. Ces deux développements des techniques d'analyse sont également présentés dans ce chapitre.

2.1. Matériels

2.1.1. Produits

La provenance des produits chimiques utilisés dans cette thèse est répertoriée dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Provenance et pureté des produits chimiques utilisés.

	Produits	Pureté	Provenance	CAS
DES	Acide oléique (AO)	99 %	TCI Chemicals	112-80-1
	Acide oléique (AO)	85 %	TCI Chemicals	112-80-1
	Lidocaïne (LD)	99 %	TCI Chemicals	137-58-6
Chapitre 5 : Captage du CO ₂	2-méthylpipéridine	98 %	Sigma-Aldrich	109-05-07
	4-méthylpipéridine	96 %	Sigma-Aldrich	626-58-4
	N-éthylpipéridine	99 %	Sigma-Aldrich	766-09-06
	N-méthylpipéridine	99 %	Sigma-Aldrich	626-67-5
	Monoéthanolamine	99 %	Sigma-Aldrich	141-43-5
	Pipéridine	99 %	Sigma-Aldrich	110-89-4
Chapitre 6 : extraction de colorants	Bleu de méthylène	Solution de 500ppm dans l'eau	Sigma-Aldrich	61-73-4
	Fuchsine	95 %	Sigma-Aldrich	632-99-5
	Orange de méthyle	≥ 80 %	Sigma-Aldrich	547-58-0
	Rhodamine B	≥ 95 %	Sigma-Aldrich	81-88-9
	Sel de sodium bleu de thymol	85 %	Sigma-Aldrich	62625-21-2

Les gaz de CO₂ et N₂ sorbés dans les systèmes DES-H₂O et DES-Amine-H₂O (respectivement chapitres 4 et 5,) étaient purs à 99,995% et 99,2 %, respectivement, et étaient fournis par Air Products.

2.1.2. Préparation du DES

Trois méthodes de préparation des solvants ont été utilisées au cours de cette thèse, les méthodes : traditionnelle, de cryobroyage et avec une isotherme longue. La méthode traditionnelle est couramment employée pour préparer les DES [1], [2]. C'est la méthode que j'ai utilisée au cours de ma thèse pour préparer les trois DES : (AO : LD), (AO : LD_{bu}) et (AO : LD_{iso}). Au cours du projet sur la construction des diagrammes de phases solide-liquide de ces trois DES, j'ai rencontré des difficultés à faire cristalliser les mélanges à certaines compositions (rendant la construction du diagramme à ces compositions impossible). J'ai alors dû développer des méthodes de préparation des systèmes favorisant la cristallisation, ces méthodes sont le cryobroyage et l'isotherme longue.

Méthode de préparation traditionnelle

La technique traditionnelle consiste à mélanger les composés purs, tout en les chauffant au-dessus de la température de fusion des composés purs, jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène transparent. Pour la construction des diagrammes de phase des trois DES, environ 1 g de mélange a été préparé pour une dizaine de compositions comprises entre 0 et 100 %.

Méthode de préparation par cryobroyage

La deuxième technique de préparation des mélanges est le cryobroyage. Cette méthode consiste à mélanger des poudres à froid afin d'obtenir un mélange homogène, 100 % cristallisé, sans passer par une phase liquide ; ce qui permet de ne pas avoir à cristalliser les mélanges. La température de fusion de l'acide oléique est de 11 °C, c'est le composé pur qui a la plus basse température de fusion. Ainsi, il est nécessaire de travailler à des températures inférieures à 11 °C. De plus, la technique de préparation traditionnelle nous a permis de connaître les températures eutectiques des dérivés de lidocaïne (environ -20 °C pour (AO : LD_{bu}) et environ -10 °C pour (AO : LD_{iso})), ainsi nous devons également être à une température inférieure à la température eutectique pour réaliser les expériences. La technique de cryobroyage que j'ai utilisée nécessite l'utilisation d'azote liquide (-196 °C), ce qui est idéal pour nos systèmes et nous permet d'écarter le risque de fusion (solidus et liquidus).

J'ai réalisé des essais de cryobroyage sur le système AO : LD au laboratoire SMS à Rouen à l'aide d'un vibro-broyeur MM 400 (Retsch). La figure 2-1 présente une photographie du vibro-broyeur, cet appareil est composé de deux jarres qui contiennent chacune une bille. Les jarres et les billes étaient placées dans l'azote liquide pour être préalablement refroidies. L'acide oléique et la lidocaïne étaient pesés (environ 1 g de mélange) et introduits tous les deux sous forme solide dans une jarre refroidie, le processus était répété pour la seconde jarre. Les jarres contenant une bille et le mélange de (AO : LD) étaient fermées et replongées dans l'azote liquide pour être maintenues à froid. Une fois préparées, les jarres étaient placées dans le broyeur, le broyage était activé pendant 5 minutes à 30 tours/sec. Après les 5 minutes de mélange, les jarres étaient replongées dans l'azote liquide une minute avant d'être replacées dans le broyeur. Le cycle a ensuite été répété 5 fois. A l'issue du cryobroyage, une poudre fine blanche est obtenue. Afin d'analyser cette poudre, cette dernière doit être conservée dans la jarre, elle-même placée dans l'azote liquide.



Figure 2- 1 : Image du vibro-broyeur MM 400 vendu par le fabricant Retsch [3].

Méthode de préparation par l'isotherme longue

L'une des méthodes permettant d'augmenter la probabilité d'avoir une cristallisation est de placer le mélange à une température proche de la température eutectique et de laisser le mélange cristalliser lentement, nous appelons cette méthode l'isotherme longue. Afin de former un état cristallin, il est nécessaire de passer une barrière énergétique. L'énergie nécessaire provient de l'agitation thermique et donc de la température. Dans notre cas, la température de fusion du système est basse (vers -20 °C), par conséquent, l'agitation thermique est largement réduite dans ces conditions, ce qui peut nécessiter de faire de longues isothermes. Les mélanges ont été préparés en suivant la méthode traditionnelle, les échantillons liquides ont ensuite été

placés dans un congélateur à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant au minimum trois semaines. La température du congélateur a été sélectionnée d'après les températures eutectiques obtenues avec les deux premières méthodes. Après un minimum de trois semaines dans le congélateur, les échantillons étaient entièrement cristallisés, ne laissant pas de doute concernant l'homogénéité du mélange. Pour les trois systèmes, à chaque composition environ 1 g de mélange a été préparé et doublé afin de vérifier la répétabilité de la méthode.

2.1.3. Synthèses des dérivés de lidocaïne

Les synthèses des dérivés de la lidocaïne sont réalisées en deux étapes décrites dans la figure 2-2.

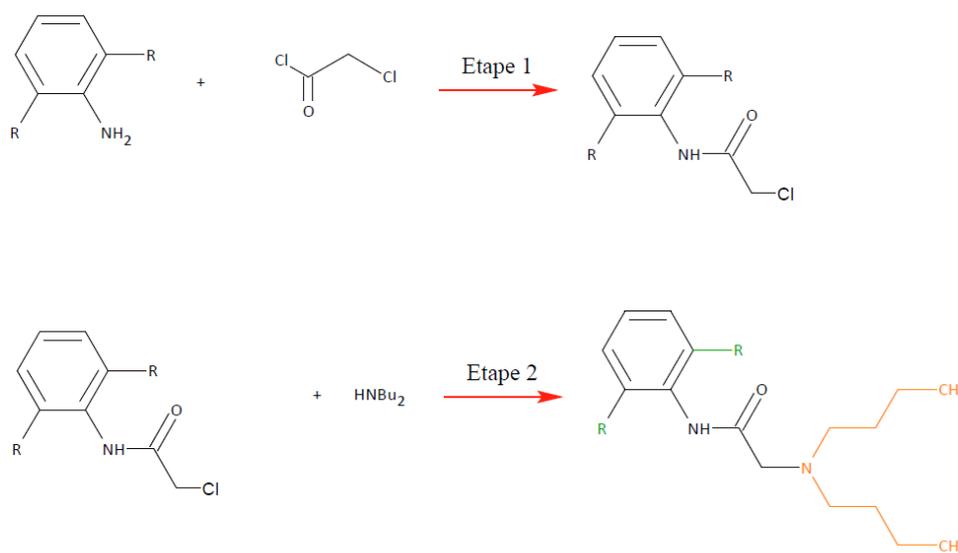


Figure 2-2 : Etapes de synthèse des dérivés de la lidocaïne. Le R représente un groupe méthyle pour le dérivé LD_{bu} ou un groupement isopropyl pour le dérivé LD_{iso}

Dans la première étape, l'aniline désirée (148 mmol, 1,0 équivalent) est introduite dans un ballon tricol de 250 mL. Puis, 50 mL de dichlorométhane et du carbonate de sodium (74 mmol, 0,5 équivalents) sont ajoutés. Le mélange est maintenu dans un bain d'eau-glace et agité à l'aide d'un agitateur mécanique. Ensuite, du chlorure de chloroacétyle (178 mmol, 1,2 équivalents) dilué dans 25 mL de dichlorométhane est additionné au mélange par un goutte-à-goutte. Un solide précipite après 5-10 minutes lorsqu'on utilise la 2,6-diisopropyl aniline et après une heure avec la 2,6-diméthyl aniline. Après 24 heures, 50 mL d'eau sont ajoutés sous agitation à température ambiante. Après 30 minutes, le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite, à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un solide blanc est obtenu, il est ensuite filtré et lavé avec 50-75 mL d'eau froide. Le solide est laissé sous pression réduite (5 mbar) jusqu'à ce que la masse ne varie plus (élimination de l'eau).

La masse du composé intermédiaire N-(2,6-diméthylphényl)chloroacétamide est de 61,33 g. La RMN quantitative du proton (q RMN ^1H) a été réalisée en prenant 16,00 mg de composé final, 10,51 mg de standard interne le 1,4-diméthoxybenzène (1,4-DMB) et 7 mL de solvant, le diméthylsulfoxyde deutéré. Les détails des mesures RMN sont donnés dans la partie suivante (2.2.1). Les résultats de la RMN sont présentés dans les annexes du chapitre 2, dans la figure A2-1. Grâce à cette analyse, nous constatons que 2 molécules d'eau sont présentes, le composé final est dihydraté. La pureté du composé est de 84,4 %. Le rendement final du composé dihydraté est de 105 %.

La masse du N-(2,6-diisopropylphényl)chloroacétamide est de 25,53 mg et le rendement est de 89 %. Les résultats de la RMN sont présentés dans les annexes du chapitre 2, dans la figure A2-2. La pureté du composé est de 99,8 %.

Dans la seconde étape, la 2-chloroacétamide désirée (16,5 mmol, 1,0 équivalent) est mélangée à 20 mL d'éthanol. Ensuite, l'amine désirée (82,5 mmol, 5,0 équivalents) est additionnée, le mélange est ensuite chauffé à 80 °C sous agitation pendant 48 heures. Du carbonate de sodium est également ajouté pour la synthèse du dérivé 2-dibutylamino-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide (LD_{iso}).

1- Le mélange réactionnel est ensuite concentré sous pression réduite (élimination de l'éthanol), puis le résidu obtenu est dissout dans 20 mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3 mol/L. Le mélange est ensuite extrait avec 150 mL d'acétate d'éthyle, un lavage est réalisé à l'aide d'une solution aqueuse de soude à 3 mol/L (élimination de la dibutylamine en excès) puis plusieurs lavages à l'eau sont effectués pour ajuster le pH à 7. La phase organique est alors séchée avec du sulfate de magnésium, puis concentrée sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif (évaporation de l'acétate d'éthyle). Le mélange est distillé à l'aide d'un système de distillation sous vide, un Büchi Glass Oven B-580. Le mélange est d'abord chauffé à 200 °C afin d'éliminer la dibutylamine restante puis à 280-300 °C pour récupérer le dérivé de lidocaïne sous forme d'huile, ce dernier se solidifie à température ambiante.

La masse de composé final de 2-dibutylamino-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide (LD_{bu}) est de 24,79 g. La q RMN ¹H a été réalisée en prenant 20,70 mg de composé final, 14,73 mg de standard interne le 1,4-DMB et 7 mL de solvant, le chloroforme deutéré. Les résultats de la RMN sont présentés dans les annexes (figure A2-3). La pureté du composé est de 97,6 %. Le rendement de la synthèse est de 67 %.

2 - Dans le cas du dérivé LD_{iso}, une recristallisation est nécessaire pour éliminer les restes de dibutylamine. Le solvant de recristallisation est l'isopropyl éther. A l'issue de la recristallisation, le solide est filtré, lavé puis placé sous pression réduite (5 mbar) jusqu'à ce que la masse ne varie plus.

La masse de composé final du dérivé LD_{iso} est de 41,04 g. La q RMN ¹H a été réalisée en prenant 24,69 mg de composé final, 14,37 mg de standard interne le 1,4-DMB et 7 mL de solvant, le diméthylsulfoxyde deutéré. Les résultats de la RMN sont présentés dans les annexes (figure A2-4). La pureté du composé est de 98,8 %. Le rendement de la synthèse est de 60 %.

2.2. Techniques d'analyses

2.2.1. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une des techniques largement utilisée en chimie pour caractériser de composés après synthèse. Cette technique nous a permis de valider les synthèses des dérivés de lidocaïne que j'ai synthétisés. Les spectres de RMN ont été enregistrés en mode transformée de Fourier avec un spectromètre Bruker AVANCE 400 à 298 K. Les travaux de synthèse et les analyses RMN ont été réalisés sous la supervision d'Arnaud Gauthier, directeur de recherche dans l'équipe Chimie Organique et Médicinale (COM) à l'ICCF. Pour la quantification, des séquences de $q^1\text{H}$ RMN (128 scans) selon les références [4], [5] ont été utilisées.

La RMN a été utilisée dans trois projets. Le premier portait sur la synthèse des dérivés de lidocaïne, la RMN a été employée afin de vérifier la pureté des composés synthétisés. Le deuxième s'intéressait à l'étude de la LCST du DES (AO : LD)-H₂O. Le ratio de DES dans la phase organique a été estimé par la RMN. Le dernier consistait à caractériser le solvant DES-NMP_d-H₂O utilisé pour le captage du CO₂. Après sorption du gaz, ce solvant se sépare en deux phases liquides, la composition de chaque phase a également été analysée par RMN.

RMN des synthèses de dérivés de lidocaïne

La même méthode a servi pour les mesures de RMN quantitative des synthèses de dérivés de lidocaïne. Pour chaque synthèse, la pureté a été déterminée à l'aide du standard interne, le 1,4-DMB (comme pour les systèmes précédents). Pour les calculs, les méthoxy (s, 3,70 ppm) et les CH aromatiques (s, 6,87 ppm) du standard interne ont été utilisés.

Pour les composés intermédiaires N-(2,6-diméthylphényl)chloroacétamide et N-(2,6-diisopropylphényl)chloroacétamide, le CH₂ du chloroacétamide (s, 4,28 ppm) a été utilisé pour le calcul.

Pour le composé 2-dibutylamino-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide, le CH₂ de l'acétamide (s, 3,25 ppm) et les CH₃ substitués au cycle aromatique (s, 2,26 ppm) ont été utilisés pour le calcul.

Pour le composé 2-dibutylamino-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide, le CH₂ de l'acétamide (s, 3,16 ppm), les CH des isopropyls (m, 3,01 ppm), les CH₂ des dibutyls (N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) (m, 1,49 ppm), les CH₂ des dibutyls (N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) (m, 1,32 ppm) et les CH₃ des dibutyls (m, 0,91 ppm) ont été utilisés pour les calculs.

RMN du système DES-H₂O et DES-NMP_d-H₂O

La même méthode a servi pour les mesures de RMN du mélange DES-H₂O et DES-NMP_d-H₂O. Afin de quantifier les composés, le 1,4-diméthoxybenzène (1,4-DMB, Aldrich) a été utilisé comme standard interne. Il est recristallisé deux fois dans le cyclohexane, a été utilisé comme standard interne. Sa pureté a été déterminée par la séquence de qRMN avec de l'acide malonique (gold reference Aldrich). Un mélange méthanol-d₄/ D₂O (80/20) a été utilisé comme solvant.

Le méthoxy du standard interne (s, 3,75 ppm), le méthyl aliphatique de la lidocaïne (t, 1,18 ppm) et de l'acide oléique (t, 0,92 ppm) ont été utilisés pour les quantifications des espèces. Pour la phase aqueuse,

du sel de sodium d'acide 3-(triméthylsilyl)-propanesulfonique (98%, Aldrich) a été utilisé comme standard dans un mélange 80/20 méthanol- d_4/D_2O correspondant au solvant. Les calculs de pureté ont été réalisés avec le triméthylsilyl (0,0 ppm, standard), le méthyl de la NMP $_d$ (s, 2,63 ppm) et le méthyl de l'acide oléique (1,15 ppm).

2.2.2. Karl Fischer

Nous avons utilisé la titration Karl Fischer pour déterminer la teneur en eau présente dans des échantillons. Nous avons choisi cette technique car elle est très rapide et qu'elle ne nécessite pas de conditionnement du produit à analyser. Les analyses ont été réalisées par un titreur Karl Fischer DL32 (Mettler Toledo). Nous avons travaillé avec des échantillons d'environ 20 mg. La méthode utilisée permet par exemple de doser des quantités d'eau d'une vingtaine de microgrammes (soit des teneurs en eau d'environ 0,1 %). Nous avons étudié la quantité d'eau présente dans la phase organique des mélanges DES- H_2O après séparation de phases. Les phases organiques des mélanges DES-eau ont été analysées à trois compositions différentes : 25, 50 et 75 masse% de DES. La titration d'un même échantillon est réalisée au minimum deux fois afin de vérifier la quantité d'eau dans le système.

2.2.3. Mesures des densités et viscosités

Densités et viscosités des DES

Après avoir finalisé les diagrammes de phases des trois DES, nous avons déterminé leurs densités et viscosités à leurs compositions eutectiques. Nous avons utilisé un Stabinger SVM 3000 (Anton Paar). La densité est mesurée à l'aide d'un tube en U oscillant, la fréquence résultante de l'oscillation permet de calculer la masse volumique du liquide [6].

Le principe de mesure de viscosité dynamique par un viscosimètre de type Stabinger est la mesure d'une rotation (figure 2-3). A l'intérieur de l'appareil, se trouve un tube qui tourne à une vitesse constante. A l'intérieur de ce tube se trouve un rotor de mesure contenant un aimant. Lors de la mesure, le rotor atteint une vitesse stable, cette dernière permet de calculer la viscosité dynamique de l'échantillon [7]. Plus l'échantillon est visqueux, plus la vitesse de rotation du rotor est proche de celle du tube extérieur. La viscosité est automatiquement calculée par l'appareil. L'appareil a une précision de $0,0005 \text{ g/cm}^3$ sur les densités et de 0,35 % sur les viscosités.

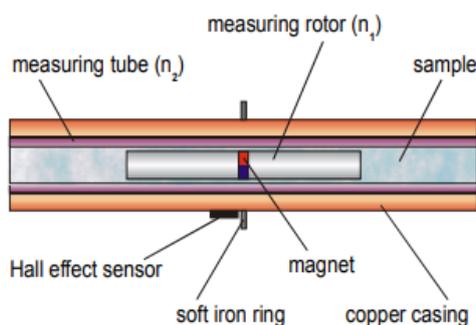


Figure 2-3 : Principe de la mesure de la viscosité par le Stabinger [7], [8].

Densités et viscosités du système DES-NMP_d-H₂O

Dans le cadre du projet sur le captage du CO₂, nous avons déterminé la densité et viscosité du système DES-NMP_d-H₂O avant et après sorption du CO₂ pour étudier l'impact du gaz sur ce paramètre. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un Lovis 2000ME et DMA 5000M de Anton Paar. Comme pour le Stabinger, la densité est mesurée électroniquement à l'aide d'un tube en U oscillant. Le dispositif permettant de mesurer la viscosité est un système à chute de bille. La vitesse de chute de la bille dans un tube contenant le liquide à analyser est mesurée, cette vitesse est inversement proportionnelle à la viscosité [9]. La viscosité est automatiquement calculée par l'appareil. L'appareil a une précision de 0,01 % sur les densités et de 0,5 % sur les viscosités.

2.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible pour l'extraction de colorants

La spectrophotométrie d'absorbance Ultra-Violet-Visible (UV-Vis) a permis de quantifier l'efficacité d'extractions de colorants en phase aqueuse par différents solvants (DES et acide oléique). Nous avons choisi cette technique pour sa grande sensibilité à la présence de faibles concentrations de colorant dans l'eau, sa facilité de préparation d'échantillon et sa rapidité de mesure. Cette méthode est idéale pour l'analyse de colorants aux structures aromatiques et conjuguées. Une solution aqueuse dite « mère » contenant 100 ppm de colorant a été préparée pour chaque colorant.

Afin d'optimiser les extractions, j'ai développé un protocole expérimental. Les modes opératoires sont présentés plus loin dans ce chapitre, dans la partie 2.3 Méthodes. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Jasco V-650 avec des cuvettes ayant une longueur de trajet optique de 1 cm. Les cuvettes utilisées sont en quartz (Hellma analytics, type QS). L'analyse de chaque échantillon a été réalisée dans la gamme spectrale comprise entre 900 et 200 nm à 25 °C (à l'aide d'un contrôleur de température Jasco ETCS 762), à une vitesse de 1000 nm/min. Un mélange eau-éthanol (50 : 50 masse%) correspondant à la référence a d'abord été mesuré, puis chaque échantillon a ensuite été analysé.

2.2.5. Mesures des pH

Les mesures ont été effectuées avec une microélectrode combinée (électrode de pH InLab Micro) et du pHmètre MP 120 de Mettler-Toledo. L'appareil était calibré avec des solutions tampons à pH 4 et 7 ou pH 7 et 10 en fonction de l'échantillon analysé. La précision de la mesure du pH est de 0,1. Les échantillons étaient agités lors des mesures et la température a été déterminée à l'aide d'une sonde de température placée dans le laboratoire. Le pH a été mesuré dans le cadre de deux projets.

pH pour l'étude de la LCST du mélange DES-H₂O

Le premier projet consistait à étudier l'impact du pH sur la LCST du mélange DES (AO : LD) (1 : 1)-H₂O. Pour chaque pH, un mélange de 1 g a été préparé à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique ou de soude. Les mesures ont été réalisées à 18 °C (température ambiante du laboratoire). Les détails des préparations et les pH mesurés sont présentés dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Concentrations initiales en acide chlorhydrique ou en soude utilisées pour préparer les mélanges DES-HCl ou DES-NaOH à 50-50 masse%. La concentration de DES dans les systèmes est d'environ 0,97 mmol_{DES}/g_{mélange}. Le pH a été mesuré à 18 °C.

Entrées (n°)	pH (+/- 0,1)	C _{HCl} (mol/L)	C _{NaOH} (mol/L)
1	5,8	1,0	-
2	6,8	0,2	-
3	7,0	0,1	-
4	7,2	-	-
5	7,5	-	0,1
6	7,6	-	0,2
7	7,8	-	0,3
8	8,0	-	0,5
9	8,3	-	1

pH des solutions mères pour les extractions de colorants

Le dernier projet consistait à extraire des colorants contenus dans l'eau par plusieurs solvants. Le pH des solutions mères contenant 100 ppm de colorant a été mesuré à 22 °C (température ambiante du laboratoire), les résultats sont présentés dans le chapitre 6.

2.2.6. UHPLC/MS

Des analyses par UHPLC/MS (Ultra High Performance Liquid Chromatography / mass spectrometry) ont été réalisées et exploitées par le service spectroscopie de masse de l'ICCF. La technique d'UHPLC/MS a permis d'analyser les mélanges de DES-eau après séparation de phases. L'objectif était de connaître l'efficacité de la séparation, notamment en quantifiant les concentrations des molécules de DES présentes dans la phase aqueuse après séparation.

Les phases aqueuses de trois compositions du mélange DES (AO : LD) (1 : 1)-eau ont été étudiées : 25, 50 et 75 masse% de DES dans le chapitre 4.

Nous avons également testé sept solvants pour l'extraction de colorants présents en milieu aqueux dans le chapitre 6.

Pour les deux projets, le même protocole a été mis en place. Un système Ultimate 3000 RSLC (de ThermoScientific) a été utilisé pour les analyses UHPLC. La colonne choisie pour la séparation est une Luna Polar C18; 100 x 2,1 mm; 1,7 µm (de Phenomenex). La phase mobile était un mélange eau (A) : acétonitrile (B), chacun avec 0,1 % d'acide formique. Le gradient appliqué était le suivant : 0-7,5 minutes avec 5 % de B, 7,5-9 minutes avec 99 % de B et 9-11 minutes avec 5 % de B. Le débit était maintenu durant toute l'analyse à 0,45 mL/min. Le volume d'injection était de 5 µL et la température d'injection de 30 °C. Le système d'UHPLC était couplé avec un spectromètre de masse Orbitrap Q-Exactive (de ThermoScientific) comportant une source d'ionisation par électrospray (ESI, de l'anglais *electrospray ionization*).

Les modes ESI et les rapports m/z utilisés sont présentés dans le tableau 2-3. Les échantillons ont été dilués de 10 à 10 000 fois dans l'eau en fonction de l'échantillon et de la molécule analysée. La gamme de calibration était entre 1 et 1 000 mg/L pour tous les composés.

Tableau 2-3 : Mode ESI et rapport m/z utilisé pour l'analyse des composés par HPLC/MS.

Composés	ESI	Rapport m/z
LD	positive-ion	235
LDbu	positive-ion	291
LDiso	positive-ion	347
N-méthylpipéridine	positive-ion	100
Acide oléique	négative-ion	281

2.3. Méthodes

2.3.1. Sorption du CO₂ dans des solutions aqueuses de DES-amine

Lors de ma thèse, j'ai travaillé avec des solutions aqueuses de mélange de DES (AO : LD) et d'une amine, possédant une LCST, pour le captage du CO₂. Au cours de ce projet, j'ai développé la procédure de sorption du CO₂ dans ces solvants.

Les résultats de ce projet de recherche sont présentés dans le chapitre 5. J'ai divisé ce chapitre en trois parties. La première porte sur la recherche de la nouvelle amine dans le mélange DES-amine. La deuxième se concentre sur l'étude de la température critique en fonction du ratio de DES, de la concentration DES-amine et de la quantité de CO₂. Enfin, dans la dernière partie, le solvant sélectionné a été caractérisé pour vérifier son potentiel pour l'application de captage au niveau industriel.

Dans ces trois parties, j'ai mis en place plusieurs protocoles expérimentaux pour réaliser des sorptions contrôlées du CO₂. La mise en place du système est similaire pour toutes les sorptions. Le solvant DES-amine-eau a été introduit dans un vial ou un ballon (en fonction de la quantité de mélange). Le solvant a été agité et maintenu à 40 °C durant toutes les expériences. Le CO₂ a été ajouté à l'aide d'une pompe seringue Teledyne Isco 260D qui a permis de travailler à débit constant ou à pression constante grâce à un contrôleur. Dans le cadre de ce projet, le CO₂ était ajouté à pression constante de 2 bar. Une aiguille permettant d'ajouter le gaz a été insérée dans le flacon à travers un septum et a été positionnée de façon à ne pas toucher le liquide. Nous avons calculé la quantité de CO₂ absorbé par double pesée. Pour connaître la masse précise de CO₂ absorbé il est important de minimiser les incertitudes sur la masse de l'échantillon. Par conséquent, il est nécessaire d'éviter le contact entre l'aiguille et la phase liquide qui peut induire une perte de solvant. Après la fin de l'étape de sorption, le flacon est ouvert pour remplacer le CO₂ par de l'air à pression atmosphérique. Des photographies du montage que j'ai réalisé sont présentées dans la figure 2-4.

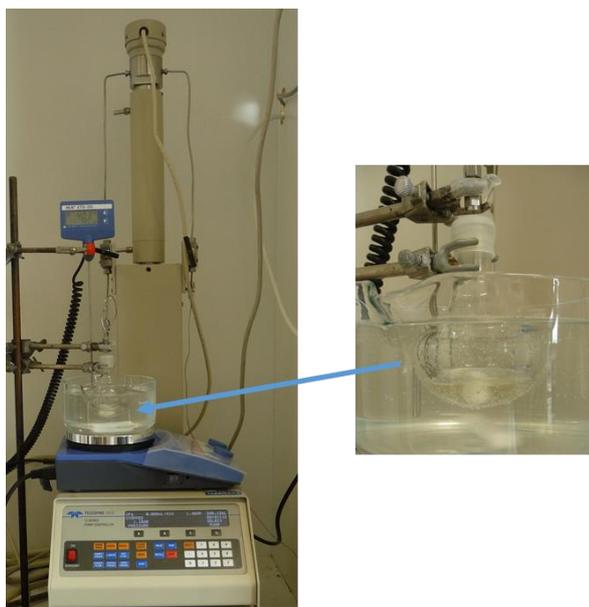


Figure 2-4 : Photographies du montage utilisé pour le captage du CO₂. Une image du système complet : pompe seringue Teledyne Isco, échantillon et bain thermostaté à 40 °C est présentée à gauche. Une image de l'échantillon lors de la sorption est exposée à droite.

Afin de calculer la quantité de CO₂ présente dans le mélange, nous avons déterminé le taux de charge α , couramment utilisé dans les procédés de captage du CO₂ [10]. Le taux de charge est déterminé en faisant le rapport entre le nombre de mole de CO₂ et le nombre de mole d'amine (avec laquelle le CO₂ réagit). Nous savons que le système DES (AO : LD)-H₂O capte très peu de CO₂ (3 mg/g pour le DES (1 : 1)-H₂O 30-70 masse%), ainsi le CO₂ réagit très peu avec la lidocaïne du DES. Dans le cadre de cette thèse, seule la quantité de l'amine ajoutée au système DES-H₂O est prise en compte et la quantité de lidocaïne (dans le DES) n'est pas utilisée dans le calcul. Ainsi, α est calculé de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{amine}} \quad (2.1)$$

Le taux de charge a une incertitude de 0,2 % (pesées du CO₂ lors de la sorption et de la NMP_d lors de la préparation du solvant). Cependant, il est important de tenir compte des répétabilités dans nos analyses (par exemple pour les mesures des températures critiques au microscope et au Julabo, présentées plus tard dans ce chapitre). En effet, il apparait que d'autres paramètres peuvent perturber la mesure. La plus grande erreur dans les expériences semble provenir d'un potentiel dégazage lors du prélèvement de l'échantillon après l'avoir chargé en CO₂. Le transfert de solvant chargé en CO₂ se fait à l'aide d'une seringue et la force exercée pour aspirer le liquide dans la seringue peut facilement induire un dégazage d'une partie du CO₂. Cette étape doit donc être réalisée avec le plus grand soin.

Dans le cadre de la recherche d'amine, j'ai testé de nombreux solvants. Ainsi, les sorptions de CO₂ ont été réalisées sur de faibles quantités de solvant. Le CO₂ était ajouté dans un flacon de 1,5 mL contenant 0,5 mL de solvant. De plus, je ne cherchais pas à atteindre un taux de charge précis, c'est pourquoi j'ai ajouté des quantités différentes de gaz dans le solvant en fonction de l'amine choisie. Pour atteindre un taux de charge maximal (> 0,7), le CO₂ était mis en contact avec le solvant pendant plus d'une heure. A l'inverse, pour réaliser des taux de charges plus faibles (< 0,50), le CO₂ a été ajouté pendant quelques secondes seulement.

Une fois l'amine sélectionnée, nous avons poursuivi le projet par la détermination de la température critique du solvant lorsque les concentrations dans le système étaient modifiées, mais également par la caractérisation du solvant (viscosité, composition des phases, cinétique de séparation, etc..). Dans ces deux parties, il était nécessaire de produire plus de solvant pour la sorption, pour les différentes analyses. De ce fait, 5 g de solvant étaient introduits dans un ballon de 25 mL pour les sorptions. De plus, nous cherchions à comparer différents solvants à un taux de charge précis (par exemple 0,40). Ainsi, un surplus de CO₂ était sorbé au mélange, le taux de charge était ensuite ajusté en ajoutant la masse nécessaire du même mélange sans CO₂ (α étant égal à la quantité de CO₂ divisée par la quantité de NMP_d dans le mélange, il suffit d'ajouter du mélange DES-NMP_d-H₂O pour diminuer le taux de charge).

2.3.2. Extractions de colorants présents dans l'eau par des DES

Au cours de ma thèse, j'ai testé une seconde application des DES qui consistait à purifier de l'eau contaminée par des colorants. Comme je l'ai introduit dans la technique de l'UV-visible, cinq colorants présents ont été extraits par les sept solvants hydrophobes suivants :

- a) Le DES (AO : LD) au ratio molaire (1 : 1) avec une pureté d'acide de 99 %.
- b) Le DES (AO : LD) au ratio molaire (1 : 1) avec une pureté d'acide de 85 %.
- c) L'acide oléique avec une pureté de 99 %.
- d) L'acide oléique avec une pureté de 85 %.
- e) Le DES (AO : LD_{bu}) au ratio molaire (2 : 1).
- f) Le (AO : LD_{iso}) au ratio molaire (2 : 1).
- g) Le DES (AO : LD) (1 : 1)-NMP_d.

Les cinq colorants testés sont ; la rhodamine B, le bleu de méthylène, l'orange de méthyle, le sel de sodium bleu de thymol et la fuchsine ont été utilisés pour les extractions. 7 solvants ont été testés pour l'extraction de 5 colorants, et ses expériences ont été réalisé en duplicate, soit au total 70 expériences d'extractions.

Dans le but de déterminer le taux d'extraction (TE), nous avons analysé les solutions mères et les phases aqueuses après extraction par spectrophotométrie UV-Visible. Pour être dans la gamme de linéarité du spectromètre, nous avons dilué 100 fois les solutions mères. Les phases aqueuses après extraction ont été diluées au minimum 4 fois à l'aide d'un mélange eau-éthanol afin d'avoir la quantité de solution nécessaire à la mesure (3 ml). L'éthanol permet également d'éliminer les possibles micelles dues à la présence de DES dans la phase aqueuse.

L'absorbance du colorant a été mesurée en faisant la soustraction de l'absorbance maximale à l'absorbance de la ligne de base, un exemple de détermination est présenté dans la figure 2-5.

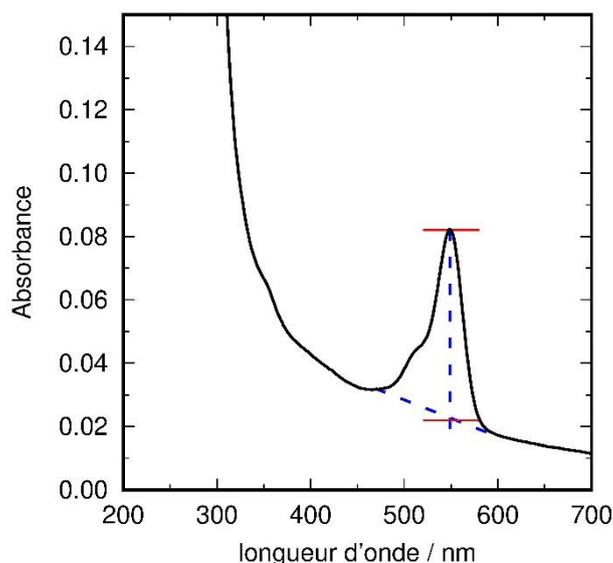


Figure 2-5 : Spectre UV de la phase aqueuse après extraction de la rhodamine B par le DES 1 (avec AO à 85 %), après dilution (4x) par un mélange eau-éthanol. L'absorbance reliée au colorant est déterminée en faisant la soustraction de l'absorbance à la ligne de base (ici l'intersection entre les deux droites bleues vers 0,02) à l'absorbance maximale (ici vers 0,08).

Grâce à l'absorbance mesurée pour les solutions avant et après extraction, nous avons pu déterminer le taux d'extraction en suivant l'équation 2.2.

$$TE (\%) = \frac{A_{\text{avant}} - A_{\text{Après extraction}}}{A_{\text{avant}}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Chaque extraction est réalisée au moins deux fois pour vérifier la répétabilité de l'expérience. L'écart type (noté TE) a été calculé pour chaque extraction répétée en suivant l'équation 2.3. Dans cette équation, \bar{x} correspond à la moyenne des échantillons et n au nombre d'échantillons mesurés. Les écarts types de chaque taux d'extraction sont donnés dans les annexes du chapitre 6.

$$ET = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (2.3)$$

Extractions par un DES possédant une LCST

Au cours de ce projet, j'ai développé le protocole des extractions. Dans un premier temps, j'ai étudié les DES (AO : LD) (a et b) et l'acide oléique seul (c et d). L'objectif était d'utiliser la LCST du système DES-H₂O. En effet, à 20 °C le mélange est homogène tandis qu'à 40 °C deux phases liquides distinctes sont obtenues. Les extractions ont été réalisées dans un vial de 4 mL dans lequel était introduit environ 1,75 g d'eau (contenant 100 ppm d'un colorant) et 1,75 g de solvant (DES ou AO). J'ai choisi d'agiter le mélange à 20 °C pendant 5 minutes, puisque l'équilibre d'un système homogène est atteint très rapidement. Ensuite, j'ai introduit le vial dans un bain d'eau préchauffé à 40 °C, et laissé le système en isotherme 15 minutes sans agitation. A l'issue de cette isotherme, les deux phases étaient séparées et pouvaient rapidement être prélevées (environ 0,5 mL) par une seringue.

Extractions par un DES hydrophobe à base d'un des dérivés de lidocaïne

Par la suite, j'ai remplacé la lidocaïne du DES par l'un de ses dérivés de lidocaïnes LD_{bu} et LD_{iso}. Je voulais pouvoir comparer les extractions avec les DES (e et f) aux DES (a et b). Ainsi, j'ai conservé la même procédure d'extraction (quantité DES/eau, durée agitation et isotherme de 15 minutes à 40 °C). Seul les ratios molaires de DES ont été modifiés à (2 : 1), car le DES (AO : LD_{iso}) est solide à 20 °C au ratio (1 : 1).

Extractions par un DES possédant une séparation de phases induite par l'ajout de CO₂

Enfin, le dernier solvant testé est celui composé de DES (AO : LD) (1 : 1) et de N-méthylpipéridine (NMP_d). Ce système a été étudié dans le projet sur le captage du CO₂ et nous avons souhaité évaluer sa capacité à extraire les colorants de l'eau. Ce système, DES-NMP_d-H₂O (15-15-70 masse%), est homogène liquide. Dès lors que du CO₂ est ajouté, à un taux de charge de 0,40, le système devient biphasique liquide-liquide à température ambiante. Dans ce cas-ci le stimulus qui induit la séparation de phases est le CO₂. Ainsi, j'ai également introduit 3,5 mL de mélange dans un vial de 4 mL. Le mélange était agité 5 minutes à 25 °C. Puis 1 bar de CO₂ a été ajouté, à l'aide d'un ballon de baudruche fixé sur une seringue, elle-même piquée dans le septum d'un vial maintenu à 25 °C. La seringue contenant le gaz était plongée à l'aide d'une aiguille dans le mélange tandis qu'une seconde aiguille (non plongée dans le mélange) permettait de faire fluer lentement le CO₂. La sorption du CO₂ s'est déroulée sans agitation mécanique à cause de la présence de la seringue dans le solvant. Néanmoins, le bullage du CO₂ nous a semblé suffisant pour obtenir un système relativement homogène. Contrairement au projet sur le CO₂, nous ne cherchions pas à connaître le taux de charge, ainsi peser le vial avant/après sorption n'était pas nécessaire. Le gaz a été sorbé jusqu'à ce que le mélange présente une séparation de phase distincte (après environ 20-25 minutes). La phase aqueuse est ensuite prélevée (environ 0,5 ml) à l'aide d'une seringue pour être ensuite analysée par spectroscopie UV-visible, comme toutes les autres phases aqueuses après extraction des colorants.

2.4. Développement de protocoles expérimentaux

2.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC de l'anglais *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique très couramment utilisée pour la construction de diagrammes de phases solide-liquide. Cette méthode est basée sur la mesure de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence, lorsqu'ils sont soumis à un balayage de température.

L'appareil de DSC comporte un four qui permet le contrôle de la température. Un gaz vecteur inerte balaye l'intérieur du four. Dans le cadre de nos travaux, le gaz vecteur était l'azote (pureté 99,2 %), il permet de limiter la présence d'eau ou d'autres volatils produits lors de la chauffe pouvant interférer dans les mesures, ce gaz permet également de maintenir l'homogénéité de la température à l'intérieur du four. Deux creusets de mesure en aluminium sont nécessaires pour les analyses. Le premier creuset correspond à la référence, dans nos travaux ce creuset était vide. Le second creuset contenait 5 à 10 mg d'échantillon à analyser. Les masses des échantillons analysés ont été mesurées avec une balance de précision (précision +/- 0,05 mg) afin de pouvoir déterminer les enthalpies de fusion permettant la construction de la courbe idéale selon l'équation de Schroeder-Van-Laar. Un thermocouple est présent sous chaque creuset de mesure, il s'agit d'un dispositif permettant l'enregistrement de la température de chaque cellule en fonction du temps [11]. La figure 2-6 illustre la construction d'un calorimètre permettant de faire des mesures de DSC [12]. L'appareil convertit directement les températures mesurées pour la référence et l'échantillon en flux de chaleur. Un thermogramme représentant la différence entre les deux flux de chaleur en fonction de la température et/ou du temps est alors obtenu. L'appareil est préalablement calibré en température et en énergie en utilisant l'indium et le plomb.

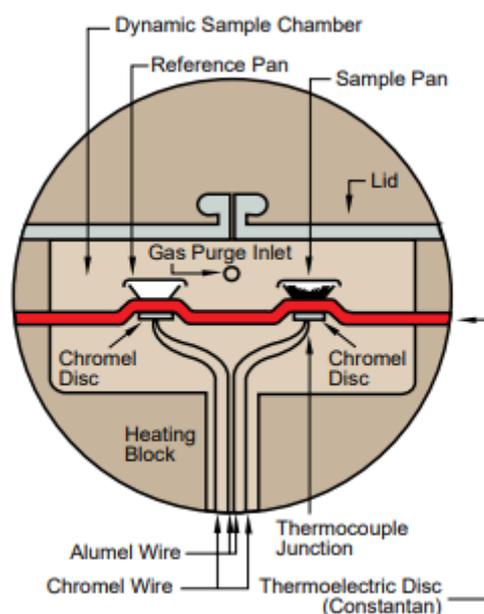


Figure 2-6 : Principe des mesures en calorimétrie différentielle à balayage [11].

Dans le cadre de notre étude portant sur la construction des diagrammes de phases solide-liquide des DES, nous avons employé deux DSC. Lors des analyses des DES préparés par la méthode traditionnelle, nous avons utilisé le mDSC 2920 de TA instruments équipé d'un groupe de refroidissement permettant de travailler

sur des plages de température allant de -55 à 400 °C. Par la suite, lorsque nous avons analysé les DES produits par les méthodes de cryobroyage et d'isotherme longue, le groupe permettant de refroidir le mDSC 2920 de TA instruments ne fonctionnait plus. Aussi, nous avons dû utiliser un nouvel appareil le DSC131 evo provenant de Setaram équipé d'un groupe de refroidissement permettant de travailler sur des plages de température allant de -40 à 400 °C.

Lors de mes expériences, les creusets de mesure ont été insérés dans le four préalablement refroidi à -55 ou -40 °C, ainsi nous devons maintenir l'enceinte froide lors de l'insertion et éviter la formation de glace à l'intérieur du four. Le gaz vecteur nous a permis de maintenir une atmosphère relativement sèche, mais nous utilisons également les vapeurs de l'azote liquide au-dessus du four pour limiter au maximum la présence d'eau. De plus, l'insertion du creuset de mesure dans le four devait être très rapide (typiquement en 30 secondes) pour limiter l'augmentation de la température dans le creuset (les creusets ayant déjà été refroidis avec de l'azote liquide, description complète ci-après).

Notre étude des diagrammes de phases solide-liquide nous a permis d'identifier plusieurs types de transitions : solide-liquide (fusion), polymorphiques (changement de structure cristalline à une température fixe) et solidus (eutectiques). La transition solidus (eutectique) représente le passage d'une phase solide vers une phase entièrement ou partiellement liquide selon la composition (le solidus est représenté par la droite rouge sur la figure 2-7). Toutes ces transitions sont endothermiques. Elles sont également répétibles et ont toujours lieu à la même température, contrairement à la cristallisation qui dépend de la vitesse d'apparition de nucléus [13], [14].

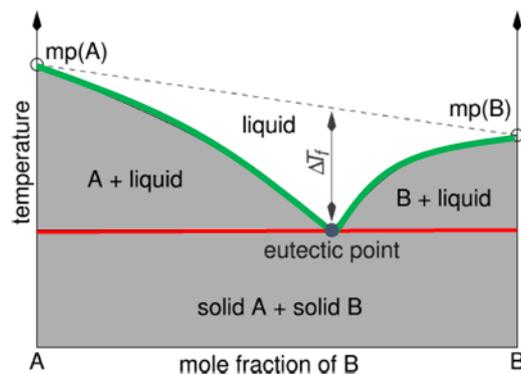


Figure 2-7 : Diagramme de phases solide-liquide théorique d'un solvant eutectique profond. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [15].

Les températures de fusion, de polymorphes et eutectiques ont été obtenues par l'analyse des thermogrammes mesurés via DSC. Pour illustrer la méthode que j'ai utilisée, plusieurs exemples représentatifs des analyses sont donnés dans la figure 2-8. Le thermogramme de gauche (A) correspond à la fusion de l'acide oléique, les thermogrammes de droite (B) correspondent à la fusion du mélange chlorure de choline (ChCl) : urée à la composition (60 : 40) mesuré par Meng et ses collaborateurs [16] à 3 vitesses de chauffes différentes. Sur les thermogrammes (B), nous pouvons observer un signal exothermique qui correspond à la cristallisation du système et deux signaux endothermiques correspondant au solidus (rouge) et au liquidus (bleu). A une vitesse de 1 °C/min, le signal de la cristallisation apparaît à plus haute température lors de la chauffe, et il devient alors difficile de séparer les signaux de cristallisation et du solidus et donc de déterminer correctement la température de solidus. Diminuer la vitesse de chauffe permet de mieux séparer les signaux de cristallisation et de solidus comme le montre les thermogrammes à $0,25$ °C/min et $0,1$ °C/min. Cependant, à une vitesse de

chauffe plus lente, le rapport signal sur bruit augmente fortement. Il est alors nécessaire de sélectionner une vitesse qui permet de séparer les signaux sans perdre trop d'intensité.

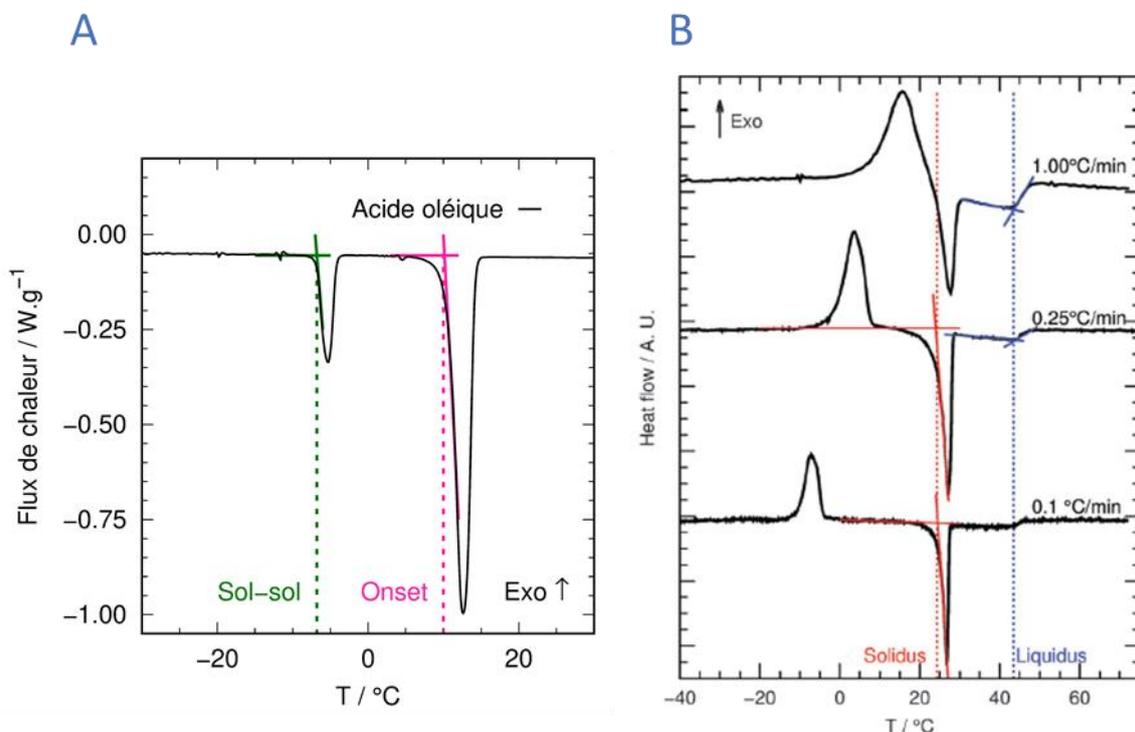


Figure 2-8 : Présentation des déterminations des températures sur les thermogrammes obtenus par DSC. La figure de gauche (A) présente le thermogramme de l'acide oléique pur. La méthode de détermination de la transition solide-solide est indiquée en vert et celle de la fusion du pur (onset) est en rose. La figure de droite (B) présente les thermogrammes du mélange de (ChCl :urée) (60 : 40) mesurés à trois vitesses de balayage. La méthode de détermination du liquidus est identifiée en bleu et celle du solidus en rouge. Image (B) reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [16].

La température de fusion d'un composé pur et d'un mélange n'est pas déterminée de la même manière. En effet, pour les composés purs (OA, LD, LD_{bu} et LD_{iso}) la température de fusion est déterminée au début du signal de fusion, comme le montre le thermogramme A de la figure 2-8, cette température est également appelée onset. Tandis que la température de fusion d'un mélange est déterminée au sommet du signal de fusion comme le montre les thermogrammes B de la figure 2-8, cette température est appelée liquidus.

Pour les compositions des mélanges autres que la composition eutectique, la fusion se déroule continuellement entre les températures de solidus et liquidus. Sur le thermogramme, des signaux énergétiques sont donc observés pendant toute la gamme de température entre solidus et liquidus. Il n'est donc pas possible dans ce cas d'observer le début du signal thermique du liquidus puisqu'il est précédé par d'autres signaux correspondants à la fusion continue lors de la chauffe. C'est pourquoi dans le cas du liquidus nous utilisons une autre méthode pour identifier cette température (en bleu sur le thermogramme B de la figure 2-8). Les températures des transitions de type solide-solide et solidus sont déterminées de façon classique avec la température onset (thermogramme A : rose pour onset et vert pour solide-solide et thermogrammes B : rouge pour solidus de la figure 2-8).

Les températures ont toutes été déterminées grâce aux logiciels d'exploitations des thermogrammes : TA Universal Analysis 2000 pour la DSC de TA instruments et Data Processing développé par AKTS pour la DSC de Setaram.

DSC pour la construction des diagrammes de phases solide-liquide

Nous avons utilisé la DSC pour la construction des diagrammes de phases solide-liquide des trois DES : (AO : LD), (AO : LD_{bu}) et (AO : LD_{iso}). Au cours de ce projet, trois méthodes de préparation des DES ont été employées : traditionnelle, cryobroyage et isotherme longue. Par conséquent, la préparation du creuset de DSC et le programme de température ont été adaptés en fonction de la méthode de préparation utilisée. La composition des échantillons a une incertitude de moins de 0,5 masse% et l'incertitude de la masse des échantillons dans le creuset de mesure de +/- 0,05 mg. L'incertitude des mesures des enthalpies de fusion pour les produits purs est d'environ 3 %.

- DSC pour les DES préparés par la méthode traditionnelle

Le protocole expérimental mis en place pour analyser ces systèmes a été adapté de celui utilisé par Bica et ses collaborateurs [17]. Dans le cas du DES (AO : LD), Bica et ses collaborateurs ont refroidi l'échantillon à -110 °C pendant 5 minutes et l'ont chauffé à une vitesse de 5 °C/min. Dans notre étude, j'ai modifié le protocole afin d'améliorer la cristallisation des échantillons. Ainsi, nous avons préparé la capsule en aluminium en déposant une quantité d'échantillon connue précisément, comprise entre 5 et 10 mg d'échantillon liquide. Puis la capsule était trempée dans l'azote liquide (-196 °C) pendant 10 minutes. La trempe dans l'azote liquide peut initier la nucléation dans les mélanges. Par exemple, nous avons observé au microscope optique que le DES (AO : LD) possède une transition vitreuse vers -80 °C. En refroidissant l'échantillon largement en-dessous de cette température il est possible de créer des fractures/défauts dans l'échantillon qui peuvent permettre la nucléation et donc la cristallisation du DES. La capsule est ensuite placée dans la DSC préalablement refroidie à -55 °C. L'évolution de la température de l'échantillon lors de la mesure pour l'analyse en DSC est présentée dans la figure 2-9.

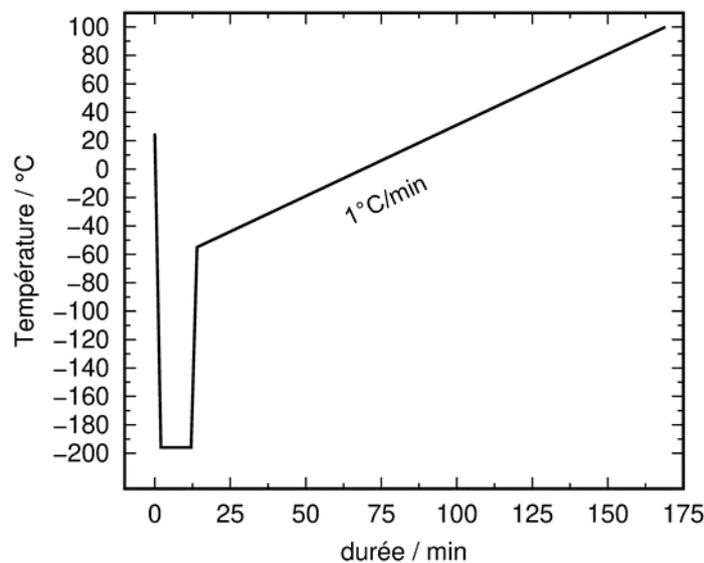


Figure 2-9 : Programme de température utilisé en DSC pour l'étude des DES préparés avec la méthode traditionnelle. La mesure en DSC commence à -55 °C.

- DSC pour les DES préparés par la méthode de cryobroyage

Pour la méthode de préparation par cryobroyage, l'échantillon a été introduit sous forme solide (cristaux y compris pour acide oléique, conservé dans un réfrigérateur à 4 °C et maintenu à froid lors du prélèvement grâce à l'azote liquide) dans le creuset préalablement refroidi dans l'azote liquide. Afin d'éviter une fusion partielle de l'échantillon, le creuset était maintenu au-dessus de l'azote liquide, puis rapidement déposé à l'intérieur de l'appareil refroidi à -40 °C. Le système était ensuite chauffé à 1 °C/min jusqu'à 100 °C.

- DSC pour les DES préparés par la méthode d'isotherme longue

A l'issue de l'isotherme longue, les échantillons étaient solides et très compacts, il était très difficile de prélever quelques cristaux pour les analyser. J'ai dû développer une méthode pour prélever rapidement les cristaux. Ainsi, j'ai utilisé une perceuse twist-a-saw (Renovator) pour faciliter le prélèvement. La mèche de la perceuse, d'environ 2 mm de diamètre, était plongée dans l'azote liquide entre 2 et 5 minutes avant utilisation afin de ne pas atteindre la fusion de l'échantillon lors de son utilisation. La mèche est introduite jusqu'au centre de l'échantillon (afin d'avoir les cristaux les plus homogènes possibles), à une vitesse de 10 000 tours/min. Ensuite, des cristaux ont été prélevés puis introduits dans le creuset, préalablement refroidi dans l'azote liquide (le creuset était également maintenu au-dessus de l'azote liquide lors de l'introduction des cristaux). Puis, le creuset était introduit très rapidement (moins de 30 secondes) dans l'appareil à -40 °C. L'échantillon était ensuite chauffé jusqu'à 100 °C avec une vitesse de balayage de 1 °C/min.

2.4.2. Microscopie optique

La microscopie optique est une méthode d'analyse visuelle. Je l'ai utilisée avec une cellule thermostatuée qui permet de faire des rampes de température comme en DSC. Ce système m'a permis par exemple, d'observer des transitions solide-solide, solide-liquide ainsi que liquide-liquide. Elle est complémentaire de la DSC car elle m'a permis de valider visuellement des transitions obtenues sur les thermogrammes lorsque les analyses de ces derniers sont incertaines.

Le microscope optique utilisé est un Leica DM2500M équipé d'une enceinte thermostatuée, Linkam LTS420, permettant de réguler la température du système entre -140 °C et 420 °C. La figure 2-10 présente des images du microscope optique et de l'enceinte thermostatuée. Les observations des échantillons ont été réalisées par transmission. Le microscope est équipé de deux lames polarisantes permettant des mesures sous lumière polarisée. Ces lames sont placées avant et après l'échantillon sur le trajet optique. Lorsqu'elles sont croisées (à 90 °, placées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre) la lumière est absorbée par les lames quelles que soient leurs orientations [18]. Néanmoins, la présence de solides cristallins ou de cristaux liquides entre les deux lames peut modifier l'orientation de la lumière et ainsi une faible partie de la lumière peut passer les deux lames de polarisation. La présence de solide cristallin ou de cristaux liquides est alors mise en évidence. Les mesures ont été réalisées avec l'objectif x 5, des images sont prises à l'aide d'une caméra QImaging MicroPublisher 3.3 RTV (Real-Time Viewing) et enregistrées automatiquement à l'aide du logiciel Linksys32.



Figure 2-10 : Photographies du microscope optique, avec un zoom de la platine chauffante à droite. Sur la photographie de gauche, on peut observer (de gauche à droite) les contrôleurs de la platine Linkam (en blanc), le Dewar pouvant contenir de l'azote liquide qui permet de refroidir la platine thermo-régulée et le microscope équipé de platine thermo-régulée et de la caméra (en haut).

Etude des diagrammes de phases solide-liquide par microscopie optique

Cette technique était essentielle dans notre projet portant sur la construction des diagrammes de phases solide-liquide des trois DES. Les mesures sous lumière polarisée nous ont permis de visualiser les solidus, les transitions polymorphiques (observées par changement de couleur) ainsi que les fusions. Afin de suivre les expériences au microscope, des photographies ont été prises toutes les 30 secondes sous lumière polarisée. Des exemples d'images obtenues au microscope optique de transitions polymorphiques, de solidus sont présentés dans le chapitre 3. Ainsi, les résultats obtenus en DSC ont été confirmés à l'aide de la microscopie optique. La microscopie a été utilisée pour deux méthodes de préparation des DES : la méthode traditionnelle et l'isotherme longue. Plusieurs échantillons représentatifs des systèmes étudiés ont été analysés plusieurs fois afin de vérifier la répétabilité de cette approche qui est de ± 1 °C.

- Microscopie pour les DES préparés par la méthode traditionnelle

Deux à trois gouttes de mélange (soit environ 25 mg - environ 80 μm d'épaisseur) ont été déposées sur une lame en verre, puis recouvertes par une lamelle en verre. Le programme de température mis en place pour l'étude de microscopie est présenté dans la figure 2-11. Afin de nous rapprocher des conditions expérimentales de la DSC, le système a été refroidi à -140 °C. La suite du programme de température est très proche de celle établie pour la DSC, nous permettant de valider les signaux observés en DSC (même vitesse de balayage de -55 °C à la fusion totale, -55 °C étant la température minimale que nous pouvons atteindre avec notre calorimètre).

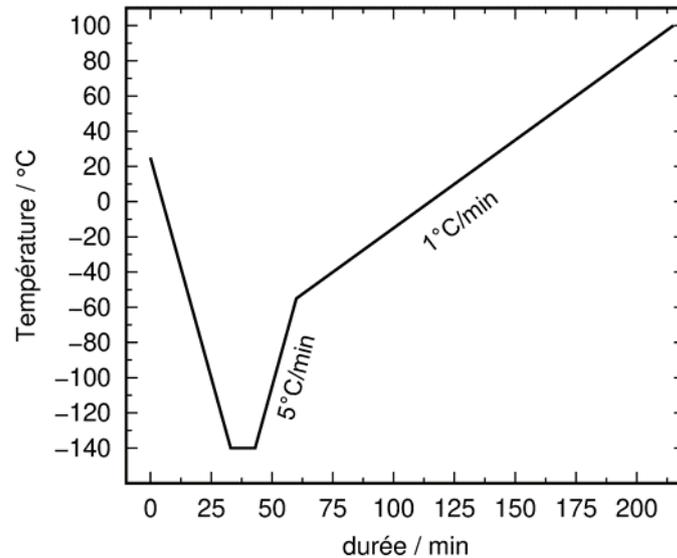


Figure 2-11 : Programme de température utilisé au microscope optique pour l'étude des DES préparés avec la méthode traditionnelle.

- Microscope pour les DES préparés par la méthode de cryobroyage

Lors de mon déplacement à Rouen, j'ai analysé au microscope optique des échantillons préparés par cryobroyage. Le microscope que j'ai utilisé est un Nikon Eclipse LV 100 équipé d'une platine thermostatée Linkam THMS 600, système semblable à celui que nous utilisons à Clermont-Ferrand. Un logiciel d'enregistrement automatique des images Capture NX2 permettait de suivre la mesure.

Quelques cristaux étaient déposés sur la lame du microscope préalablement refroidie à -80 °C dans la platine thermo-régulée. Afin d'éviter une fusion partielle de l'échantillon, aucune lamelle en verre n'était déposée par-dessus les cristaux. L'échantillon était ensuite chauffé de -80 à -30 °C à une vitesse de 5 °C/min , puis il était chauffé à 10 °C avec une rampe de 1 °C/min . Une image était enregistrée automatiquement toutes les minutes.

- Microscope pour les DES préparés par la méthode d'isotherme longue

Dans le cas de la méthode par isotherme longue, les systèmes étaient déjà entièrement cristallisés. Comme pour la DSC, j'ai utilisé la perceuse afin de récupérer rapidement et facilement des cristaux. Les cristaux étaient déposés à l'intérieur de la platine thermo-régulée sur une lame de microscope préalablement refroidie à -40 °C . Un flux d'azote était maintenu à un débit de 20 mL/min pour éviter la formation de glace. Dans ce cas, nous n'avons pas ajouté de lamelle afin d'éviter la fusion partielle de l'échantillon. Les échantillons ont été chauffés à une vitesse de $0,25\text{ °C/min}$ jusqu'à 0 °C . La vitesse de chauffe a été abaissée car les échantillons (cristaux de quelques dizaines de microns) ont un contact partiel avec la lame en verre (expériences sans lamelle), une chauffe plus rapide de 1 °C/min ne permettant pas d'avoir un transfert d'énergie optimal entre la lame de verre et les cristaux.

La température de l'eutectique a été déterminée au microscope grâce à un programme qui calcule automatiquement l'intensité de la luminosité sur toutes les photographies d'une expérience [19]. Nous avons utilisé ce logiciel car la détermination du solidus dans ces conditions est difficile. L'augmentation de la brillance indique le début de la dissolution des cristaux. Il faut savoir qu'avant la fusion le système n'est pas

entièrement cristallin. Lorsque le solide commence à fondre, les molécules sont plus mobiles et se réorganisent, augmentant la cristallinité du système et par conséquent la brillance. Nous avons choisi d'estimer la température eutectique lorsque la brillance augmente, ce qui correspond au début de la mobilité des molécules. Un exemple de graphique de la luminosité en fonction du numéro de la photo est présenté dans la figure 2-12. Parallèlement nous pouvons confirmer ce résultat visuellement sur les photographies.

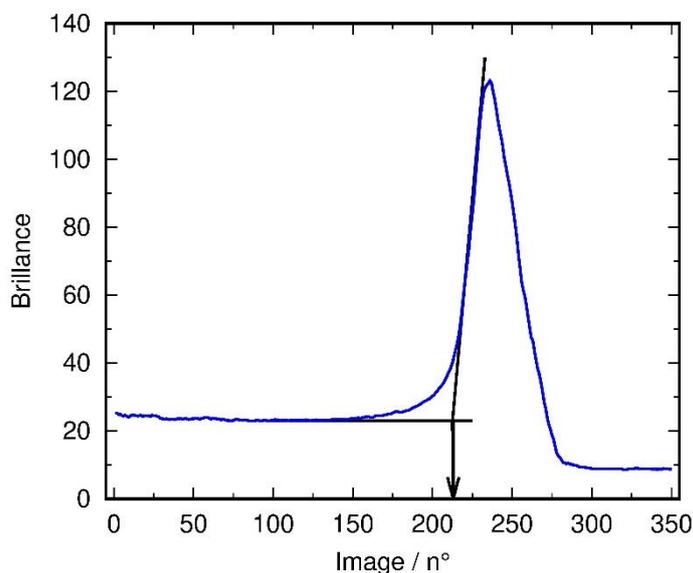


Figure 2-12 : Brillance des images obtenues pendant une expérience réalisée avec le microscope optique du mélange DES (AO :LD_{bu}) à 67 mol% (en acide) en fonction du numéro de l'image. La température est indiquée sur chaque image.

Microscopie optique pour la détermination de la température critique de solution inférieure

Le microscope optique nous a permis d'observer des séparations de phases liquide-liquide, plus particulièrement les LCST. Nous avons d'une part étudié les températures critiques des DES en présence d'eau (chapitre 4) et d'autre part étudié les températures critiques des mélanges de DES avec une solution aqueuse d'amine après sorption du CO₂ (chapitre 5). Dans tous les cas, deux à trois gouttes de liquide sont déposées entre une lame et une lamelle de verre, soit une épaisseur d'échantillon d'environ 80 µm. L'échantillon est ensuite chauffé de 25 à 80 °C à une vitesse de 1 °C/min, sans lumière polarisée. Afin de suivre l'évolution de l'échantillon lors de la chauffe, une image est enregistrée toutes les 30 secondes. La température critique est déterminée par l'apparition de gouttelettes, indiquant une séparation de phases. Par exemple, des images au microscope lors de la chauffe d'un système possédant une LCST après l'ajout de CO₂ sont présentées dans la figure 2-13. Jusqu'à 55,8 °C, le mélange est homogène liquide. Des gouttelettes peuvent être observées sur l'image suivante prise à 56,3 °C, ainsi la température critique est déterminée vers 56 °C. Afin de connaître la répétabilité de cette température, plusieurs mesures ont été réalisées sur plusieurs échantillons (même concentration et même taux de charge). La répétabilité observée au microscope est de +/- 1 °C.

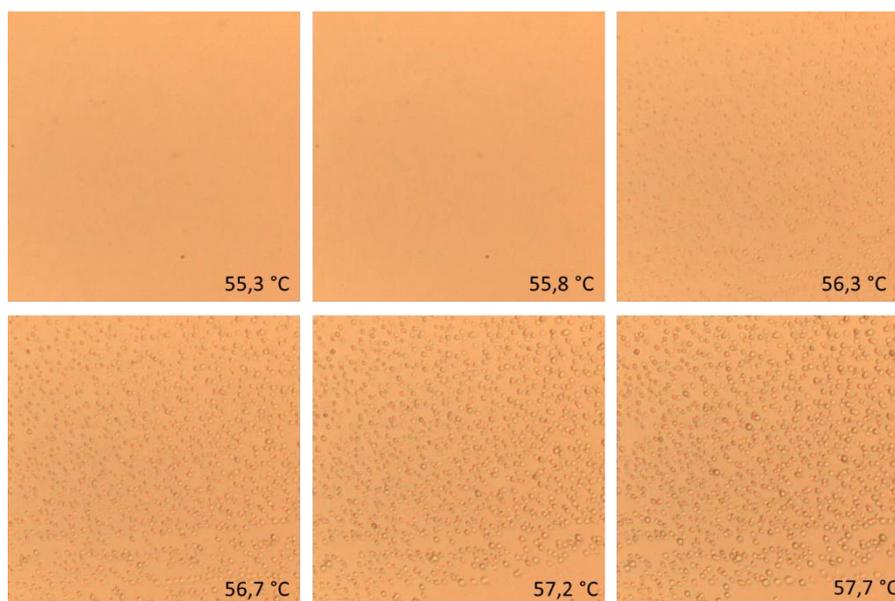


Figure 2-13 : Images obtenues lors de la chauffe au microscope optique du système DES(AO : LD) (2 : 1)-NMP_d-H₂O 15-15-70 masse% au taux de charge α (n_{CO_2}/n_{NMP_d}) de 0,25. La vitesse de chauffe de l'échantillon est de 1 °C/min. Chaque image correspond à une surface de 0,28 mm² de l'échantillon.

2.4.3. Bain thermostaté

Un bain thermostaté Julabo 18V est une enceinte contenant dans notre cas 15 à 18 L d'eau. Cette enceinte possède deux fenêtres en verre isolant multicouche de part et d'autre qui permettent de visualiser l'intérieur de l'enceinte. Le bain thermostaté est également équipé d'une sonde de température immergée dans l'eau et peut être réglé de 20 à 150 °C avec une résolution de 0,01 °C. Avec ce bain thermostaté, il est possible de faire des rampes de température lente jusqu'à 0,01 °C/min. L'incertitude sur la température est de +/- 0,5 °C.

Dans le cadre de nos travaux sur les solvants à base de DES, d'amine et d'eau pour le captage du CO₂, nous avons complété nos analyses obtenues par microscopie optique en déterminant les températures critiques des systèmes après sorption du gaz à l'échelle macroscopique. Un flacon contenant le système chargé en CO₂ est placé dans le bain thermostaté, il est ensuite chauffé de 20 à 80 °C, à une vitesse de 0,25 °C/min, sous agitation. A l'instant où l'échantillon devient trouble, la LCST est atteinte et la température est mesurée. Afin de suivre l'évolution du système (homogène/biphasique) en fonction de la température, nous avons placé un éclairage et une caméra Logitech C920 devant l'enceinte thermostatée, nous avons également utilisé un logiciel de prise de photo automatique Yawcam. Un système d'agitation magnétique immergeable MIXdrive 1 XS est placé en dessous du flacon. Deux photographies du système utilisé sont présentées dans la figure 2-14.

Cette technique nous a permis de visualiser des échantillons d'environ 2 g placés dans des vials en verre de 14 mL. Les échantillons ont été agités et chauffés à une vitesse de 0,25 °C/min. Une chauffe lente permet une meilleure homogénéité de la température dans l'échantillon, ainsi nous sommes plus proches des observations au microscope où l'échantillon ne fait qu'environ 80 µm d'épaisseur. Comme pour le microscope optique, plusieurs échantillons à la même concentration et au même taux de charge ont été mesurés, la répétabilité observée au Julabo est de +/- 1 °C.

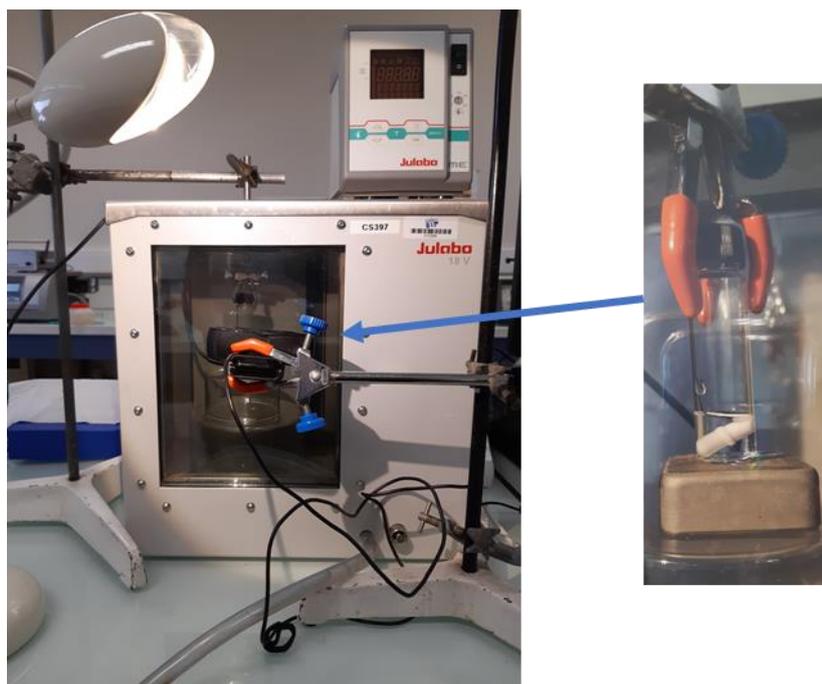


Figure 2-14 : Photographies du bain thermostaté Julabo18V à gauche et de l'installation pour les expériences à droite.

2.4.4. Spectroscopie Infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR)

Cette technique nous a permis de caractériser différents systèmes en déterminant leurs compositions mais également en étudiant leurs interactions moléculaires. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FT-IR Nicolet 380 équipé d'une Golden Gate classique ou d'une Golden Gate Haute Température de la marque Specac et d'un détecteur DTGS. Les expériences ont été réalisées en mode ATR (de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*) à l'aide d'une cellule équipée d'un cristal en diamant. La mesure ATR-FTIR se fait à la surface du cristal et l'angle d'incidence de la lumière IR est de 45° dans le cas de la Golden Gate. Les spectres ont été réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} , dans la gamme spectrale de 4000 à 500 cm^{-1} avec une moyenne effectuée sur 32 scans pour la Golden Gate classique et 64 scans pour la Golden Gate Haute Température. L'enregistrement des spectres a été réalisé sur le logiciel OMNIC (Nicolet) et les intégrations à l'aide du logiciel OPUS (Bruker Optics). Nous avons choisi d'utiliser la méthode en ATR-FTIR, car la préparation des échantillons est facile et rapide (dépôt d'une goutte de mélange à analyser sur le cristal). Elle présente un intérêt particulier pour des échantillons liquide car la mesure se fait au niveau du contact avec le cristal et qu'il suffit de déposer une goutte de liquide sur le cristal pour faire la mesure. Dans le cas de systèmes biphasiques seule la phase du bas peut être mesurée, la mesure ne se faisant qu'à l'interface entre le cristal et l'échantillon : typiquement sur quelques microns d'épaisseur.

Nous avons généralement calculé l'intégrale d'une bande afin de déterminer son absorbance. La figure 2-15 présente une partie du spectre de l'acide oléique correspondant à la vibration d'élongation des groupements C-H sur laquelle est représentée la méthode typique d'intégration de bande que j'ai utilisée dans mes travaux. Dans ce cas, j'ai choisi de calculer l'aire entre le point A à 2980 cm^{-1} et le point B à 2880 cm^{-1} (comme illustré dans la figure 2-15). Cette méthode d'intégration permet, entre autres, d'éliminer l'impact d'un décalage de ligne de base qui peut survenir très facilement avec des mesures en ATR.

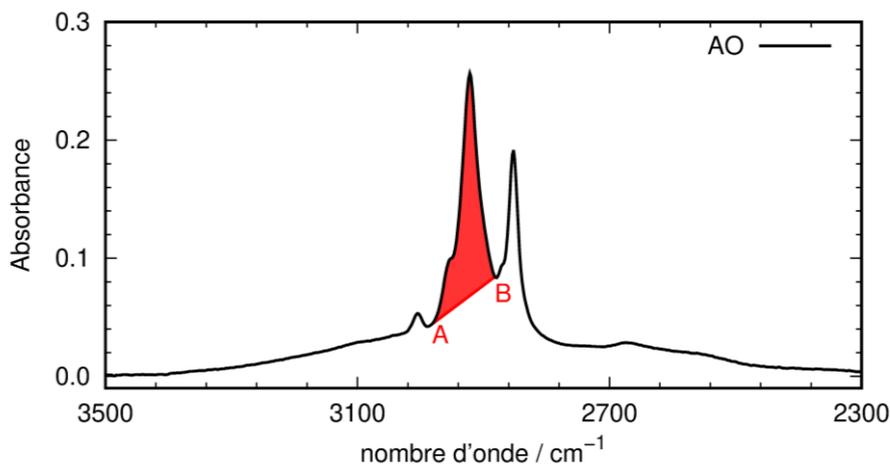


Figure 2-15 : Spectre IR de l'acide oléique entre 3500 et 2300 cm^{-1} . La partie rouge correspond à l'intégrale.

Cette technique d'analyse a été utilisée dans trois projets lors de ma thèse. Dans un premier temps, nous avons étudié la quantité d'espèces ioniques dans les DES (chapitre 3). Dans un second temps, la composition du système choisi pour le captage du CO_2 à base de DES, de N-méthylpipéridine et d'eau a été déterminée (chapitre 5). Enfin, ce même système a été caractérisé par spectroscopie FTIR lors de la sorption (*in situ*) du CO_2 , ainsi la cinétique de la réaction entre le CO_2 , l'eau et la N-méthylpipéridine a pu être suivie (chapitre 5).

Etude des espèces ioniques dans les DES

Les trois DES préparés avec la méthode traditionnelle ont été étudiés en phase liquide par spectroscopie IR. Les systèmes ont été analysés sur toute la gamme de concentration de 0 à 100 mol% d'acide (de 10 en 10 % et 67 %). Les échantillons ont été chauffés et agités à l'aide d'un bain d'huile thermostaté à 80 °C, afin que tous les échantillons soient liquides. Le changement de phase (solide-liquide) peut perturber la structure moléculaire, les interactions moléculaires et donc le spectre IR. En effet, le spectre IR d'une molécule est sensible à son environnement moléculaire, par exemple, les spectres IR de l'eau solide et liquide sont très différents l'un de l'autre. Nous avons donc choisi de faire tous les spectres IR en phase liquide. Pour cela, nous avons choisi la Golden Gate Haute Température qui permet de chauffer le cristal. Une goutte de mélange (préchauffée pour que mélange soit liquide et à la bonne température) est déposée sur le cristal de la cellule ATR chauffée à 50 °C pour les DES à base de LD et LD_{bu} et 80 °C pour les DES à base de LD_{iso}.

A l'aide des spectres IR, nous avons étudié l'ionité sur toute la gamme de composition. Pour ce faire nous avons étudié l'intensité de la bande à 1560 cm^{-1} qui correspond à l'oléate (acide oléique sous forme ionique (espèces COO^-)). Malheureusement, la superposition des bandes des autres espèces rend très difficile une analyse directe de la quantité d'ion avec une simple intégration de la bande des carboxylates. Dans un premier temps, une ligne de base a été soustraite pour chaque spectre. Nous avons ensuite calculé l'intensité de la bande des carbonates (1560 cm^{-1}) en soustrayant les signaux des autres espèces (lidocaïne et acide oléique en proportion de quantité initiales). Ne connaissant pas l'absorption molaire de l'oléate dans ces conditions de concentration et dans cet environnement, il n'est pas possible d'estimer la quantité d'oléate dans l'échantillon, mais simplement d'étudier l'évolution de cette concentration à une constante près (K). L'hypothèse étant faite que les autres bandes du spectre IR proche de la bande à 1560 cm^{-1} étaient faiblement

perturbées par l'échange de proton entre l'acide et la base. Grâce à l'équation 2.4 nous pouvons estimer l'évolution du signal provenant seulement de l'anion oléate dans les DES.

$$\text{Ionicité} = K * [(I_{\text{COO}^-,x}) - (I_{\text{COO}^-,AO} * x) - (I_{\text{COO}^-,LD} * (1 - x))] \quad (2.4)$$

$I_{\text{COO}^-,x}$ correspond à l'intensité du signal à 1560 cm^{-1} d'un mélange avec une proportion x ($0 < x < 1$) d'acide oléique, $I_{\text{COO}^-,AO}$ correspond à l'intensité du signal à 1560 cm^{-1} pour l'acide oléique pur ($x = 1$) et $I_{\text{COO}^-,LD}$ correspond à l'intensité du spectre IR pour la lidocaïne pur à 1560 cm^{-1} ($x = 0$). Afin de visualiser ces bandes, les spectres infrarouges de l'acide oléique, de la lidocaïne et du DES (AO : LD) (sur toute la gamme de composition de 10 à 90 mol% en acide) sont présentés dans la figure 2-16, ci-dessous :

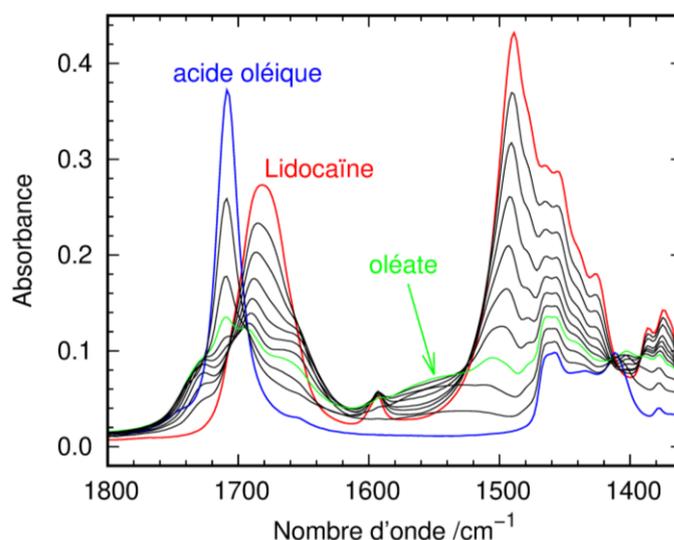


Figure 2-16 : Spectres infrarouges du système AO-LD entre 1800 et 1360 cm^{-1} mesurés à 50 °C . Le spectre de l'acide oléique est bleu, celui de la lidocaïne rouge et ceux des mélanges sont en noir sauf le mélange à 70 mol\% (en acide) présenté en vert.

Etude de la composition des systèmes DES-NMP_d-H₂O

La technique de spectroscopie infrarouge permet également de quantifier les espèces chimiques lors de la réaction chimique entre amine et CO_2 . Dans ce cas-ci, les mesures ont été réalisées avec la Golden Gate classique. Nous avons déterminé par différentes techniques la composition de mélanges composés de DES, de N-méthylpipéridine (NMP_d) et d'eau, avec dioxyde de carbone et exempt de ce dernier. Les mesures de spectroscopie IR nous ont apporté des informations qualitatives sur les systèmes avant et après sorption du dioxyde de carbone, mais également quantitative puisqu'il a été possible d'estimer la quantité de dioxyde de carbone en mesurant l'intensité de la bande correspondante. Dans ce cas-ci, l'intensité de la bande à 1357 cm^{-1} correspondant aux espèces HCO_3^- a été utilisée pour l'estimation de la quantité de CO_2 dans les phases [20]. Le spectre infrarouge de NaHCO_3 est également présenté dans le chapitre 5, figure 5-11, et permet de valider la bande à 1357 cm^{-1} comme bande de référence pour l'espèce HCO_3^- . Dans ce cas-ci, la quantité de CO_2 sorbé dans le mélange a été déterminée en faisant la soustraction de l'intensité de la bande de HCO_3^- après sorption à celle avant sorption, afin de ne quantifier que les espèces HCO_3^- .

Suivi des réactions chimiques lors de la sorption du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine

Au cours du projet portant sur ce captage de CO₂, nous avons choisi la technique de spectroscopie IR pour réaliser des mesures lors de la sorption du CO₂ dans le système DES (AO : LD) (2 : 1) : NMP_d : H₂O. L'objectif était d'observer *in situ* l'évolution du mélange lorsque le CO₂ était sorbé. L'avantage de cette technique est la vitesse de mesure des spectres, nous permettant de suivre la sorption. La figure 2-17 présente le montage utilisé pour les mesures. Le spectromètre FT-IR utilisé pour l'étude est un Tensor II de Bruker Optics, le détecteur est un DTGS. La Golden Gate Haute Température de la marque Specac a été utilisée pour être à 40 °C lors de la sorption (température généralement utilisée lors des procédés de captage du CO₂ par des solvants [10], chapitre 5). Sous la golden-gate (rouge sur la figure 2-17) se trouve l'agitateur magnétique, puis la cellule de mesure et enfin le cristal de mesure. L'intérieur de la cellule est composé d'un tube en saphir, ce qui permet de visualiser l'échantillon et ainsi connaître son état : homogène ou biphasique. Il existe trois entrées sur la cellule, une première permettant d'insérer l'échantillon (visible sur les photographies de la figure 2-17) et deux autres permettant de faire entrer et sortir le gaz (placées à l'arrière de la cellule).



Figure 2-17 : Photographies de l'installation de la cellule de mesure sur le spectromètre IR. A gauche l'installation complète de la golden gate et à droite un agrandissement de la photographie. L'agitateur magnétique, la vanne d'entrée pour insérer l'échantillon liquide, la cellule de mesure en saphir contenant l'échantillon et le barreau aimanté sont indiquées par des flèches. Les connectiques pour l'entrée et la sortie du gaz sont similaires à celle de l'entrée de l'échantillon, elles ne sont pas visibles sur la photographie de gauche, car elles sont placées à l'arrière de la cellule.

A l'aide d'une aiguille d'une longueur de 80 mm, environ 0,30 mL de mélange sont introduits directement dans la cellule dont le volume interne est d'environ 1 mL. Nous avons sélectionné cette quantité d'échantillon, car le niveau du liquide atteint la hauteur du barreau aimanté bleu visible sur la photographie de droite de la figure 2-17. Ainsi, l'agitation à l'interface gaz-liquide est optimale. Ce choix nous permet d'optimiser la cinétique de sorption d'une part et l'homogénéité du mélange d'autre part. Le système est agité pendant toute la durée de l'expérience. En plus du cristal, la cellule de mesure a aussi été chauffée à 40 °C pour maintenir l'entièreté de l'échantillon à cette température. L'ajout de CO₂ se fait à l'aide d'une pompe seringue Teledyne Isco (rempli à 200 ml), et nous avons choisi travailler à pression constante d'environ 1,2 bar.

Les mesures lors de la sorption *in situ* ont été réalisées en ATR-FTIR, ainsi, seul le bas de l'échantillon (en contact avec le cristal) est analysé. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm⁻¹, dans la gamme spectrale de 4000 à 500 cm⁻¹ avec une moyenne effectuée sur 64 scans pour le

background. La cinétique de sorption du CO₂ dans le solvant choisi est réalisée en moins de 15 minutes, afin de pouvoir suivre l'évolution des espèces HCO₃⁻ ([1383-1318] cm⁻¹ [21]) et CH₂ de la NMP_d ([2817-2747] cm⁻¹ [22]), nous avons adapté le nombre de scans et la vitesse de mesure. Ainsi, nous avons mesuré 1 spectre par minute (accumulation du signal sur 50 secondes). L'acquisition des spectres et leur traitement ont été faits à l'aide du logiciel OPUS (Bruker Optics). Une caméra Logitech C920 était placée devant la cellule de mesure pour visualiser l'échantillon, une image est enregistrée automatiquement toutes les 30 secondes.

Les bornes d'intégration pour suivre l'évolution des espèces HCO₃⁻ (soit du CO₂ sorbé) sont [1383-1318] cm⁻¹ [21]. Concernant la N-méthylpipéridine, nous avons intégré les CH₂ à [2817-2747] cm⁻¹ [22], nous sommes aidés du spectre infrarouge de la NMP_d pure (figure A2-5) pour la sélection de cette bande.

2.4.5. FT-IR imageur

Le FT-IR imageur permet de mesurer des milliers de spectres IR simultanément, ces spectres peuvent alors être regroupés pour créer une image chimique de l'échantillon. Le système FT-IR imageur que j'ai utilisé pendant ma thèse comprend un spectromètre FT-IR Tensor II couplé à un microscope Hyperion 3000 (Bruker Optics). Dans le cadre de notre étude, nous avons inséré une cellule thermo-régulée LTS420 (Linkam), habituellement couplée au microscope optique, dans le FT-IR imageur. Cette modification nous a permis de suivre l'évolution des interactions moléculaires en fonction de la température. Les fenêtres en verre de la cellule LTS420 ont été changées par des fenêtres en CaF₂ pour permettre le passage de la lumière IR. Pour la première fois, nous avons étudié les transitions liquide-liquide des échantillons possédant une LCST à l'aide d'un FT-IR imageur.

Un schéma d'un FT-IR imageur est présenté dans la figure 2-18. Cette technique est basée sur le même principe que la spectroscopie FT-IR. Le rayon IR traverse un interféromètre de Michelson, puis l'échantillon et enfin arrive sur un détecteur (single-point detector ou FPA (ou *Focal Plane Array*) detector, Fig. 2-18). L'échantillon est placé dans une Linkam LTS420 sur la platine xy (microscope stage) entre deux objectifs x15 placés avant et après l'échantillon et qui permettent de focaliser la lumière sur un petit volume de l'échantillon que nous voulons étudier. Dans notre étude, une goutte de liquide est déposée entre une lame et une lamelle composées de fluorure de calcium (CaF₂), matériau qui n'absorbe pas le signal dans l'IR. Le FT-IR imageur est équipé de deux détecteurs. Le premier est le MCT (Tellurure de Mercure-Cadmium, ou single point detector sur la figure 2-18) qui permet la mesure d'un unique spectre IR, il est utilisé pour les échantillons homogènes. Le second est le FPA (matrice à plan focal, ou *Focal Plane Array* en anglais), il permet la mesure simultanée de 16384 (128x128) spectres IR et ainsi de réaliser la cartographie de l'échantillon. Le FPA permet donc d'analyser la chimie des échantillons hétérogènes à l'échelle de quelques microns.

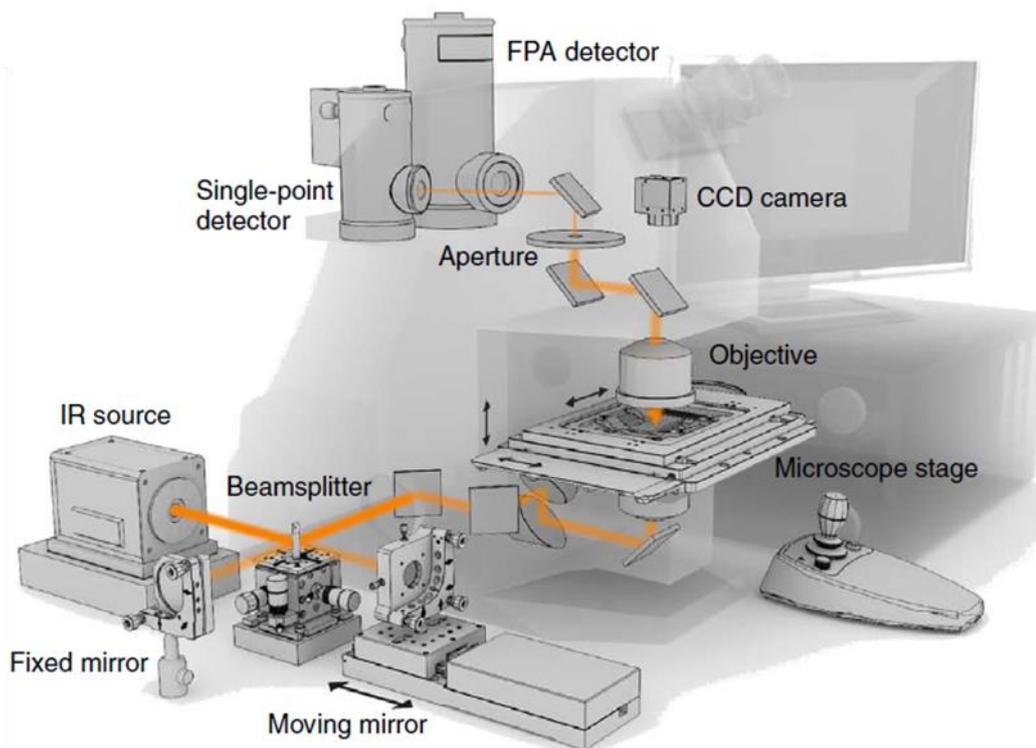


Figure 2-18 : Schéma du principe du FT-IR imageur. Image reproduite avec la permission de Springer Nature[23].

Les mesures ont été réalisées en mode transmission afin d'étudier l'ensemble de l'échantillon, contrairement à des mesures en ATR où seule la partie en contact avec le cristal de l'échantillon peut être mesurée. Le mode transmission présente l'intérêt de faire la mesure sur toute l'épaisseur de l'échantillon, ce qui permet d'avoir un meilleur ratio signal/bruit. En effet, une mesure en ATR ne se fait qu'à la surface de l'échantillon soit quelques micromètres [24], tandis qu'en transmission la mesure est réalisée sur toute l'épaisseur de l'échantillon (entre 8 et 12 μm d'épaisseur).

L'objectif x 15 que nous avons utilisé permet d'analyser une surface de 350 x 350 μm . Chaque pixel correspond donc à une surface de l'échantillon d'environ 2,7 x 2,7 μm . Les mesures avec le MCT et le FPA couvrent la gamme spectrale respectivement comprise entre 4000 et 600 cm^{-1} et 3800 et 900 cm^{-1} . Nous avons utilisé le détecteur MCT lorsque le système ne présentait qu'une phase homogène et le FPA lorsqu'il présentait plusieurs phases. Pour la mesure d'un spectre par MCT, 32 scans ont été réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour la mesure des 16 384 spectres par FPA, 32 scans ont été effectués avec une résolution de 8 cm^{-1} . L'acquisition des spectres a été réalisée puis ils ont ensuite été analysés à l'aide du logiciel OPUS (Bruker Optics).

Nous avons étudié des DES formés d'acide oléique et de lidocaïne en présence d'eau à l'aide de le FT-IR imageur. Nous avons pu observer l'évolution de la température de séparation de phases en fonction de la composition du mélange, et ainsi identifier les espèces présentes et leur localisation après séparation soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase organique. La température était régulée de -10 à 40 $^{\circ}\text{C}$ afin d'analyser les mélanges lorsqu'ils évoluent d'une solution parfaitement homogène à une solution hétérogène. Lorsque les mélanges étaient homogènes le temps d'attente à chaque température était de 5 minutes (détecteur MCT). Dès lors que les mélanges devenaient biphasiques (détecteur FPA), deux phases apparaissaient, ces dernières pouvaient également se déplacer entre les lames de CaF_2 , ainsi nous avons

attendu l'équilibration du système et mesuré les spectres après au moins 45 minutes. L'objectif de ces mesures de spectroscopie infrarouge est de réaliser une étude qualitative permettant de décrire la distribution des molécules dans les deux phases. Ce travail est complété par des analyses *off situ* d'UHPLC/MS pour obtenir une vision quantitative du système. L'intégration des bandes a été réalisée de la même manière que celle pour le spectromètre FT-IR présenté dans la figure 2-15.

Evolution de la quantité d'ions oléates dans les mélanges de DES-H₂O

L'évolution de la concentration en ions oléates dans les systèmes a été étudiée en fonction de la température. L'aire de la bande correspondant à l'anion oléate à 1587-1527 cm⁻¹ a été intégrée et divisée par la bande correspondant aux groupements CH de l'acide oléique à 2980-2880 cm⁻¹ afin d'obtenir la proportion d'oléate par la quantité d'acide oléique. Le choix des bandes et des bornes d'intégration a été fait grâce aux spectres des composés purs présentés en annexes (l'eau figure A2-6, LD figure A2-7 et AO figure A2-8) et au spectre du DES (1 : 1), présenté en annexe dans la figure A2-9). Nous avons ainsi pu estimer le ratio ions oléates/(CH acide oléique) en fonction de la température. Les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

Concentration des espèces dans les systèmes DES-H₂O biphasiques

Grâce aux mesures réalisées avec le détecteur FPA, nous avons pu cartographier une partie de notre échantillon, en combinant une image prise en lumière visible aux spectres IR. Pour cela, les bandes spécifiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates, dont les bornes sont présentées dans le tableau 2-4, ont été intégrées à 25, 30, 35 et 40 °C.

Tableau 2-4 : Bornes des bandes d'intégration pour l'acide oléique, la lidocaïne, l'eau et les ions oléates utilisant la méthode d'intégration illustrée en 2-17.

Espèces	Bornes de la bande d'intégration (cm ⁻¹)	Moyenne (cm ⁻¹)
Acide oléique	2980-2880	2930
Lidocaïne	1216-1190	1203
Lidocaïne (cas DES-D ₂ O)	1176-1146	1161
Eau	1650-1620	1635
D ₂ O	1277-1135	1206
Ions oléates	1587-1527	1557

Références

- [1] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, et I. M. Marrucho, « Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 10, p. 2416-2425, oct. 2014.
- [2] B. Tang et K. H. Row, « Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences », *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.*, vol. 144, n° 10, p. 1427-1454, oct. 2013.
- [3] « Vibro-broyeur MM400 - RETSCH - puissant broyage par impact et friction ». https://www.retsch.fr/fr/produits/broyer/broyeurs-a-billes/vibro-broyeurs-mm-400/fonction-caracteristiques/?gclid=EAIaIQobChMIkPHRjK7C6gIVxvZRCh2MSgSFEEAAYASAAEgKUY_D_BwE (consulté le juill. 10, 2020).
- [4] G. F. Pauli, S.-N. Chen, C. Simmler, D. C. Lankin, T. Gödecke, B. U. Jaki, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, et J. G. Napolitano, « Importance of purity evaluation and the potential of quantitative ¹H NMR as a purity assay », *J. Med. Chem.*, vol. 57, n° 22, p. 9220-9231, nov. 2014.
- [5] « Pour la séquence RMN, voir les instructions des auteurs (purity by absolute q-NMR) du journal de chimie médicinale ». .
- [6] « U-tube technology in digital laboratory density meters ». <https://wiki.anton-paar.com/fr/fr/technologie-de-tube-en-u-dans-des-densimetres-numeriques-de-laboratoire/> (consulté le août 11, 2020).
- [7] « SVM Viscosimètre Stabinger. L'excellence de la viscosimétrie ». <https://docplayer.fr/52959141-Svm-viscosimetre-stabinger-l-excellence-de-la-viscosimetrie.html> (consulté le août 12, 2020).
- [8] F. Novotny-Farkas et W. Böhme, « The Stabinger viscosimeter- A unique new instrument for oil service laboratories », p. 4.
- [9] M. Brizard, M. Megharfi, E. Mahé, et C. Verdier, « Un viscosimètre absolu pour la mesure de la viscosité des fluides (Absolute falling-ball viscometer for the viscosity measurement of liquids). », *Rev. Fr. Métrologie*, vol. 10, p. 17-21, 2007.
- [10] Y. Coulier *et al.*, « New Amine Based Solvents for Acid Gas Removal », in *Carbon Dioxide Capture and Acid Gas Injection*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, p. 127-145.
- [11] « TA Instruments DSC 2920 Differential Scanning Calorimeter ». http://tainstruments.com/pdf/literature/DSC_2920.pdf (consulté le août 11, 2020).
- [12] B. Reig et S. Vivies, « Protocole d'utilisation du calorimètre différentiel à balayage (DSC) », p. 32, 2018.
- [13] L. Lafferrere, « Nucléation et Transitions de Phases en Chimie Pharmaceutique », phdthesis, Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2002.

- [14] Differential Scanning Calorimetry, Authors (view affiliations), et G. W. H. HöhneW. F. HemmingerH.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 2003.
- [15] E. L. Smith, A. P. Abbott, et K. S. Ryder, « Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 21, p. 11060-11082, nov. 2014.
- [16] X. Meng, K. Ballerat-Busserolles, P. Husson, et J.-M. Andanson, « Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent », *New J. Chem.*, vol. 40, n° 5, p. 4492-4499, mai 2016.
- [17] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane, et R. D. Rogers, « Liquid forms of pharmaceutical co-crystals: exploring the boundaries of salt formation », *Chem Commun*, vol. 47, n° 8, p. 2267-2269, 2011.
- [18] H. Olivier, « Imagerie optique microscopique 3D Introduction aux techniques de microscopie optique. Contraste des images », juill. 2013, Consulté le: août 12, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal-sfo.ccsd.cnrs.fr/sfo-00844762>.
- [19] J.-M. Andanson, E. Bordes, J. Devémy, F. Leroux, A. A. H. Pádua, et M. F. C. Gomes, « Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 16, n° 5, p. 2528-2538, avr. 2014.
- [20] G. Richner et G. Puxty, « Assessing the Chemical Speciation during CO₂ Absorption by Aqueous Amines Using in Situ FTIR », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 44, p. 14317-14324, nov. 2012.
- [21] K. Robinson, A. McCluskey, et M. I. Attalla, « An FTIR Spectroscopic Study on the Effect of Molecular Structural Variations on the CO₂ Absorption Characteristics of Heterocyclic Amines », *ChemPhysChem*, vol. 12, n° 6, p. 1088-1099, avr. 2011.
- [22] B. I. Łydźba, W. Wrzeszcz, et J. P. Hawranek, « Vibrational intensities of liquid N-methylpiperidine », *J. Mol. Struct.*, vol. 450, n° 1, p. 171-177, sept. 1998.
- [23] M. J. Baker *et al.*, « Using Fourier transform IR spectroscopy to analyze biological materials », *Nat. Protoc.*, vol. 9, n° 8, p. 1771-1791, août 2014.
- [24] A. Delille, « Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un biofilm de *Pseudomonas fluorescens* et de sa réponse aux variations de la quantité de carbone organique dissous : application à la détection précoce du changement de la qualité microbiologique d'une eau de distribution », These de doctorat, Nancy 1, 2007.

Chapitre 3 – Etude Physico-Chimique des DES

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la construction de diagrammes de phases solide-liquide. Les diagrammes de phases présentés dans ce manuscrit décrivent l'évolution de la température des transitions solide-liquide des mélanges en fonction de leur composition. Dans le cas des DES, il existe un point eutectique qui correspond à la composition où la température de fusion est la plus faible de tout le diagramme. Une des propriétés importantes permettant de caractériser un DES est ce point eutectique, c'est-à-dire sa température eutectique et sa composition eutectique [1]. La figure 3-1 est une illustration schématique d'un diagramme de phases solide-liquide d'un DES de deux composés A et B. Les parties en gris sur la figure 3-1 correspondent aux conditions pour lesquelles le mélange est entièrement ou partiellement solide. A l'inverse, la partie en blanc correspond aux conditions pour lesquelles le mélange est liquide.

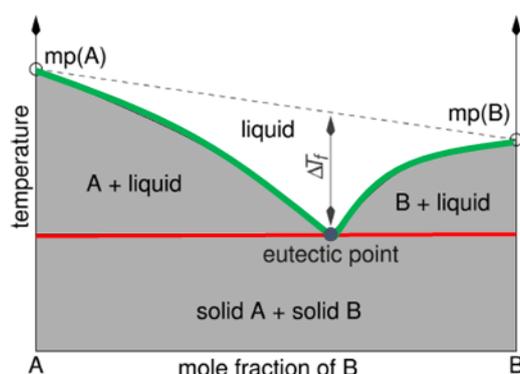


Figure 3-1 : Représentation schématique d'un diagramme de phases solide-liquide d'un DES préparé à partir de deux composés purs : A et B. Le diagramme représente la température en fonction de la composition du mélange en B. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [1].

L'étude réalisée par Bica et ses collaborateurs a présenté deux DES à base de lidocaïne et d'acide oléique ou d'acide décanoïque possédants un puits eutectique [2]. Notre objectif était de vérifier l'existence de ce puits eutectique et de mieux appréhender l'origine de l'absence de cristallisation à certaines compositions. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'étude physico-chimique de trois DES composés d'acide oléique (AO : Acide cis-9-octadécénoïque) comme HBD et de lidocaïne (LD : 2-(diéthylamino)-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide) ou de dérivés de lidocaïne (LD_{bu} : 2-(dibutylamino)-N-(2,6-diméthylphényl)-acétamide ou LD_{iso} : 2-(dibutylamino)-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide) comme HBA (les molécules sont présentées dans la figure 3-2). Nous avons choisi de modifier la structure chimique de la lidocaïne afin d'augmenter son hydrophobicité. La LD_{bu} possède deux groupements butyls à la place des éthyls (en orange sur la figure 3-2) et la LD_{iso} possèdent, en plus des groupements butyls, des groupements isopropyls à la place de deux méthyls (en verts sur la figure 3-2). L'hydrophobicité des molécules est augmentée ; les dérivés de la LD présentent un encombrement stérique plus important que celui de la LD et dans le cas de la LD_{iso} les interactions π - π sont limitées. Les interactions π - π , l'hydrophobicité et les liaisons hydrogènes modifient l'affinité entre les molécules et peuvent donc contribuer au succès de l'extraction de molécules organiques présentes dans l'eau [3].

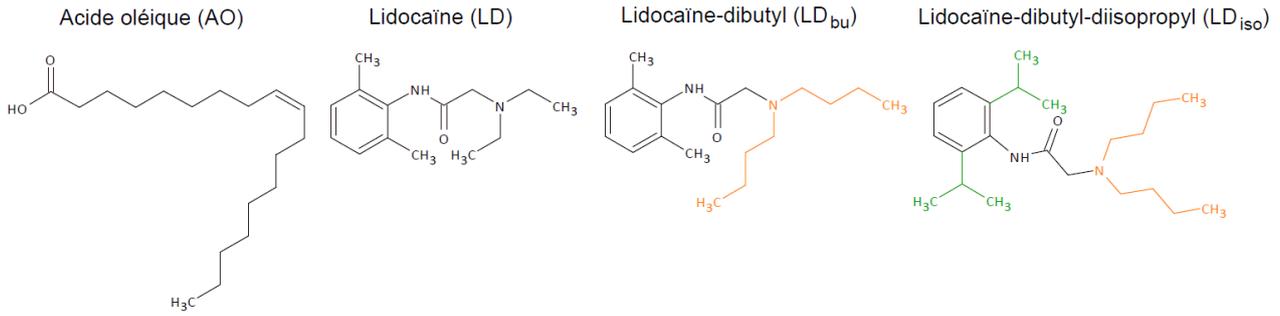


Figure 3-2 : Molécules utilisées dans la préparation des DES.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à la construction des diagrammes de phases solide-liquide des trois DES. Trois méthodes de préparation des mélanges ont été étudiées et pour chacune de ces méthodes les mélanges ont été analysés par deux techniques : DSC et microscopie. La première méthode est la préparation traditionnelle qui est couramment utilisée pour construire le diagramme de phases solide-liquide d'un DES [4], [5], elle est également similaire à celle que Bica et ses collaborateurs ont employée dans leur étude [2]. Grâce à cette première méthode nous avons pu construire la majeure partie des diagrammes de phases. Cependant, pour les trois DES, les compositions eutectiques n'ont pas pu être obtenues puisque les systèmes ne cristallisent pas spontanément à certaines compositions. Toutefois, dans les trois cas une transition vitreuse a été observée au microscope (T_g vers -80 °C).

Lors de la construction des diagrammes de phases, il faut savoir qu'un système peut se présenter dans plusieurs états : stable, instable et métastable. L'évolution d'un équilibre est caractérisée par l'enthalpie de Gibbs (notée G), elle est définie par l'équation (3.1) (H correspond à l'enthalpie, S l'entropie et T la température d'équilibre).

$$G = H - T.S \quad (3.1)$$

L'évolution de l'enthalpie libre de Gibbs du constituant du mélange détermine la nature du système en fonction de la pression, de la composition et de la température (variables intensives) [6]. La figure 3-3, présente les états stables, instables et métastables exprimés par l'énergie libre en fonction des variables intensives. L'état stable est à l'équilibre, il est caractérisé par la plus faible énergie de Gibbs [6], [7]. Lorsque le système est dans un minimum d'énergie relatif (et non absolu), il est dans un état métastable [6]. Pour passer d'un état métastable à stable il est nécessaire de franchir une barrière d'énergie et ainsi passer par un état instable [7].

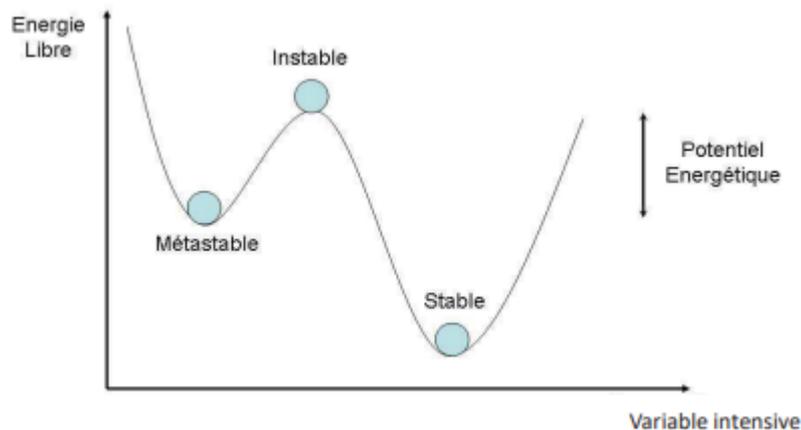


Figure 3-3 : Etats métastable, instable et stable [6].

Nous avons supposé que les DES que nous avons étudiés par cette méthode pouvaient se trouver dans un état métastable, nous avons donc cherché des méthodes nous permettant d'atteindre l'état stable (cf. figure 3-3). Cette problématique de métastabilité est relativement commune lors de la construction de diagrammes de phases solide-liquide. Dans le but de terminer ces diagrammes de phases, nous avons initié une collaboration avec le laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (SMS) à l'Université de Rouen, dont l'un des savoir-faire est l'établissement de diagrammes de phases. Grâce à cette collaboration, j'ai pu effectuer un stage de recherche de deux semaines au laboratoire SMS et être initiée à la technique de cryobroyage. Ainsi, nous avons poursuivi notre projet par deux méthodes de préparations des mélanges : le cryobroyage et l'isotherme longue.

Les difficultés à construire les diagrammes de phases solide-liquide des DES à l'aide de la méthode de préparation traditionnelle nous ont amenés à nous questionner sur les interactions moléculaires des DES. Pour les observer, nous avons étudié les mélanges par spectroscopie infrarouge et ces résultats seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre. Nous avons alors recherché une corrélation entre les interactions moléculaires et l'absence de cristallisation.

3.1. Diagrammes de phases solide-liquide

3.1.1. Méthode de préparation traditionnelle

Cette méthode, que nous appelons traditionnelle dans ce manuscrit, est la plus employée pour la préparation des DES [4], [5]. Cette méthode consiste à mélanger les composés purs, tout en les chauffant au-dessus de leur température de fusion, jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène transparent. Pour les trois DES, environ 1 g de mélange a été préparé pour une dizaine de compositions comprises entre 0 et 100 %.

Deux techniques d'analyses ont été utilisées pour étudier les systèmes : la DSC et la microscopie optique. La DSC est la technique couramment utilisée pour la construction des diagrammes de phases solide-liquide. Nous avons également choisi d'étudier les systèmes par microscopie optique afin de visualiser les transitions (solidus et liquidus) dans le but de confirmer les signaux observés en DSC. Les protocoles expérimentaux pour ces deux techniques sont présentés dans le chapitre 2 Matériels et Méthodes.

La technique de DSC est traditionnellement utilisée dans la construction de diagramme de phases solide-liquide. Un exemple de thermogramme du mélange (AO : LD) à 30 mol% (en acide) est présenté dans la figure 3-4 (A). Sur ce dernier nous pouvons observer le signal du liquidus à 43 °C. En comparant ce thermogramme à celui de l'acide oléique (figure 3-4 (B)), nous pouvons constater que l'intensité du signal du DES est bien inférieure à celle de l'acide. L'intensité des mélanges est toujours très faible dans cette étude, ce qui rend l'analyse des thermogrammes particulièrement difficile.

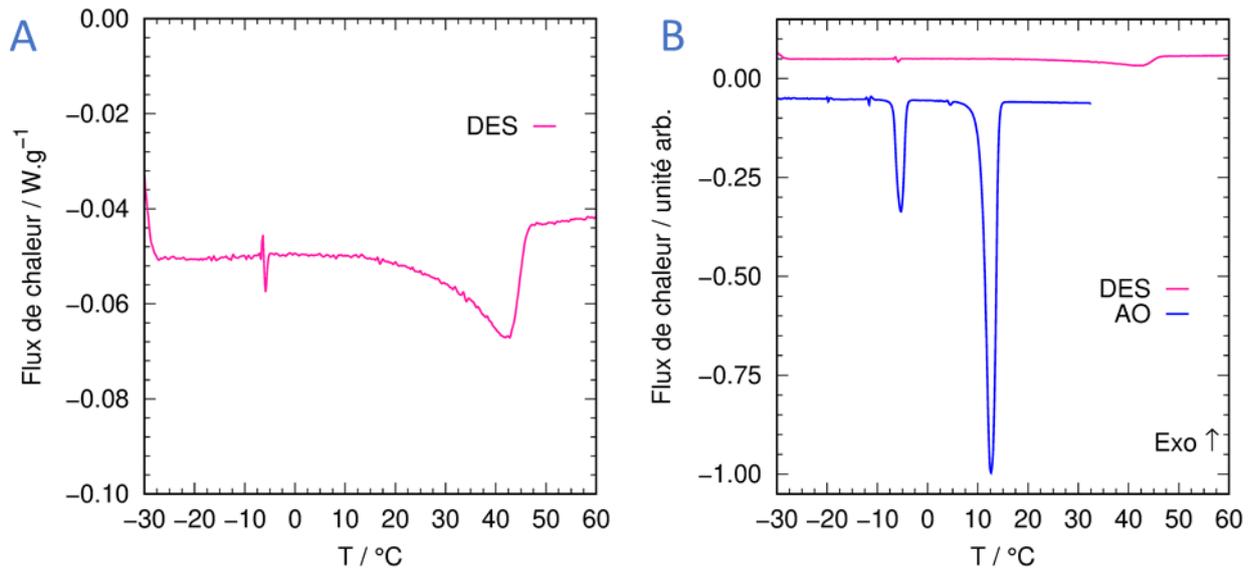


Figure 3-4 : La figure A présente le thermogramme du DES (AO : LD) à 30 mol% en acide (en rose). La figure B expose les thermogrammes de l'acide oléique en bleu et du DES (AO : LD) à 30 mol% en acide en rose. La gamme de température est entre -30 et -60 °C.

La méthode de microscopie nous a permis d'observer les fusions des mélanges (liquidus) et des composés purs. La figure 3-5 présente la fusion de l'acide oléique pur observée au microscope optique sous lumière polarisée. La fusion est déjà initiée à 13 °C (image de gauche), elle se termine à 15 °C lorsque plus aucun cristal n'est observé sur les images (première image noire - image de droite). Ainsi, la fusion au microscope est observée à ≈ 15 °C alors qu'en DSC la température est à ≈ 11 °C, cet écart s'explique par la différence de méthodologie pour déterminer les températures (cf chapitre 2 méthodes).



Figure 3-5 : Images de la fusion de l'acide oléique pur (de gauche à droite) obtenue par microscopie sous lumière polarisée. La taille des images correspond à 5 mm² de l'échantillon.

Le microscope optique nous permet également de valider les signaux correspondant aux transitions polymorphiques. Par exemple, l'acide oléique possède une transition solide-solide réversible ($\gamma \leftrightarrow \alpha$), dans la littérature cette transition varie entre -6 et -2 °C [8]–[10]. Cette transition est observable au microscope optique, la figure 3-6 présente les images du polymorphe de l'acide oléique pur (A) (entre -7 et -5 °C) obtenues sous lumière polarisée. Le polymorphe est reconnaissable au changement de couleur des cristaux, la couleur est rose à -7 °C puis verte à -5 °C (en DSC $T_{\text{polymorphe}} = -6,8$ °C - comme expliqué dans le chapitre 2). Nous pouvons observer une autre transition solide-solide pour le dérivé LD_{iso} à 0,3 °C (en DSC), cette transition solide-solide a pu également être validée grâce à la microscopie optique de la même façon que pour l'acide oléique (changement de couleur).

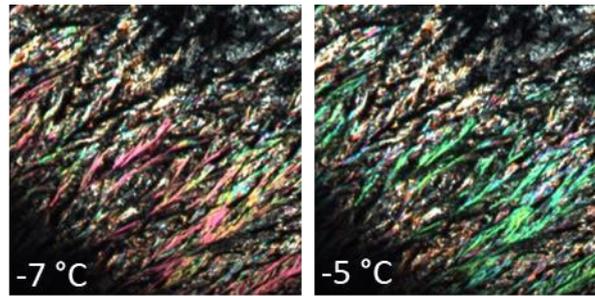


Figure 3-6 : Images illustrant la transition polymorphique de l'acide oléique pur obtenue par microscopie sous lumière polarisée. La taille des images correspond à environ 0,85 mm² de l'échantillon.

La dernière transition que nous avons pu observer grâce au microscope optique est le solidus (eutectique). Pour les deux dérivés de lidocaïne, nous avons pu observer pour certains mélanges une fusion partielle de l'échantillon vers -20 °C et -10 °C pour les DES à base de LD_{bu} et LD_{iso}, respectivement. Cette observation nous a permis de confirmer cette transition.

Grâce à la combinaison de ces deux techniques, nous avons pu construire une partie des diagrammes de phases solide-liquide des trois systèmes. Ces trois diagrammes sont présentés dans la figure 3-7, la figure A correspond au DES (AO : LD), la figure B au DES (AO : LD_{bu}) et la figure C au DES (AO : LD_{iso}). Seules les données obtenues par la DSC concernant les liquidus et les solidus sont présentées dans ces graphiques. Toutes les valeurs obtenues par la DSC (liquidus, solidus et polymorphes) et par la microscopie (liquidus) sont données en annexes (A3-1 pour le DES (AO : LD), A3-2 pour le DES (AO : LD_{bu}) et A3-3 pour le DES (AO : LD_{iso})). Afin de comparer nos résultats à ceux présentés par Bica et ses collaborateurs nous avons ajouté leurs données à la figure 3-7 (A) (ronds roses).

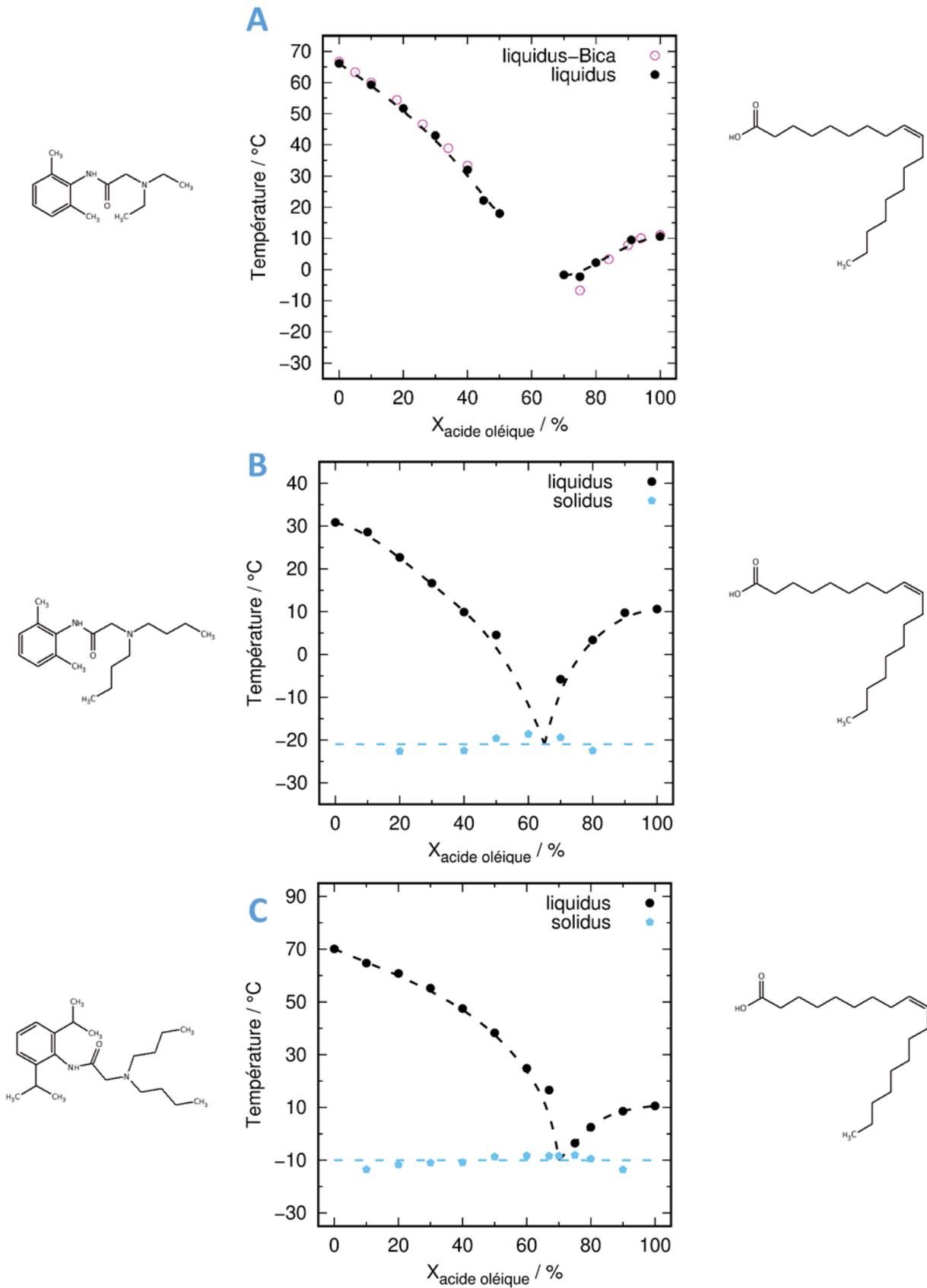


Figure 3-7 : Diagrammes de phases solide-liquide des systèmes AO : LD (A), AO : LD_{bu} (B) et AO : LD_{iso} (C).

Le liquidus est représenté par les ronds noirs et le solidus par les pentagones bleus. Les résultats ont été obtenus par des analyses de calorimétrie différentielle à balayage. Les lignes en pointillés sont tracées pour visualiser les transitions liquidus (noir) et les solidus (bleu).

Dans le cas du DES (AO : LD) (figure 3-3 (A)), seules les transitions du liquidus ont pu être obtenues par la méthode de préparation traditionnelle. Le diagramme de phases n'a pas pu être construit entre 50 et 70 mol% (en acide), car entre ces compositions nous n'avons pas observé de signaux en DSC. Pour certaines compositions (40 à 50 mol % et 70 à 80 mol%), les données obtenues par microscopie optique nous ont permis de valider les résultats obtenus par DSC dont les signaux peuvent être très faibles et donc assez difficile à exploiter. En revanche, nous avons pu compléter le diagramme proposé par Bica et ses collaborateurs dont l'absence de cristallisation se faisait entre 40 et 75 mol% (en acide). Ainsi, ce nouveau protocole de préparation et d'analyse (avec un refroidissement à plus basse température) a favorisé la cristallisation du système et donc la construction du diagramme de phases plus complet. Pour les compositions qui ont déjà été publiées, nos résultats sont en bon accord avec la littérature. Nous pouvons estimer que la composition eutectique est comprise entre 50 et 70 mol% (en acide). Le fait que nous ayons pu compléter le diagramme initialement publié, en modifiant légèrement le protocole de préparation, nous a amené à imaginer que le puits eutectique n'existe pas et que le système est simplement difficile à cristalliser pour des raisons de métastabilité de la phase liquide à basse température. Nous avons donc choisi de poursuivre cette étude vers d'autres méthodes de préparation. Avec ces premiers résultats nous pouvons faire l'hypothèse que la composition eutectique se situerait vers 67 mol% (en acide).

Les mélanges à bases de dérivés de la lidocaïne ont chacun présenté une plus grande facilité à cristalliser. Pour le système composé de LD_{bu}, le signal du liquidus n'a pas été détecté pour les compositions à 60 et 67 mol% (en acide) en revanche le signal du solidus a été mesuré vers -21 °C (+/- 2 °C) entre 20 et 80 mol% (en acide). A ce stade, nous pouvons estimer la composition eutectique vers 67 mol% (en acide). Pour le dernier système, composé de LD_{iso}, le signal du liquidus a été détecté pour la majorité des compositions, seule celle à 70 mol% ne présentait pas de signal du liquidus. Le signal du solidus a également pu être mesuré pour toute la gamme de concentration vers -10 °C (+/- 2 °C). La composition eutectique semble être proche de 70 mol% (en acide). Ainsi, pour les deux systèmes à base de dérivé de lidocaïne, la température eutectique a pu être déterminée et la composition eutectique estimée. Dans les trois cas, il semble que la composition eutectique soit proche du ratio molaire (2 : 1) entre acide et la lidocaïne (ou ses dérivés).

Cette méthode de préparation nous a permis de construire une grande partie des diagrammes de phases solide-liquide mais nous voulions les finaliser afin de déterminer les compositions eutectiques pour les trois systèmes et la température eutectique dans le cas du DES (AO : LD). Nous avons cherché à améliorer la cristallisation des systèmes, ainsi nous avons débuté une collaboration avec le laboratoire SMS à Rouen dont l'une des spécialités est la cristallisation de composés organiques notamment des molécules d'intérêt pharmaceutique. A l'aide des connaissances des membres du laboratoire SMS à Rouen sur l'élaboration des diagrammes de phases et sur les techniques de cristallisation, nous avons étudié deux autres méthodes de préparation des mélanges favorisant la cristallisation. Ces deux méthodes de préparations ont été utilisées seulement dans le cadre de la construction des diagrammes de phases solide-liquide.

3.1.2. Méthode de préparation de cryobroyage

La première technique de préparation des mélanges est le cryobroyage. Cette méthode consiste à mélanger des poudres à froid afin d'obtenir un mélange 100 % cristallisé sans passer par une phase liquide ; ce qui permet de ne pas avoir à cristalliser les mélanges. La température de fusion de l'acide oléique est de 11 °C, c'est le composé pur qui a la plus basse température de fusion. Ainsi, il est nécessaire de travailler à des températures inférieures à 11 °C. De plus, la technique de préparation traditionnelle nous a permis de connaître les températures eutectiques des dérivés de lidocaïne, (environ -20 °C pour (AO : LD_{bu}) et environ -10 °C pour (AO : LD_{iso})) ainsi nous devons également être à une température inférieure à la température eutectique pour réaliser les expériences. La technique de cryobroyage que j'ai utilisée nécessite l'utilisation d'azote liquide (-196 °C), ce qui est idéal pour nos systèmes et nous permet d'écarter le risque de fusion (solidus et liquidus).

Nous avons réalisé des essais sur le système AO : LD au laboratoire SMS à Rouen à l'aide d'un vibrobroyeur. Nous avons réalisé deux séries de cryobroyages. La première série a été réalisée pour deux compositions différentes : 60 mol% et 70 mol% (en acide). Les températures de fusion ont été observées par microscopie optique à $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ et vers $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour 60 mol% et 70 mol% respectivement. Ces résultats étaient prometteurs et cohérents avec le diagramme de phases présenté dans la figure 3-7 (diagramme A). Nous n'avons pas pu analyser les échantillons par DSC sur cette série car il était difficile de conserver les échantillons en dessous de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ plus d'une heure. La deuxième série a été réalisée aux compositions 60 mol% et 67 mol%. Les échantillons ont été analysés par DSC, cependant aucun signal n'a pu être observé. Il semble que l'échantillon atteigne la fusion avant d'être dans l'appareil, ainsi la préparation du creuset de DSC pour l'analyse semble être l'étape limitante de cette analyse. Ces premiers résultats étaient prometteurs puisque nous avons réussi à produire des mélanges 100 % cristallisés pour des compositions qui ne présentaient aucune cristallisation avec la méthode traditionnelle.

A l'issue de mon stage à Rouen nous avons décidé de poursuivre la technique de cryobroyage à l'ICCF. Nous avons adapté la technique à notre matériel ; ainsi nous avons réalisé des cryobroyages à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Nous avons réalisé un cryobroyage sur le système AO : LD. Les composés purs étaient pesés et mélangés/broyés (sous forme solide) une dizaine de minutes à l'aide du mortier et du pilon, placés dans de l'azote liquide. Cette technique se rapproche du cryobroyage réalisé au laboratoire SMS mais l'action mécanique est moins puissante. Le mélange AO : LD à 67 mol% a été préparé par cryobroyage, puis analysé par DSC (les détails du protocole sont présentés dans le chapitre 2). La figure 3-8 présente le thermogramme du cryobroyage de AO : LD à 67 mol%. Sur ce thermogramme, nous pouvons observer que le mélange (AO : LD) à 67mol% présente le signal correspondant à l'eutectique vers $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce résultat est très positif, car pour la première fois nous avons pu estimer la température eutectique du mélange à (AO : LD) à 67 mol%, de plus tout l'échantillon était entièrement cristallisé.

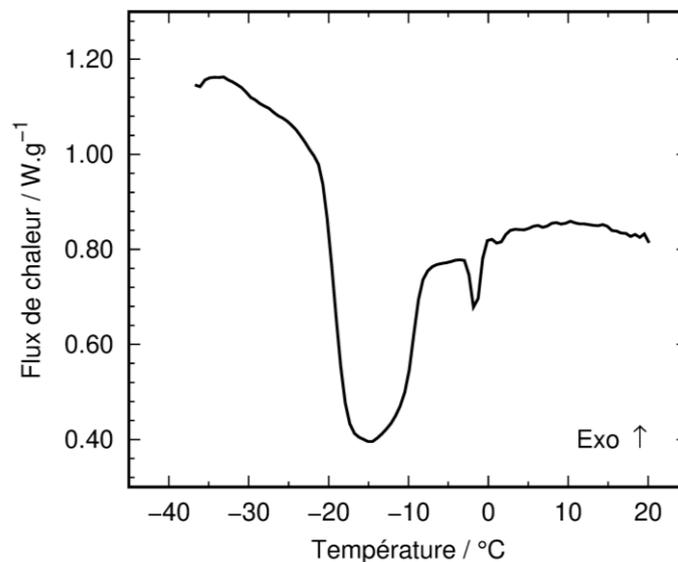


Figure 3-8 : Thermogramme du cryobroyage du mélange AO : LD à 67 mol% mesuré entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cette technique est très prometteuse, cependant elle demande beaucoup de technicité, en particulier à cause du maintien de l'échantillon à basse température. De plus, le broyage à main étant moins puissant que celui mécanique, il y a plus de risque que la préparation soit moins bien réalisée, ainsi il serait nécessaire de vérifier la composition de l'échantillon. Bien que cette technique ait donné des résultats très positifs, nous avons décidé de nous orienter vers une troisième méthode de préparation.

3.1.3. Méthode de préparation par des isothermes longues

Cette méthode consiste à placer le mélange à une température légèrement inférieure à la température eutectique et de laisser le mélange cristalliser lentement : nous l'appelons l'isotherme longue. Dans le cadre de cette thèse les mélanges ont été placés au congélateur à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant au moins trois semaines. A l'issue de cette isotherme longue, les échantillons étaient tous entièrement cristallisés.

Comme pour la méthode traditionnelle, les systèmes ont été analysés par DSC et microscopie optique. Les protocoles expérimentaux sont présentés dans le chapitre 2. Les compositions étudiées, ainsi que les températures eutectiques mesurées par DSC et microscopie sont présentées en annexe dans les tableaux A3-5, A3-6 et A3-7 pour les DES à base de LD, LD_{bu} et LD_{iso}, respectivement).

En complément de la DSC, la température de l'eutectique a été déterminée par microscopie. La figure 3-9 présente les images prises au microscope optique pour le mélange (AO : LD_{bu}) à 60 mol% (en acide) entre -22 et $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Afin de déterminer la température du solidus, nous avons utilisé un programme qui calcule automatiquement l'intensité de la luminosité de l'échantillon sur toutes les photographies d'une expérience [11]. Nous avons corrélié la dissolution des cristaux avec l'augmentation de la brillance. Comme nous pouvons le voir dans la figure 3-9, à $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ l'image est majoritairement sombre, vers $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ la luminosité augmente, puis vers $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ les cristaux deviennent très blancs. Nous pouvons supposer que le composé n'est pas cristallin à 100 % à $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lorsque le solide commence à fondre, les molécules sont plus mobiles et se réorganisent, augmentant la cristallinité du système et par conséquent la brillance. La température de l'eutectique peut être estimée soit à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ quand la luminosité augmente, soit à $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ quand la luminosité diminue. Nous avons choisi d'estimer la température eutectique lorsque la brillance augmente, ce qui correspond au début de la mobilité des molécules [11]. Nous avons utilisé ce logiciel car la détermination du solidus dans ces conditions est difficile, parallèlement nous pouvons confirmer ce résultat visuellement sur les photographies. Dans le cas du mélange (AO : LD_{bu}) à 60 mol% (en acide) (figure 3-9), nous avons estimé le solidus est vers $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

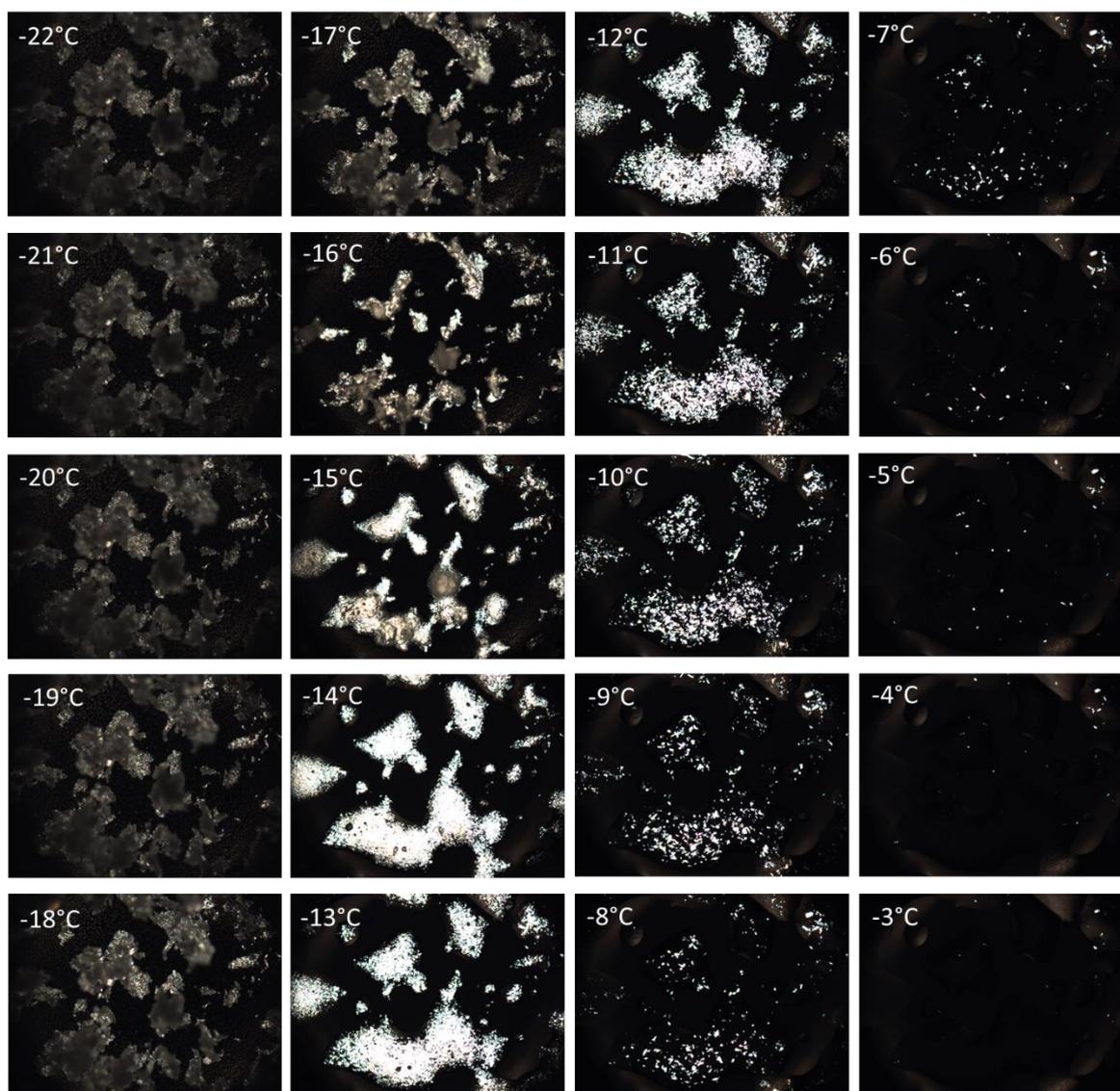


Figure 3-9 : Images du DES (AO : LD_{bu}) à 60 mol% (en acide) obtenues par microscopie optique sous lumière polarisée entre -22 et -3 °C. Chaque image correspond à 5 mm² de l'échantillon.

Les mesures de DSC et de microscopie optique nous ont permis de déterminer les températures eutectiques à toutes les compositions, nous avons ainsi pu compléter les diagrammes de phases solide-liquide pour les trois DES. Seules les températures des liquidus aux compositions proches de l'eutectique n'ont pas pu être mesurées par cette méthode car les signaux en DSC du liquidus et du solidus n'étaient pas assez séparés. Les trois diagrammes de phases sont présentés dans la figure 3-10. Comme pour la figure 3-7, la figure A correspond au DES (AO : LD), la figure B au DES (AO : LD_{bu}) et la figure C au DES (AO : LD_{iso}). Seules les valeurs expérimentales des solidus et liquidus sont présentées dans ces diagrammes. Afin de vérifier que ces trois systèmes pouvaient être considérés comme DES, nous avons ajouté les températures de fusion des mélanges idéaux déterminés grâce à l'équation de Schroeder-Van-Laar (expliqué dans le chapitre 1) [12] :

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{fusion} H_{m,i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{fusion,i}^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (3.2)$$

Les enthalpies de fusion des composés purs ont été obtenues par les mesures en DSC (méthode traditionnelle). Les valeurs sont 39 kJ/mol pour AO, 16 kJ/mol pour LD, 14 kJ/mol pour LD_{bu} et 26 kJ/mol pour LD_{iso} (avec une incertitude de +/- 3%).

Grâce à cette dernière méthode nous avons déterminé ou confirmé la température eutectique des mélanges. Le DES (AO : LD) présente une température eutectique vers -21 °C ($\pm 2\text{ °C}$) et la composition eutectique est proche de 67 mol % (en acide) (entre 60 et 70 mol %) (figure 3-10 (A)). Lorsque nous comparons les températures eutectiques entre le diagramme que nous avons construit et la courbe idéale (en jaune), nous constatons un écart d'environ 25 °C . A titre de comparaison, pour le DES le plus étudié (ChCl + urée) cet écart est d'environ 50 °C [13]. Cet écart nous confirme qu'il existe des interactions spécifiques, comme des liaisons hydrogène, dans le mélange. Cet écart est conséquent et nous permet d'affirmer que le mélange (AO : LD) est un DES.

Le second mélange composé d'acide oléique et du dérivé LD_{bu} présente une température eutectique proche de -21 °C ($\pm 2\text{ °C}$) comme le mélange à base de lidocaïne, et la composition eutectique est proche de 67 mol% (en acide) (entre 60 et 70 mol%) (figure 3-10 (B)). Nous constatons un écart de 20 °C pour la température eutectique avec la courbe idéale, nous confirmant que le mélange (AO : LD_{bu}) est également un DES.

Enfin, le mélange (AO : LD_{iso}) est celui qui possède une température eutectique vers -10 °C ($\pm 2\text{ °C}$) et la composition eutectique est proche de 70 mol% (en acide) (entre 67 et 75 mol%) (figure 3-10(C)). L'écart de température eutectique entre la courbe idéale et les résultats expérimentaux est de 18 °C , ce qui confirme également que le mélange (AO : LD_{iso}) est un DES.

Ainsi, nous avons construit les diagrammes de phases solide-liquide des trois mélanges (AO : LD), (AO : LD_{bu}) et (AO : LD_{iso}) à l'aide de trois méthodes de préparation des mélanges (par fusion- cristallisation, par cryobroyage et par longue isotherme). Nous avons pu déterminer les températures ainsi que les compositions eutectiques et nous avons vérifié que les mélanges étaient des DES, grâce à la comparaison de nos résultats expérimentaux à un modèle idéal sans interaction.

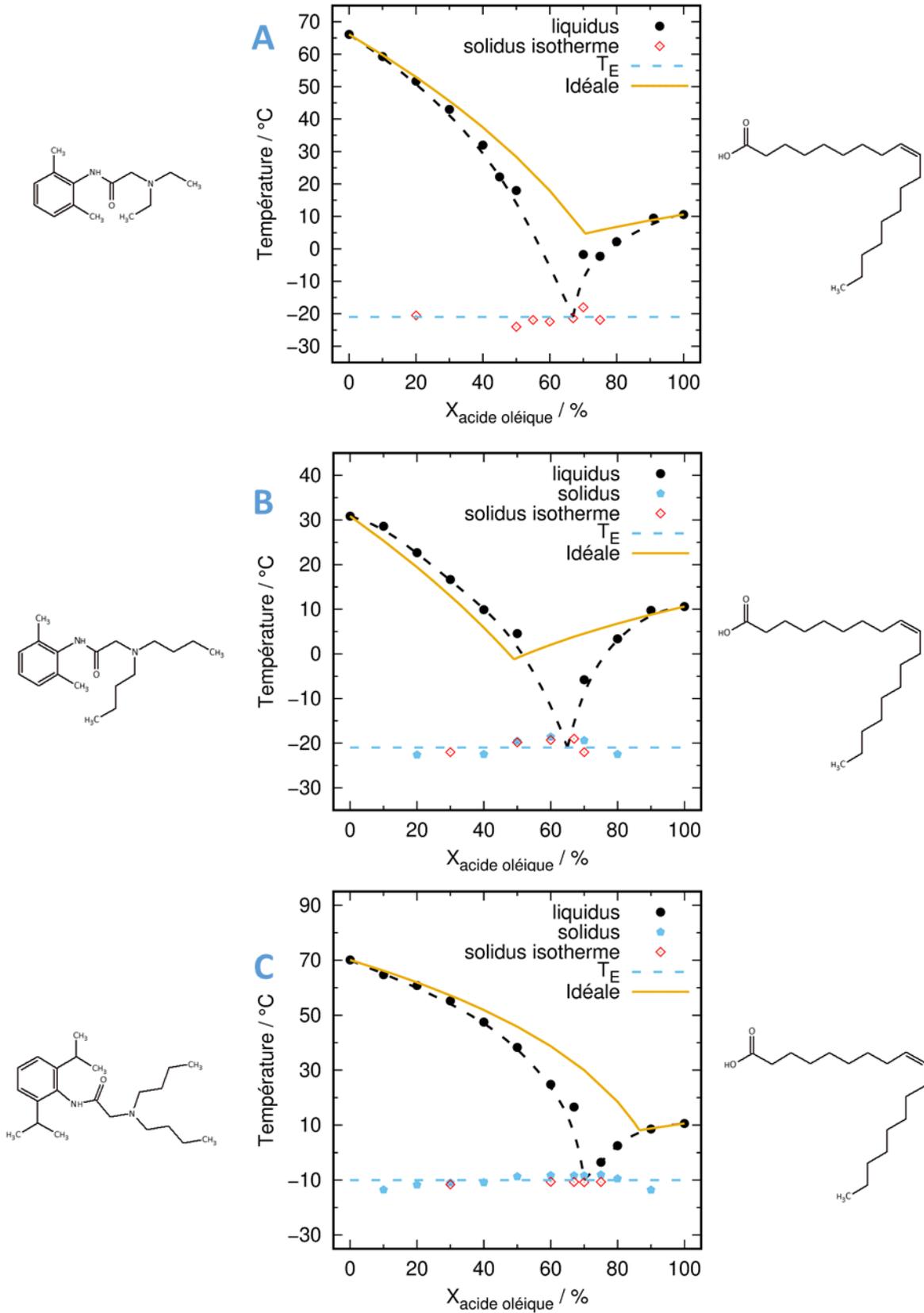


Figure 3-10 : Diagrammes de phases solide-liquide des systèmes AO : LD (A), AO : LD_{bu} (B) et AO : LD_{iso} (C). Les résultats expérimentaux pour le liquidus sont représentés par les ronds noirs. Les pentagones bleus représentent le solidus obtenu par la méthode traditionnelle et les losanges rouges correspondent au solidus obtenu par l'isotherme longue. Les lignes en pointillés sont tracées pour visualiser les transitions liquidus (noir) et les solidus (bleu). La courbe jaune représente le diagramme idéal obtenu par l'équation de Schroeder-Van-Laar. Les résultats ont été obtenus par des analyses de calorimétrie différentielle à balayage.

3.2. Etude de l'ionicté des systèmes

L'absence de cristallisation aux compositions proches de l'eutectique nous a amené à nous questionner sur la nature des composés dans les mélanges. Afin d'étudier les interactions intermoléculaires, nous avons réalisé une étude de spectroscopie infrarouge des trois systèmes sur toute la gamme de concentration. Le protocole expérimental pour l'étude de l'ionicté des DES est détaillé dans le chapitre 2. Les mesures des DES à base de LD et LD_{bu} ont été faites en surfusion à 50 °C, cela n'a pas été possible pour les dérivés à base de LD_{iso} qui cristallisaient trop rapidement à cette température.

Les spectres infrarouges mesurés pour le mélange AO : LD sont présentés dans la figure 3-11, les spectres des DES avec les dérivés de lidocaïne sont présentés en annexe (figure A3-1 pour le DES (AO : LD_{bu}) et la figure A3-2 pour le DES (AO : LD_{iso}). Le spectre de l'acide oléique est représenté en bleu et celui de la lidocaïne en rouge, les mélanges AO : LD sont représentés en noirs (en vert le mélange à 70 mol% (en acide)). Nous pouvons observer la bande d'élongation du carbonyle de l'acide oléique vers 1710 cm⁻¹ [14] et la bande de la lidocaïne vers 1680 cm⁻¹. Lorsque nous comparons les spectres infrarouges des composés purs et des mélanges, nous pouvons observer l'apparition d'une bande vers 1560 cm⁻¹ qui est maximale pour une concentration proche de la composition eutectique. Cette bande IR est absente des spectres de la lidocaïne et de l'acide oléique. Elle correspond à une vibration d'élongation d'un groupement carbonate [14], provenant de la présence d'oléate : acide oléique sous forme ionique (espèces COO⁻). Ces spectres infrarouges nous prouvent que des espèces ioniques sont présentes dans le DES, celui-ci serait en réalité composé d'acide oléique et de lidocaïne sous formes neutre et ionique ; ainsi quatre espèces coexistent dans le système. En comparant les spectres pour l'ensemble des compositions d'un DES, nous pouvons observer que la quantité d'ions semble maximale lorsque la concentration est proche de la composition eutectique. Cette observation est également valable pour les deux systèmes construits avec les dérivés de lidocaïne.

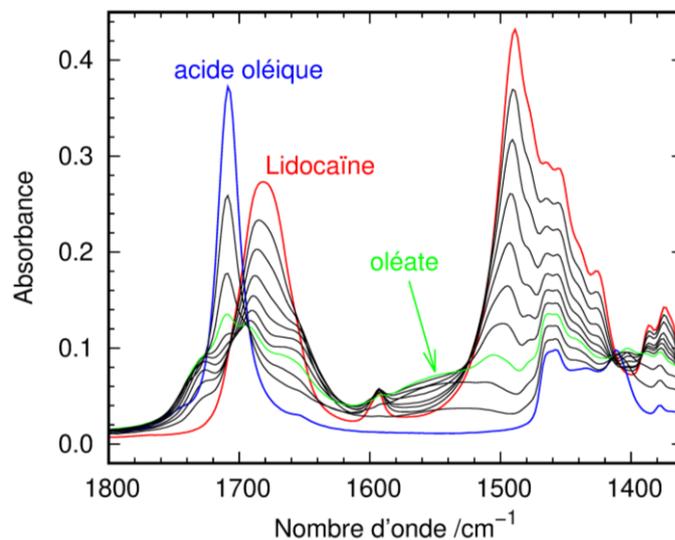


Figure 3-11 : Spectres infrarouges du système AO : LD entre 1800 et 1360 cm⁻¹ mesurés à 50 °C. Le spectre de l'acide oléique est bleu, celui de la lidocaïne rouge et ceux des mélanges sont en noirs sauf le mélange à 70 mol% (en acide) qui est représenté en vert.

Grâce à l'intensité de la bande correspondant aux carbonates à 1560 cm⁻¹. Nous pouvons estimer l'évolution de la quantité d'ions COO⁻ dans les mélanges en fonction de la composition des mélanges. La figure 3-12 présente l'ionicté des trois DES en fonction de la composition des DES, exprimée en quantité d'acide oléique (mol%).

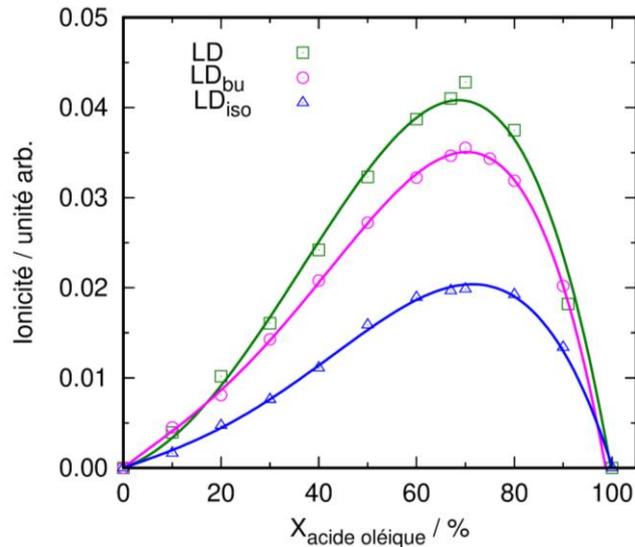


Figure 3-12 : Ionicité des trois DES exprimés en fonction de la quantité d'acide oléique (X_{OA} , mol%). La courbe verte représente le DES (AO : LD), la courbe rose représente le DES (AO : LD_{bu}) et la courbe bleue représente le DES (AO : LD_{iso}). Les séries avec LD et LD_{bu} ont été mesurées à 50 °C, tandis que celle avec LD_{iso} a été mesurée à 80 °C.

Pour les trois DES nous constatons que l'ionicité est maximale lorsque la concentration est proche de 70 mol% (en acide). Pour les trois DES nous avons estimé les compositions eutectiques à des concentrations proches de 67-70 mol% (en acide), ce qui est en corrélation avec l'ionicité des systèmes. Nous remarquons également que le DES à base de LD a une ionicité plus importante que celui à base de LD_{bu}, ainsi le DES (AO : LD) possède une plus grande quantité d'ions.

Afin de comparer le DES à base de LD_{iso} mesuré à 80 °C et de LD mesuré à 50 °C, nous avons réalisé une seconde étude de spectroscopie infrarouge sur le DES (AO : LD) à 67 mol% (en acide) à différentes températures. Les spectres mesurés sont présentés en annexe dans la figure A3-3. Dans cette étude, nous pouvons observer que lorsque la température augmente, l'intensité de la bande COO⁻ diminue. La température impacte fortement l'ionicité du système, en effet lorsque la température augmente de 50 °C à 80 °C l'absorbance diminue de 0,01. Or la différence d'intensités des bandes COO⁻ entre LD à 50 °C et LD_{iso} à 80 °C est d'environ 0,03 (pour les DES à 67 mol en acide), ainsi le DES (AO : LD) est plus ionique que le DES à base de LD_{bu} et probablement plus ionique que LD_{iso}.

Grâce à une étude de RMN, Bica et ses collaborateurs, ont expliqué que la diminution de la température de fusion est due à la liaison hydrogène formée entre le groupement amine tertiaire de la lidocaïne et le groupement acide de l'acide oléique (la figure 3-13 présente la liaison hydrogène du système) [2]. Griffin et ses collaborateurs ont réalisé une étude portant sur un DES, similaire à ceux que nous étudions, composé d'acide décanoïque et de lidocaïne [14]. Ces derniers ont réalisé une étude de spectroscopie infrarouge, ils ont observé la bande à 1550 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation asymétrique des ions carboxylates de l'acide décanoïque déprotoné ainsi qu'une bande à 1710 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation du carbonyle. Ils ont confirmé la présence d'espèces ioniques et neutres dans le mélange. Ils ont pu estimer par la suite que le DES (acide décanoïque : LD) est ionisé à hauteur de 25 %, ce qui atteste d'un échange de proton entre les espèces. Ils ont également observé, par spectroscopie infrarouge, une bande à 1690 cm⁻¹ qui pourrait correspondre à la liaison hydrogène entre le carbonyle et l'acide décanoïque protoné. Ainsi, leur étude prouve que le mélange (acide décanoïque : LD) possède en réalité quatre espèces ioniques et neutres, le DES présente à la fois un échange de proton et une liaison hydrogène [14].

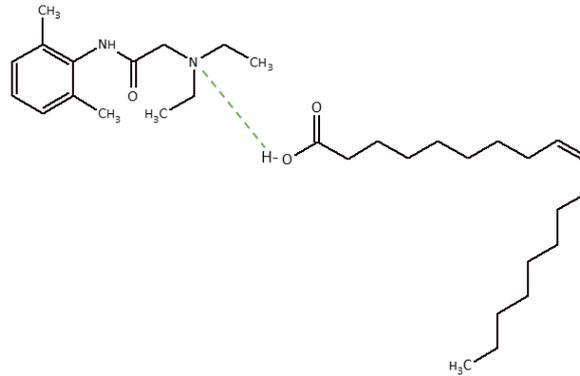


Figure 3-13 : Liaison hydrogène formée entre l'acide oléique et la lidocaïne.

Nos résultats sont en accord avec ceux présentés par Griffin et ses collaborateurs, nous sommes en présence de quatre espèces neutres et ioniques dans le DES (AO : LD). Les espèces ioniques sont présentes en plus grande quantité aux compositions proches de l'eutectique, et ce sont probablement ces interactions qui induisent l'écart à l'idéalité observé dans les diagrammes de phases. Il semble exister une corrélation entre la présence d'ions et la déviation de la température eutectique par rapport aux mélanges idéaux (calculés par l'équation de Schroeder-Van-Laar). De plus, le DES à base de lidocaïne semble être celui qui montre la plus grande ionicité.

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, la construction des diagrammes de phases solide-liquide de trois DES à base d'acide oléique et de lidocaïne ou de ses dérivés a été présentée. Trois méthodes de préparation des systèmes ont été développées et employées dans le but de favoriser la cristallisation. Les trois systèmes ont une composition eutectique proche de 67 -70 mol % (en acide). Les températures eutectiques ont été mesurées vers $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les DES à base de LD et LD_{bu} et vers $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le DES composé de LD_{iso}. Ceci illustre la difficulté que peut représenter la construction des diagrammes de phases de systèmes métastables tels que ceux étudiés dans ce chapitre. Les trois systèmes ont été comparés à un mélange idéal calculé par l'équation de Schroeder-Van-Laar, ils ont tous présenté un écart à l'idéalité d'une vingtaine de degrés, ce qui nous permet de confirmer l'existence de solvants eutectiques « profonds ». Cet écart de température par rapport au mélange idéal indique également que ces systèmes possèdent des interactions spécifiques. Une étude de spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence d'espèces ioniques dans le système (ions oléates et lidocaïne chargée NH⁺). Nous avons observé une corrélation entre la composition eutectique et la quantité d'ions. La présence d'ions dans les systèmes pourrait donc être à l'origine de la déviation de la température eutectique par rapport aux systèmes idéaux.

J'ai poursuivi mes travaux de thèse par l'étude du DES (AO : LD) mélangé à l'eau. Ce solvant aqueux m'a particulièrement intéressé car il possède une LCST (Lower Critical Solution Temperature). J'ai donc réalisé une étude complète sur l'évolution de la température critique dans ce système. Ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant. En continuité avec ce deuxième chapitre, la présence d'ions oléates sera également une propriété qui sera sondée pour caractériser dans le mélange aqueux.

Références

- [1] E. L. Smith, A. P. Abbott, et K. S. Ryder, « Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 21, p. 11060-11082, nov. 2014.
- [2] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane, et R. D. Rogers, « Liquid forms of pharmaceutical co-crystals: exploring the boundaries of salt formation », *Chem. Commun. Camb. Engl.*, vol. 47, n° 8, p. 2267-2269, févr. 2011.
- [3] F. Pena-Pereira et J. Namieśnik, « Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes », *ChemSusChem*, vol. 7, n° 7, p. 1784-1800, 2014.
- [4] B. Tang et K. H. Row, « Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences », *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.*, vol. 144, n° 10, p. 1427-1454, oct. 2013.
- [5] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, et I. M. Marrucho, « Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 10, p. 2416-2425, oct. 2014.
- [6] D. Y. Cartigny, « Diagrammes de phases appliqués à la cristallisation ». 2018, Consulté le: juill. 27, 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://cristech.cnrs.fr/IMG/pdf/Y_CARTIGNY_Diagramme_phases_CRISTECH_2018.pdf.
- [7] P. Richet, *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie*. Sciences Belin Sup., 2000.
- [8] G. Knothe et R. O. Dunn, « A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 86, n° 9, p. 843-856, sept. 2009.
- [9] M. Suzuki, T. Ogaki, et K. Sato, « Crystallization and transformation mechanisms of α , β - and γ -polymorphs of ultra-pure oleic acid », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 62, n° 11, p. 1600-1604, 1985.
- [10] M. Kobayashi, F. Kaneko, K. Sato, et M. Suzuki, « Vibrational spectroscopic study on polymorphism and order-disorder phase transition in oleic acid », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 23, p. 6371-6378, nov. 1986.
- [11] J.-M. Andanson, E. Bordes, J. Devémy, F. Leroux, A. A. H. Pádua, et M. F. C. Gomes, « Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 16, n° 5, p. 2528-2538, avr. 2014.
- [12] I. Prigogine et R. Defay, *Chemical thermodynamics*. London: Longmans Green, 1953.
- [13] L. J. B. M. Kollau, M. Vis, A. van den Bruinhorst, A. C. C. Esteves, et R. Tuinier, « Quantification of the liquid window of deep eutectic solvents », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 95, p. 13351-13354, nov. 2018.
- [14] P. J. Griffin, T. Cosby, A. P. Holt, R. S. Benson, et J. R. Sangoro, « Charge Transport and Structural Dynamics in Carboxylic-Acid-Based Deep Eutectic Mixtures », *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, n° 31, p. 9378-9385, août 2014.

Chapitre 4 - Etude du Système DES (AO : LD) - H₂O

Comme nous l'avons introduit dans le premier chapitre, un solvant SHS (*Switchable Hydrophilicity Solvent*) est formé d'eau et d'espèce organique, il a la capacité de passer d'un état homogène à biphasique liquide-liquide en fonction des conditions [1]. L'une des transitions liquide-liquide existante est la LCST (ou Température de Solution Critique Inférieure), cette transition consiste à passer d'une solution liquide homogène à une solution liquide-liquide lorsque la température augmente [2].

Les solvants présentant une LCST peuvent être particulièrement intéressants dans des procédés de séparations. Par exemple, le liquide ionique aqueux, (composé de l'anion N-Trifluorométhanesulfonyl leucine, du cation tétrabutylphosphonium) [P_{4,4,4,4}][Tf-Leu] - H₂O, a été utilisé pour l'extraction de protéine comme la cytochrome c (notée Cyt.c) [3], [4]. La Cyt.c a d'abord été dissoute dans de l'eau puis le liquide ionique est ajouté (figure 4-1, a). Le liquide ionique correspond à la phase inférieure et l'eau à la phase supérieure. Le système est ensuite mélangé et refroidi à 20 °C afin d'obtenir un mélange homogène (figure 4-1, b). Ensuite, le mélange est chauffé à 25 °C pour dépasser la température critique (vers 22 °C) et atteindre la séparation de phases, comme nous pouvons le constater sur la figure 4-1 (c) la Cyt.c a pu être extraite efficacement de la phase aqueuse. Moins de 0,1 % de la concentration initiale de Cyt.c a été détecté dans l'eau à l'issue de l'extraction (quantification de l'efficacité de l'extraction par spectrophotométrie UV-Visible) [3], [4]. Une seconde étude portant également sur l'extraction de protéines, telles que le Cyt.c et l'azocasein, a été réalisée [5]. Le mélange à base de liquide ionique (N,N-diméthyl-N-(N',N'-diméthylaminoéthyl) ammonium acétate) et d'eau est homogène à 25 °C puis se sépare en deux phases liquides à 45 °C. Le liquide ionique a pu extraire quasiment 100 % de Cyt.c et environ 95 % de l'azocasein [5].

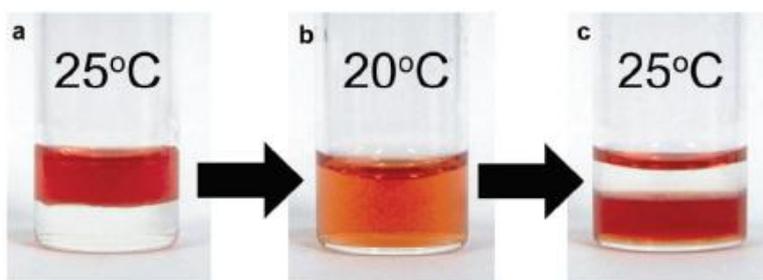


Figure 4-1 : Images de l'extraction de la protéine Cyt.c en phase aqueuse par le liquide ionique [P_{4,4,4,4}][Tf-Leu] - H₂O. Image reproduite avec la permission de Royal Society of Chemistry [4].

Ce chapitre est consacré à l'étude du DES composé d'acide oléique et lidocaïne en solution aqueuse. Ce mélange est un liquide homogène transparent à 20 °C, lorsque la température augmente le mélange devient trouble puis se sépare en deux phases liquides distinctes. Ainsi, ce mélange présente une LCST, la figure 4-2 présente le schéma de la séparation de phases du mélange DES-H₂O sous l'influence de la température. A gauche le mélange est homogène, les molécules de lidocaïne et d'acide oléique sont miscibles à l'eau, tandis qu'à droite, à plus haute température, ces molécules deviennent immiscibles à l'eau et deux phases liquides distinctes apparaissent.

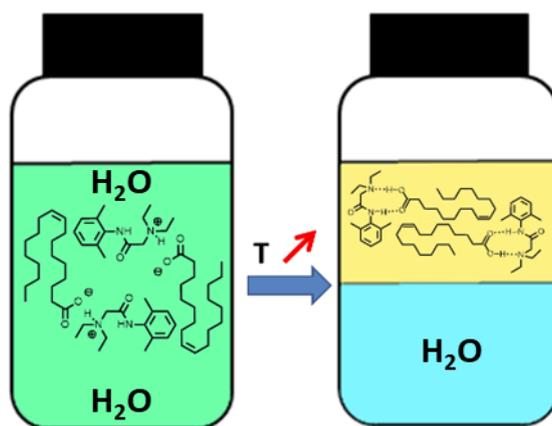


Figure 4-2 : Séparation de phases liquide-liquide du mélange DES (AO : LD) - H₂O induite par l'augmentation de la température. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [6].

La LCST correspond à la température de séparation de phases la plus basse de tout le diagramme de phases [2]. Dans cette thèse nous emploierons le terme température critique (TC) lorsqu'il s'agit de la température de séparation de phases mais qu'il existe une TC plus basse pour une autre composition DES/eau. Nous avons réalisé une étude se focalisant sur la caractérisation physico-chimique du système DES (AO : LD)-H₂O et de sa LCST. Nous avons débuté notre étude par la détermination des températures critiques de ces mélanges. L'objectif de cette première étape de notre analyse était de vérifier l'existence de cette transition sur le système à différentes compositions en modifiant les deux ratios AO : LD et DES-H₂O. La connaissance du diagramme de phases permettra dans un second temps de sélectionner une composition efficace pour une application d'extraction. Grâce à une étude de microscopie optique en température, nous avons déterminé la température de séparation de phases liquide-liquide des différents systèmes. L'enregistrement automatique d'images en fonction de la température est une technique visuelle efficace qui permet d'observer la transition d'un liquide homogène vers un système biphasique. Les principales limitations de cette approche sont l'absence d'agitation et le faible volume d'échantillon (possible impact de l'interaction entre le support et le solvant).

Après avoir déterminé les TC, nous avons identifié les espèces chimiques présentes lorsque le système est homogène et lorsque la séparation de phases a lieu. L'utilisation d'un imageur par spectroscopie infrarouge (FT-IR imageur) a permis d'analyser les compositions chimiques des différents mélanges avant et après séparation de phases. Cette technique permet de cartographier un échantillon et d'identifier les espèces présentes (par spectroscopie IR). Les analyses réalisées par le FT-IR imageur ont permis d'identifier les espèces présentes, mais également de comprendre l'origine de la séparation de phases.

Par la suite, une étude sur la composition du système biphasique a été réalisée afin de déterminer l'efficacité de la séparation de phases entre le DES et l'eau. Trois techniques ont été sélectionnées pour caractériser le système. La chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (HPLC/MS) permet d'analyser la quantité de DES présent en phase aqueuse après séparation de phases. De plus, la quantité d'eau dans la phase organique et aqueuse a été déterminée par des titrations de Karl Fischer et la quantité de DES (ratio AO : LD) a été évaluée par la RMN quantitative du proton.

Notre étude sur la LCST des systèmes DES-H₂O s'est poursuivie lorsque deux paramètres expérimentaux ont été modifiés : le pH et l'ajout de CO₂. L'objectif était de vérifier si le changement d'un paramètre avait un impact sur la température de séparation de phases.

Le premier paramètre que nous avons choisi de tester est le pH. La TC du mélange DES (1 : 1)-H₂O (50-50 masse%) a été déterminée lorsque le pH (initialement de 7,2) était augmenté (pH > 8) par l'ajout de base (NaOH) et diminué (pH < 6) par l'ajout d'acide (HCl). Les TC ont été déterminées par microscopie. Si, le pH permet de moduler la LCST du système en modifiant les concentrations des espèces ioniques, alors la température de séparation serait adaptable pour des applications nécessitant une séparation sur une large gamme de température. De plus, connaître l'évolution du système en fonction du pH permet de vérifier si ce solvant peut être utilisé dans une gamme d'application où le pH de l'expérience est différent de 7,2.

Le second paramètre que nous avons étudié est la présence de CO₂ dans le mélange. Il a déjà été montré dans la littérature que l'ajout de CO₂ dans un système SHS diminuait la température critique. En effet, le groupe d'Ohno a abaissé la TC d'un mélange d'eau et d'un liquide ionique de 5 °C par l'ajout de CO₂ [7]. Notre objectif était d'observer si la TC du DES (1 :1)-H₂O (50-50 masse%) pouvait également être abaissée en ajoutant du CO₂. L'intérêt est de pouvoir obtenir un mélange biphasique en utilisant un autre stimulus similaire aux travaux menés sur les liquides ioniques par le groupe de Ohno et ses collaborateurs.

4.1. Transition liquide-liquide des mélanges DES - H₂O

Nous avons débuté l'étude par le mélange de DES composé d'acide oléique et de lidocaïne (AO : LD) au ratio molaire (1 : 1) et d'eau, aux proportions massiques 50-50, dans ce chapitre nous noterons ce mélange « DES (1 : 1)-H₂O à 50-50 ». Ce mélange est homogène à 20 °C, lorsque nous tenons dans une main un flacon de quelques millilitres contenant le mélange, le liquide devient blanc en quelques secondes. Cette première expérience nous a prouvé que le mélange présentait une séparation de phases liquide-liquide lorsque la température augmentait légèrement. Afin de déterminer la température de séparation de phases du mélange DES (1 :1)-H₂O 50-50 masse%, nous avons observé l'évolution du mélange en fonction de la température par microscopie optique. Cette technique nous a permis d'observer la séparation de phases lors de la chauffe ainsi que la remixtion lors du refroidissement.

L'étude de microscopie a été effectuée à l'aide d'un microscope optique équipé d'une platine thermo-régulée. Cette étude a été initiée avec le mélange DES (1 :1)-H₂O à 50-50. La figure 4-3 présente des images prises au microscope lors de la chauffe et du refroidissement d'un mélange. L'échantillon présente une phase homogène à 20 °C, lorsque le mélange est chauffé au-dessus de 25 °C, des centaines de gouttes apparaissent en quelques secondes (images A à C). Lorsque la température continue d'augmenter, les gouttes s'agglomèrent et deux phases distinctes peuvent être observées. Lorsque le mélange est refroidi, l'interface entre les deux phases liquides disparaît lentement à environ 24 °C, ce qui correspond à la reformation d'un liquide homogène (images D à F). Ce phénomène a pu être observé au cours de plusieurs cycles. Cette transition de phases liquide-liquide est donc réversible et répétable. Ces travaux sont la première étude qui a été faite sur un système DES – eau présentant une LCST.

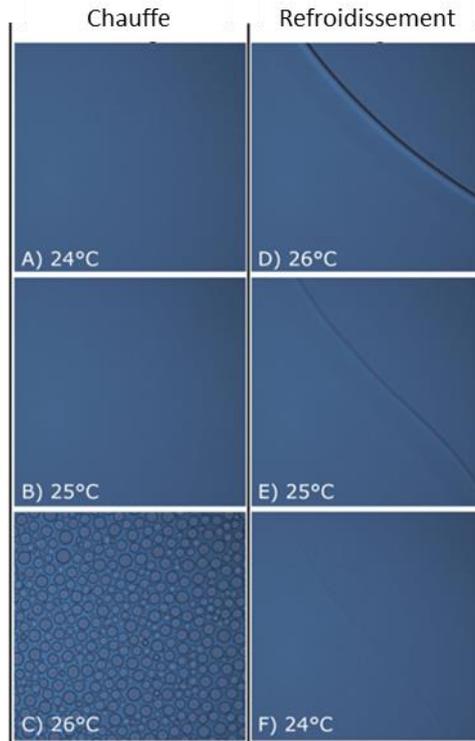


Figure 4-3 : Evolution de la transition de phases liquide-liquide du mélange DES (1 : 1) – H₂O à 50 – 50, observée au microscope optique. Les images A à C ont été prises lors de la chauffe de 24 à 26 °C. Les images D à E ont été prises lors du refroidissement de 26 à 24 °C. Les vitesses de chauffe et refroidissement étaient de 0,1°C/min. Chaque image correspond à une surface de 750 μm x 750 μm de l'échantillon. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [6].

Afin de vérifier les températures de séparations de phases obtenues par microscopie, nous avons étudié la TC à une plus grande échelle. En microscopie optique, seulement 3 gouttes de liquides sont déposées entre une lame et une lamelle en verre. La TC du DES (1 : 1)-H₂O à 50-50 a été étudiée lorsque 0,40 mL du mélange sont placés dans un tube RMN, nous voulions vérifier que la température de transition n'était pas affectée lorsque les conditions de mesures étaient différentes. Le tube RMN, placé dans un bain thermostaté, est chauffé de 20 à 32 °C à environ 1 °C/min. La figure 4-4 présente les images prises lors de la chauffe du mélange. Le système est homogène à 20 °C, lorsqu'il est chauffé au-dessus de 25 °C il devient trouble, enfin il présente deux phases distinctes à 32 °C (de gauche à droite sur la figure 3) (le système est agité jusqu'à 26 °C). La densité de l'eau est de 1,00 g/cm³ à 25 °C tandis que celle du DES (1 : 1) est de 0,95 g/cm³ [8], ainsi la phase supérieure correspond au DES et la phase inférieure à la phase aqueuse. La température critique à l'échelle macroscopique est déterminée lorsque le mélange devient trouble (ici ≈ 26 °C), ainsi, les températures de séparation mesurées au microscope et par l'étude macroscopique sont semblables. Toutefois, l'étude macroscopique du mélange nous a permis d'établir qu'il est possible d'obtenir deux phases liquides de volumes similaires lorsque le mélange est chauffé moins de 10 degrés au-dessus de la TC. Nous constatons également que les deux phases sont troubles à 32 °C. Nous pouvons supposer qu'il reste une faible quantité de DES dans l'eau et inversement.

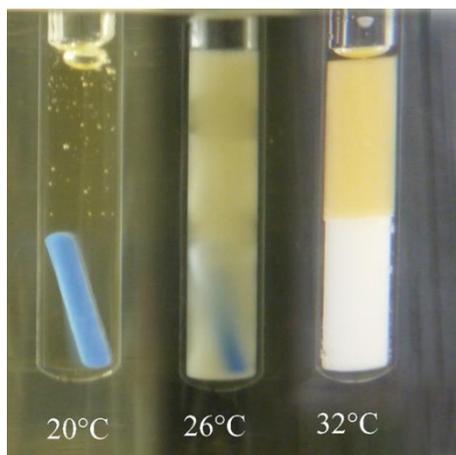


Figure 4-4 : Evolution de la transition de phases liquide-liquide du mélange DES (1 :1) – H₂O à 50 – 50 observée dans un tube RMN. Les images ont été prises lors de la chauffe de 20 à 32 °C. La vitesse de chauffe était de 1 °C/min.

Nous avons ensuite élargi l'étude de microscopie optique à différents ratios de DES et différentes proportions massiques de DES - H₂O. La température critique a été déterminée à plusieurs compositions du mélange DES-H₂O, il est important de noter que la TC peut également exister à d'autres compositions que celles observées dans cette étude. Nous voulions déterminer la température de transition afin de vérifier si celle-ci était dépendante des ratios DES-H₂O et (AO : LD). Le tableau 4-1 résume les TC observées au microscope optique. Tout d'abord, nous avons étudié les mélanges DES-H₂O lorsque la composition massique est fixée à 50-50 masse%. Les mélanges dont le ratio de DES est compris entre 45 et 60 mol% en acide sont tous homogènes liquides à 20 °C et ils présentent une séparation de phases liquide-liquide à 25 °C (entrée 1, tableau 4-1). Lorsque le ratio de DES est supérieur ou égal à 67 mol%, le solvant est déjà biphasique à 20 °C (entrée 2, tableau 4-1). Lorsque les mélanges sont biphasiques à 20 °C, cela peut signifier : soit qu'il existe une TC en dessous de 20 °C, soit que le système passe directement de partiellement solide à biphasique, sans présence de TC liquide-liquide. A un ratio inférieur ou égal à 40 mol% le mélange est partiellement solide à 20 °C (entrée 3, tableau 4-1). Ensuite, nous avons étudié le mélange DES-H₂O lorsque le ratio de DES était fixé à 50 mol% (en acide). Lorsque la proportion massique du mélange DES – H₂O est modifiée à 25 et 75 masse% en DES, la TC reste à 25 °C (entrées 4 et 5, tableau 4-1). La température de séparation peut être augmentée légèrement, à 31 °C pour 10 masse% de DES et à 35 °C pour 90 masse% de DES (entrées 6 et 7, tableau 4-1). Ainsi, le mélange de DES-H₂O présente une TC autour de 25 °C pour le système à la composition massique 50-50 et au ratio molaire de DES (1 : 1). C'est ce système que nous avons sélectionné comme référence, puisqu'il présente la TC la plus basse dans notre étude.

Tableau 4-1 : Températures critiques, déterminées par microscopie, présentées en fonction du ratio molaire du DES (AO : LD) et de la composition massique en DES – H₂O.

Entrées (n°)	X _{AO} (mol%)	DES - H ₂ O (masse%)	TC (°C)
1	45 à 60	50-50	25
2	≥ 67	50-50	X
3	≤ 40	50-50	X
4	50	25-75	25
5	50	75-25	25
6	50	10-90	31
7	50	90-10	35

4.2. Etude de l'iconicité du mélange DES-H₂O

Nous avons étudié le mélange DES (1 : 1)-H₂O à 50-50 à l'aide d'un FT-IR imageur. Cette technologie a été présentée en détails dans le deuxième chapitre. Avec cette technique, nous avons pu mesurer les spectres infrarouges du système de -10 à 40 °C. Ainsi, nous avons pu déterminer la nature des espèces présentes dans le système dans chacune des phases après la séparation de phases liquide-liquide. Un deuxième objectif de cette étude spectroscopique était d'identifier s'il existe un changement à l'échelle moléculaire qui initierait la LCST, en particulier l'évolution de la quantité d'ions oléates avec la température (comme pour le DES dans le chapitre 3).

Les spectres infrarouges du mélange ont été mesurés avec un simple détecteur MCT (mesure d'un seul spectre infrarouge à la fois) entre -10 et 25 °C, lorsque le mélange est liquide homogène, ils sont présentés dans la figure 4-5. La plus grande évolution observée dans les spectres infrarouge est la diminution de la bande carboxylique de l'anion oléate vers 1550 cm⁻¹ [9]. Afin de pouvoir analyser les bandes spécifiques de la lidocaïne et l'acide oléique qui sont moins intenses, nous avons choisi de travailler en mode transmission (lumière infrarouge traverse l'ensemble de l'échantillon) avec des échantillons épais (10 microns) ce qui induit une saturation de la bande des vibrations d'élongation des OH (vers 3400 cm⁻¹).

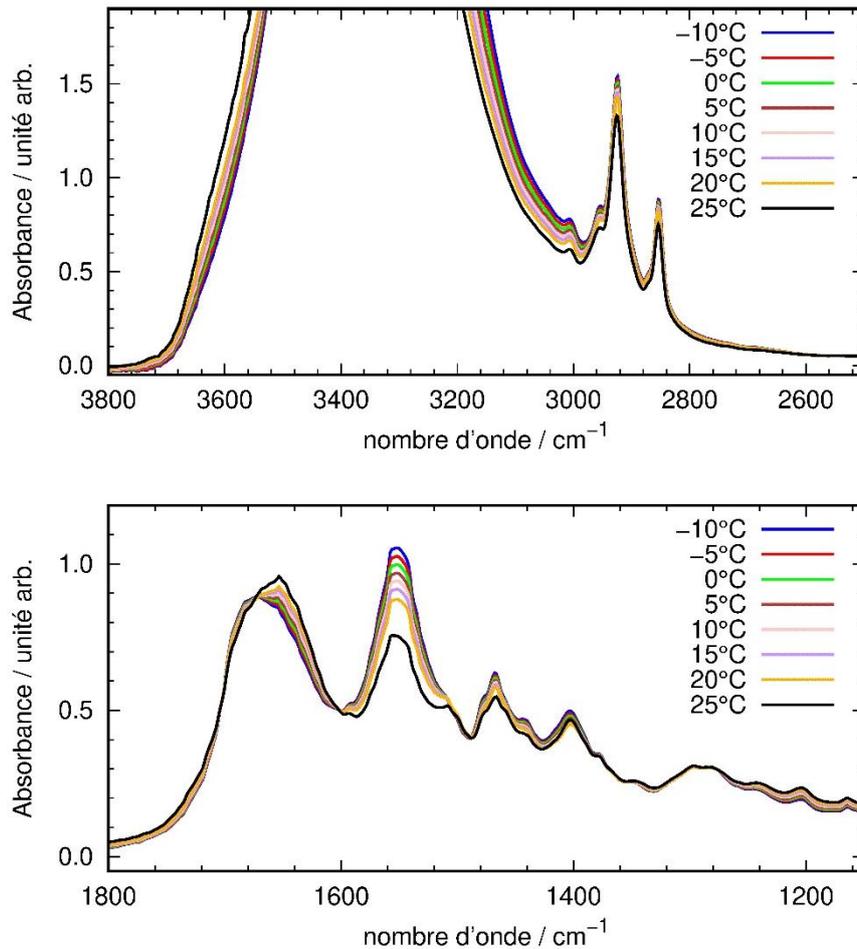


Figure 4-5 : La figure A présente les spectres infrarouge entre 3800 et 2550 cm^{-1} du mélange DES (1 :1)- H_2O à 50-50, entre -10 et 25 °C. La figure B présente un agrandissement de la gamme spectrale comprise entre 1800 et 1200 cm^{-1} . Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [6].

A l'aide des bandes correspondant aux ions oléates à 1557 cm^{-1} et aux CH de l'acide oléique à 2930 cm^{-1} , nous avons pu estimer la quantité d'ions oléates dans le mélange. La figure 4-6 présente le graphique du ratio ions oléates/(CH acide oléique) en fonction de la température, les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT lorsque l'échantillon est homogène. Les points bleus représentent les résultats obtenus grâce au détecteur FPA (mesurant simultanément des milliers de spectres IR) lorsque l'échantillon est biphasique. Dans ce cas, seuls les spectres de la phase organique ont été utilisés pour estimer le ratio [(ions oléates)/(CH acide oléique)]. Il n'est pas possible d'estimer la quantité d'ions NH^+ de la lidocaïne, car les bandes spécifiques ne sont pas observables. Cependant, nous pouvons supposer que si la quantité d'ions oléates varie, alors la quantité d'ions NH^+ variera de la même manière afin d'assurer l'électroneutralité. En effet, le pH du mélange est de 7,2, ainsi les concentrations des ions H_3O^+ et HO^- sont négligeables, par rapport à la concentration de DES (1 mol/L).

Sur la Figure 4-6, nous pouvons observer que la quantité d'ions diminue linéairement entre -10 et 20 °C, puis diminue drastiquement entre 25 et 40 °C. Il existe donc une corrélation entre la diminution brutale de la quantité d'ions et la TC qui ont lieu à 25 °C. Les formes ioniques de la lidocaïne et de l'acide oléique sont plus solubles dans l'eau [10], dès lors que les quantités en ions diminuent, la solubilité diminue également provoquant très vraisemblablement cette séparation de phases liquide-liquide.

Ainsi, lorsque le mélange est homogène, les molécules de lidocaïne et d'acide oléique existent sous formes ioniques et neutres et sont miscibles à l'eau. Lorsque la quantité d'ion diminue drastiquement, le DES

devient immiscible à l'eau. Cette transition peut être expliquée par les pKa et les solubilités d'AO et LD dans l'eau. La lidocaïne possède un pKa qui est fortement influencé par la température, en effet, ce dernier diminue lorsque la température augmente, par exemple son pKa à 20 °C est de 7,97 alors qu'à 80 °C est de 6,91 [11]. De plus, l'acide oléique montre un changement d'hydrophobicité en fonction du pH. Par exemple, le mélange AO-eau est homogène liquide à 40 °C avec un pH > 9,4 puis il devient biphasique liquide-liquide lorsque le pH est alors inférieur à 7,3 [12]. D'autre part, lorsque l'acide oléique et la lidocaïne sont sous formes neutres, ces espèces sont très peu solubles dans l'eau. En effet, la solubilité de l'acide stéarique (C18 sans insaturation) dans l'eau à 20 °C est de $3 \cdot 10^{-6}$ g/mL [13], [14]. La solubilité des acides gras dans l'eau augmentant avec le nombre d'insaturation [15], nous pouvons estimer que la solubilité d'AO est légèrement plus haute que celle de l'acide stéarique. La solubilité de la lidocaïne dans l'eau dépend grandement du pH. En effet, lorsque le pH de la solution est de 7,25, la solubilité est de 22 mg/g_{solvant}, dès lors que le pH est abaissé à 6,47 grâce à l'ajout d'acide chlorhydrique la solubilité augmente à 236 mg/g_{solvant} [10]. Ainsi, le pKa des espèces est fortement influencé par la température, de plus, les solubilités des espèces neutres sont très faibles mais elles varient fortement avec le pH. Ce sont ces paramètres qui permettent très vraisemblablement au solvant de passer d'une solution homogène à biphasique.

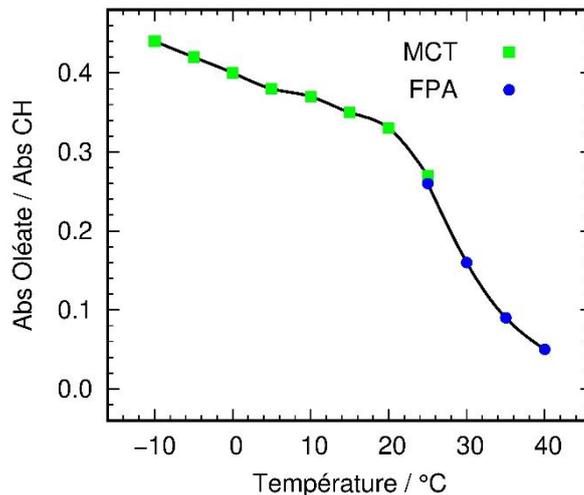


Figure 4-6 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (1 :1) - H₂O à 50-50 en fonction de la température obtenus par spectroscopie infrarouge. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [6].

Afin de compléter notre étude, nous avons également suivi l'évolution des concentrations des espèces lorsque le système est biphasique. Nous avons utilisé un détecteur FPA qui permet de mesurer 16 384 spectres infrarouge. Ainsi, nous avons pu cartographier une partie de notre échantillon en combinant une image prise en lumière visible aux spectres infrarouges. Pour cela, les bandes spécifiques de l'acide oléique (2930 cm^{-1}), de la lidocaïne (1203 cm^{-1}), de l'eau (1635 cm^{-1}) et des ions oléates (1557 cm^{-1}) ont été intégrées à 25, 30, 35 et 40 °C. Les images sont présentées dans la figure 4-7. Chaque ligne correspond à une température, 25, 30, 35 et 40 °C, de haut en bas. La première colonne correspond à l'image visible de l'échantillon, les quatre autres colonnes correspondent aux intégrations spécifiques de l'acide oléique, la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates (gauche à droite). La couleur de chaque pixel correspond à l'intégration de la bande (rouge très concentré à bleu très peu concentré). Pour chaque espèce chimique (acide oléique, lidocaïne, eau et ions oléates) la même échelle de couleur a été utilisée pour toutes les températures, nous permettant ainsi d'observer l'évolution de la concentration des espèces avec la température.

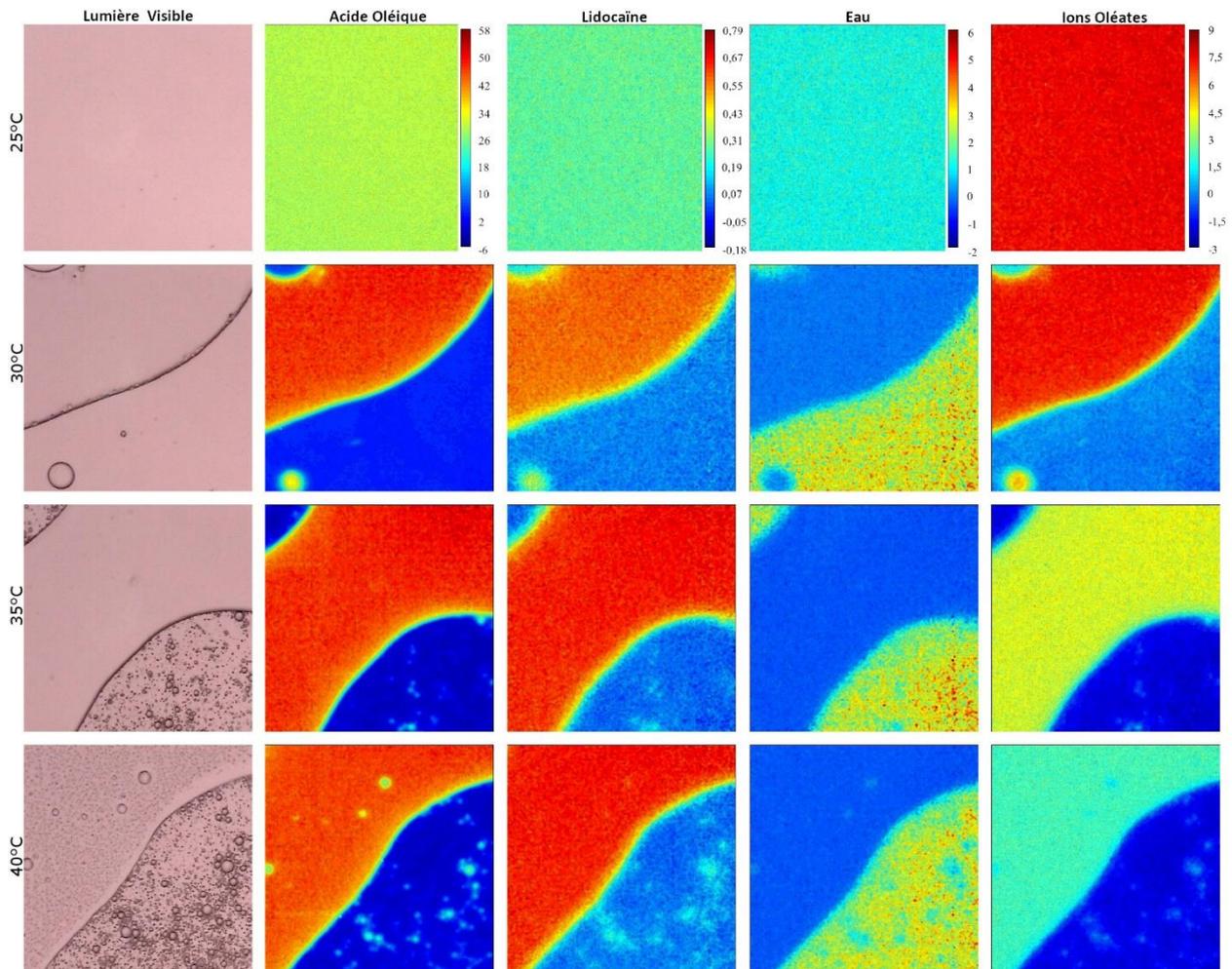


Figure 4-7 : Images du mélange DES (1 :1)-H₂O à 50 - 50 prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 μm x 350 μm de l'échantillon. Image reproduite avec la permission de l'American Chemical Society [6].

Sur ces images, nous pouvons observer que le mélange est homogène à 25 °C, alors qu'à 30, 35 et 40 °C le mélange présente deux phases liquides. Lorsque le mélange est séparé en deux phases, nous observons que l'acide oléique, la lidocaïne et les ions oléates sont tous concentrés dans les mêmes zones, tandis que l'eau est essentiellement concentrée dans le reste de l'échantillon. Il est intéressant de noter que la lidocaïne est majoritairement présente dans la phase organique. Nous avons donc une bonne séparation entre le DES et l'eau.

Lorsque nous comparons les images visibles, nous pouvons observer que de nombreuses gouttes apparaissent dans la phase aqueuse lorsque l'échantillon est chauffé à 35 °C, puis à 40 °C de nouvelles gouttes apparaissent également dans la phase organique. Ces gouttes correspondent à une concentration des molécules de la phase opposée, ainsi des gouttes de la phase aqueuse sont présentes dans la phase organique et inversement. Ainsi, la majorité de la séparation de phase se déroule entre 25 et 30 °C, mais celle-ci continue de s'améliorer en chauffant. Par exemple pour l'acide oléique à 25 °C, la concentration est homogène donnant un signal IR d'environ 26 $\text{abs}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'acide oléique est déjà très bien séparé de la phase aqueuse à 30 °C avec des signaux d'environ 50 et 5 $\text{abs}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement pour la phase organique et la phase aqueuse. Entre 30 et 40 °C les couleurs des deux phases ne changent quasiment pas, démontrant que la majorité de la séparation

de phases se fait en quelques degrés seulement (entre 25 et 30 °C). D'autres techniques complémentaires nous permettront de faire une description plus précise des concentrations dans les deux phases.

Les images de l'intégration de la bande des ions oléates confirment la diminution de la quantité d'ions présents dans la phase organique (couleur rouge à verte). Toutefois, lorsque nous comparons les images des intégrations entre 25 et 30 °C, la couleur rouge est sensiblement la même entre l'échantillon homogène à 25 °C et la phase organique de l'échantillon à 30 °C. Localement la concentration d'ions est sensiblement la même dans les deux cas, cependant la majorité des ions a été concentrée dans une seule phase, ce qui correspond à une diminution importante de la quantité d'ions dans l'échantillon. Ainsi, la concentration d'ions oléates diminue drastiquement entre 25 et 30 °C, puis continue de diminuer lorsque la température augmente, ces résultats sont donc en accord avec la figure 4-6.

Afin de compléter ces résultats, les expériences ont été répétées pour des mélanges DES-H₂O à différentes compositions. Nous avons analysé les mélanges de DES-H₂O 50-50 masse% avec les DES (AO : LD) à 45, 55 et 60 mol% d'acide. Les résultats sont présentés en annexe : A4-1, A4-2 et A4-3 pour le DES à 45 mol% (en acide), A4-4, A4-5 et A4-6 pour le DES à 55 mol% (en acide) et A4-7, A4-8 et A4-9 pour le DES à 60 mol% (en acide). Le mélange avec moins d'acide (45 mol%) présente une diminution abrupte de la quantité d'ions oléates à partir de 20 °C (figure A4-2). De plus, de très petites gouttes sont observées dès 25 °C, comme le DES (1 : 1) la majorité de la séparation se fait entre 25 et 30 °C (figure A4-3). Le mélange avec 55 mol% d'AO ne présente pas de différence par rapport au DES (1 : 1) (figures A4-5 et A4-6). Enfin le mélange avec plus d'acide (60 mol%) présente une diminution de la quantité d'ions oléates entre 20 et 25 °C (figure A4-8). La séparation de phases est déjà initiée à 25 °C mais comme pour les trois autres systèmes la majorité de la séparation se fait entre 25 et 30 °C (figure A4-9). Modifier le ratio (AO : LD) n'affecte pas la TC qui est toujours proche de 25 °C, toutefois pour les quatre compositions analysées, la séparation est largement réalisée entre 25 et 30 °C. Ainsi, la corrélation entre la LCST et la diminution de la concentration d'ions est vérifiée

Nous avons également analysé les mélanges de DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O lorsque la quantité de DES était de 75 et 25 masse%. Les résultats sont présentés en annexe (A4-10, A4-11 et A4-12 pour le mélange 75-25 masse% et A4-13, A4-14 et A4-15 pour le mélange 25-75 masse%). Lorsque la concentration en DES est plus importante (75 masse%), la quantité d'ions s'abaisse de façon plus intense entre -10 et 25 °C par rapport au mélange 50-50 (masse%), les espèces oléates diminuent plus drastiquement au-dessus de 25 °C (figure A4-11). La séparation de phases semble meilleure à 35 °C qu'à 30 °C, cependant les gouttes de DES ne s'agglomèrent pas en deux phases distinctes (figure A4-12). Lorsque la concentration en eau est plus importante (75 masse%), la quantité d'ions oléates diminue drastiquement à partir de 25 °C (figure A4-14) comme le mélange avec 50 masse% d'eau. Une grande partie de la séparation de phases est effectuée entre 25 et 30 °C, toutefois la séparation semble bien meilleure à 35 °C (figure A4-15). Comme le mélange à 75 masse% de DES, les gouttes de DES ne s'agglomèrent pas. Ainsi, lorsque la concentration de DES et d'eau est de 25-75 et 75-25 (masse%), aucune modification significative de la TC n'est observée.

Enfin, nous avons également étudié le mélange DES (AO : LD)-H₂O, lorsque le DES est composé d'acide oléique pur à 85 % et non à plus de 99 %. L'intérêt d'un DES composé d'AO à 85 % est qu'il réduirait considérablement le coût du solvant. En effet, à l'échelle du laboratoire, 25 mL d'AO pur à 99 % coûte 148 € tandis que 25 mL d'AO à 85 % coûte 15 €. Utiliser AO (85 %) permettrait de diviser par 10 le coût d'achat au niveau du laboratoire. L'acide oléique peut également être retrouvé à hauteur de 60 % dans l'huile d'olive [16], [17] et à 80 % dans l'huile de tournesol à haute teneur en AO [18]. Le prix d'AO pur à 85 %

pourrait revenir à environ 1 000 \$ la tonne [19]. L'intérêt d'utiliser l'acide oléique pur à 85 % est de diminuer le coût du solvant. Les résultats obtenus avec AO à 85 % de pureté sont présentés en annexe (figure A4-16, A4-17 et A4-18). Nous pouvons observer des gouttelettes présentes dans l'échantillon dès 25 °C, ainsi la TC est légèrement abaissée (moins de 1 °C). Au-delà de la température de séparation, aucune différence avec AO (99 %) n'a pu être observée. Ainsi, ce résultat est très positif, nous avons un solvant possédant une LCST avec un moindre coût, ce qui est très prometteur pour des applications à plus grande échelle.

Nos dernières mesures portaient sur le mélange de DES et de D₂O. Nous savons qu'une bande de l'eau est très proche de celle des ions oléates à 1557 cm⁻¹. Ainsi, il était intéressant de vérifier que la présence d'eau n'impactait pas notre estimation de la quantité d'ions oléates en fonction de la température (figure 4-6). De plus, les analyses de RMN effectuées sur les mélanges DES-H₂O étaient réalisées avec la présence de D₂O, nous voulions donc vérifier que l'eau deutérée ne modifie pas les interactions et par conséquent la température critique. Aussi, nous avons réalisé l'étude sur le système DES (AO : LD)-D₂O. Pour ce mélange, les bandes d'intégrations de la lidocaïne et de l'eau ont été modifiées. La bande spécifique de la lidocaïne a été mesurée à 1161 cm⁻¹, car celle utilisée jusqu'à maintenant était modifiée par le D₂O. Enfin la bande spécifique du D₂O (1206 cm⁻¹) a été mesurée à la place de celle de l'eau. Les résultats sont présentés en annexe dans les figures A4-19, A4-20 et A4-21. Cette étude nous permet de valider les résultats obtenus avec le système préparé avec l'eau distillée. En effet, la diminution de la quantité d'ions oléates lorsque la température augmente est toujours valable. Ainsi, la bande de l'eau à 1635 cm⁻¹ n'impacte pas les résultats, puisque la tendance est toujours la même avec le D₂O. De plus, la température critique ne semble pas être modifiée lorsque l'eau est remplacée par de l'eau deutérée, nous remarquons également que la séparation de phases est majoritairement réalisée entre 25 et 30 °C.

4.3. Composition du mélange DES-H₂O

Nous souhaitons analyser plus précisément le mélange de DES (1 : 1)-H₂O à 50-50 après la séparation de phases liquide-liquide. Le mélange a été équilibré à 50 °C pendant 24 heures, les phases ont été prélevées puis analysées (*off situ*). Nous avons analysé le mélange par HPLC/MS, afin de déterminer la quantité d'acide oléique et de lidocaïne dans la phase aqueuse. La phase organique a été analysée par une titration de Karl Fischer pour déterminer la quantité d'eau. Une analyse complémentaire de la phase organique par RMN quantitative du proton a été effectuée pour déterminer le ratio de DES (AO : LD).

Les résultats obtenus par HPLC/MS et par titration au Karl Fischer sont présentés dans le tableau 4-2 (entrée 1). Moins de 0,5 masse% de molécules organiques ont été détectées dans la phase aqueuse après séparation, la perte d'espèces organiques dans l'eau est donc faible. Nous pouvons également observer que la lidocaïne est présente en plus grande quantité que l'acide oléique dans la phase aqueuse. Ce résultat semble cohérent avec les solubilités des composés dans l'eau, puisque l'acide oléique est beaucoup moins soluble que la lidocaïne [13], [20]. Nous nous attendions à une plus grande perte en LD qu'en AO. En revanche, la solubilité d'AO dans l'eau étant proche de 3.10⁻⁶ g/mL [12], nous pensions que la quantité de cet acide dans l'eau après séparation de phases serait plus faible que 0,06 %. Ce résultat nous permet de supposer qu'il existe une structure supramoléculaire entre AO et LD, ainsi la lidocaïne dans l'eau entraînerait une perte de l'acide. De plus, les phases aqueuses des échantillons ne sont généralement pas transparentes, indiquant également la présence de ces structures.

D'autre part, la quantité d'eau dans la phase organique est de 5 masse%, ce résultat nous indique que l'eau a plus de difficulté à être retirée de la phase organique. Nous avons constaté dans la figure 4-4 que les

phases après séparations étaient toutes les deux troubles, indiquant la présence d'une suspension de gouttes de DES dans l'eau et inversement. De plus, les analyses de la phase organique par RMN quantitative ont confirmé que le ratio de DES (AO : LD) dans la phase organique était maintenu à (1 : 1).

Tableau 4-2 : Quantification des composés chimiques dans les deux phases après 24 heures d'équilibration à 50 °C. La phase aqueuse a été analysée par HPLC/MS (+/- 0,05 masse%) et la phase organique par titration au Karl-Fischer (+/- 1 masse%). Les quantités d'acide oléique, de lidocaïne et d'eau sont également présentées en mol%.

Entrées (n°)	DES-H ₂ O (masse%)	Type d'analyse	Espèces analysées	Quantités dans la phase aqueuse (masse%)	Quantités dans la phase organique (masse%)	Quantités dans la phase aqueuse (mol%)	Quantités dans la phase organique (mol%)
1	50-50	HPLC	AO	0,06	-	0,004	-
		HPLC	LD	0,32	-	0,025	-
		Karl-Fischer	Eau	-	5	-	60,2
2	25-75	HPLC	AO	0,08	-	0,005	-
		HPLC	LD	0,33	-	0,025	-
		Karl-Fischer	Eau	-	44	-	95,8
3	75-25	HPLC	AO	0,02	-	0,001	-
		HPLC	LD	0,34	-	0,026	-
		Karl-Fischer	Eau	-	5	-	60,2

Les mélanges DES-H₂O à 25-75 et 75-25 masse% ont également été analysés par HPLC/MS et Karl-Fischer, les résultats sont présentés dans le tableau 4-2 (respectivement, entrées 2 et 3). Nous remarquons que les quantités d'AO et LD dans les phases aqueuses sont similaires à celles obtenues pour le DES-H₂O 50-50. La quantité d'eau dans la phase organique pour le mélange DES-H₂O 75-25 est également de 5 masse%, cependant elle est de 44 masse% pour le mélange 25-75. La perte de l'eau dans le mélange avec 25 % de DES est bien plus importante, la séparation entre les deux phases est beaucoup plus lente que pour les mélanges avec 50 et 75 masse% de DES. Ainsi, il semble difficile d'utiliser le système avec un large excès d'eau, ce qui pourrait limiter son application. Toutefois le système avec le même volume d'eau et de DES semble très prometteur avec une quantité de DES dans la phase aqueuse de moins de 0,5 masse%.

4.4. Modification de la TC grâce au pH

Nous avons également étudié l'impact du pH sur la température critique. Nous voulions savoir d'une part si la TC existait sur une large gamme de pH et d'autre part s'il était possible de moduler la TC en changeant ce paramètre. En effet, certaines applications ne sont pas réalisées dans de l'eau distillée à un pH de 7,2 comme le mélange DES-H₂O, ainsi cette étude nous permettra d'appréhender le comportement du solvant lorsque le pH est modifié par la présence d'autres espèces. Ainsi, nous avons étudié le mélange DES (1 : 1)-H₂O à 50-50, lorsque l'eau était en présence d'acide chlorhydrique ou de soude. La présence de l'acide fort ou de la base forte permet de modifier le pH de la solution est ainsi moduler la quantité d'ions oléates ou de lidocaïne NH⁺ dans le mélange. Lors de son ajout, l'acide fort doit réagir avec la base faible (lidocaïne), par conséquent, la quantité d'ions NH⁺ de la lidocaïne devrait augmenter. A contrario, l'ajout de la base forte devrait augmenter la concentration en ions oléates.

J'ai préparé plusieurs mélanges en présence d'acide ou de base et mesuré leur pH à 18 °C. J'ai déterminé leur température de séparation de phases par microscopie optique. Nous pouvons ainsi observer l'impact du pH sur la température de séparation de phases. Les températures de séparation de phases obtenues

lors de la modification du pH sont présentées dans la figure 4-8. Les données liées à la préparation des mélanges (concentrations de HCl ou NaOH) sont présentées dans le chapitre 2. Le pH de la solution initiale de DES (1 : 1)-H₂O 50-50 (sans acide ou base) a été mesuré à 7,2 à 18 °C. Nous pouvons observer qu'en augmentant le pH, la température de séparation de phases augmente, cependant lorsque le pH diminue la TC est stabilisée vers 25 °C.

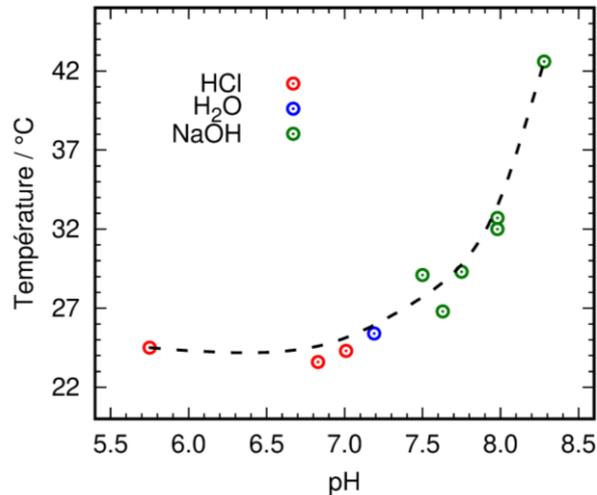


Figure 4-8 : Evolution de la température de séparation de phases en fonction du pH des mélanges de DES : Acide/Base. Les points rouges correspondent au mélange avec ajout de HCl, les points verts au mélange après ajout de NaOH et enfin le point bleu au mélange sans ajout d'acide ou base.

Visuellement, nous avons observé que les mélanges avec la base (pH > 7,2) avaient une viscosité plus grande. Afin de vérifier ces températures de séparation, un flacon contenant le mélange à pH le plus élevé (8,3) a été chauffé à l'aide d'un bain thermostaté à 50 °C. A cette température le mélange devient trouble, cependant aucune séparation de phases liquide-liquide distincte n'a pu être obtenue. A contrario, les mélanges après ajout de l'acide (pH < 7,2) étaient visiblement moins visqueux et la séparation de phases était immédiate à 25 °C par rapport au mélange DES-H₂O initial (sans ajout d'acide/base).

Ainsi, nous avons pu moduler la température de séparation de phases, en effet avec l'ajout de base, la TC a pu être observée à plus de 42 °C. Toutefois, la séparation de phases n'est pas optimale pour les mélanges en présence de base. Cependant, une étape supplémentaire, comme la centrifugation, pourrait aider à obtenir une séparation en deux phases distinctes à l'échelle macroscopique. Sans cette étape supplémentaire, leurs utilisations semblent difficiles pour des applications d'extractions, par exemple. A défaut de modifier la TC, l'ajout d'acide a permis d'augmenter la cinétique de séparation. Les deux phases pourraient être obtenues plus facilement à 25 °C grâce à l'ajout de quelques gouttes d'HCl, ce qui simplifierait grandement l'utilisation de tel système dans des applications où l'ajout d'un acide est possible.

4.5. Modification de la température critique par ajout de CO₂

Nous voulions aussi étudier la TC lorsque du CO₂ est ajouté au mélange. Le CO₂ peut diminuer la température de séparation de phases dans le cas des liquides ioniques [7]. Kohno et ses collaborateurs ont étudié le liquide ionique aqueux (composé de l'anion N-Trifluorométhanesulfonyl leucine, du cation tétrabutylphosphonium), [P_{4,4,4,4}][Tf-Leu] - H₂O, qui possède naturellement une LCST à 25 °C, lorsqu'ils ont ajouté du CO₂ dans le mélange pendant 5 minutes, la TC a été abaissée à 20 °C [7]. Ainsi, ce mélange passe d'un état monophasique à biphasique simplement en captant du CO₂, et non en chauffant.

Nous avons étudié le mélange de DES-H₂O aux proportions massiques 30-70. Nous avons fait ce choix, car dans la suite de cette thèse, nous avons étudié le solvant à la composition 30-70 (masse%) pour l'application de captage du CO₂ (chapitre 5). Dans ce type d'application, la quantité d'eau est généralement fixée à 70 masse% [21] principalement pour des problèmes de viscosité, c'est pourquoi nous avons sélectionné le mélange DES-H₂O à la composition massique 30-70 plutôt que 50-50. Il est cependant important de noter que modifier ce paramètre ne semble pas affecter les résultats.

Lorsque nous avons étudié le mélange DES-H₂O à 50-50 masse%, nous avons analysé le système à différents ratios de DES. Nous avons alors observé que lorsque les concentrations sont supérieures à 60 mol% (en acide), le mélange DES-H₂O était déjà biphasique à 20 °C. Tandis qu'aux concentrations inférieures à 45 mol% (en acide), le mélange est partiellement solide. Nous avons donc choisi d'étudier l'impact du CO₂ sur les mélanges DES-H₂O 30-70 masse% lorsque le DES est composé de 45, 50, 55 et 60 mol% en acide.

Pour ces quatre compositions, nous avons placé les mélanges (\approx 2,5 mL de liquide) dans des flacons de 4 mL, maintenus à 20 °C à l'aide d'un bain d'eau thermostaté. Nous avons fait barboter du CO₂ pendant une heure, puis remplacé le CO₂ par du N₂ pendant une heure. Les ajouts de CO₂ et N₂ ont été effectués à l'aide d'un ballon de baudruche fixé sur une aiguille traversant un septum et plongée dans le mélange sous agitation. Une seconde aiguille (non plongée dans le mélange) a été utilisée pour évacuer le gaz et ainsi de permettre un flux de gaz (CO₂ ou N₂). Nous avons pris des photographies au cours de l'expérience. La figure 4-9 présente les images prises avant et après la sorption de CO₂ ainsi qu'après l'ajout de N₂ (de gauche à droite). Les compositions des DES sont présentées de haut en bas (de 45 à 60 mol% en acide). Avant l'ajout de CO₂, tous les mélanges sont monophasiques à 20 °C (première colonne). Sur ces images nous pouvons observer la présence de bulles de gaz dans les échantillons, ces dernières se sont formées lors de l'agitation. Le DES (1 :1) a une viscosité de 146 mPa.s [8], malgré l'ajout d'eau le système est visuellement toujours un peu visqueux à 20 °C, les bulles de gaz ont alors des difficultés à être évacuées. Lorsque le CO₂ est ajouté, les mélanges se troublent après environ 20 minutes. Lorsque l'ajout de CO₂ et l'agitation sont stoppées, les mélanges se séparent naturellement en deux phases liquide-liquide (Figure 4-9, deuxième colonne). La phase supérieure correspond à la phase organique ; à l'inverse, la phase inférieure correspond à la phase aqueuse. Nous pouvons observer que la séparation de phases est meilleure lorsque le DES est composé de 60 mol% d'acide, en effet le ratio des volumes DES-H₂O est proche de 30-70. Plus la quantité de AO dans le DES diminue, plus les volumes des deux phases s'éloignent du ratio massique 30-70. Ainsi, la séparation devient moins optimale lorsque la concentration de AO dans le DES diminue. Enfin, N₂ est ajouté au mélange afin d'expulser le CO₂ sorbé, les mélanges redeviennent monophasiques en quelques minutes. L'ajout d'azote suffit à éliminer le CO₂ (physisorbé et/ou chimisorbé) présent dans les mélanges, de plus, le retour à l'état initial n'a pas nécessité de chauffe. Ce résultat est très prometteur, en effet les systèmes sont cycliques et, par conséquent, réutilisables facilement.

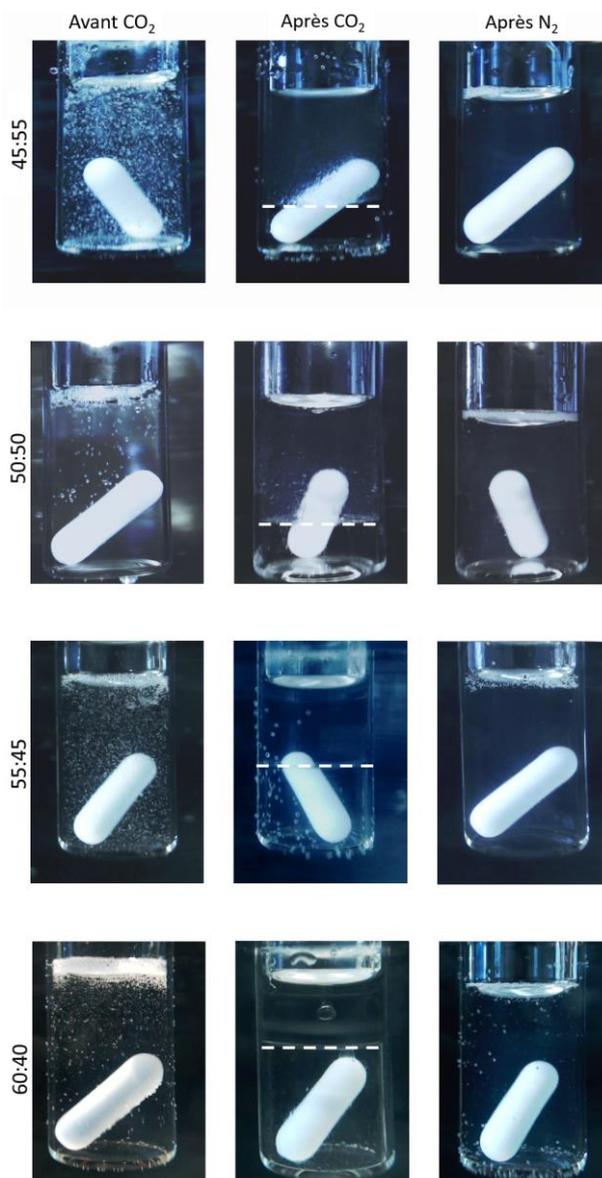


Figure 4-9 : Photographies des flacons contenant 2,5 mL des mélanges de DES (AO : LD)-H₂O aux proportions massiques 30-70. Chaque ligne correspond à une composition de DES différente, de haut en bas : 45, 50, 55 et 60 mol% en acide. Chaque colonne correspond à une étape de l'expérience, de gauche à droite : avant ajout de CO₂, après ajout de CO₂ et après ajout de N₂, tout à 20 °C. Pour chaque échantillon après l'ajout de CO₂ (colonne 2) une ligne en pointillé blanche a été ajoutée pour aider à identifier l'interface.

Ainsi, le mélange DES-H₂O présente une séparation de phases liquide-liquide qui est induite lorsque la température est augmentée à 25 °C (LCST) mais il est également capable de présenter une séparation de phases à 20 °C lorsque du CO₂ est ajouté. Nous avons montré que la séparation de phases induite par le CO₂ pouvait être inversée simplement par l'ajout de N₂.

4.6. Conclusion

Dans ce chapitre un mélange DES-H₂O possédant une LCST a été présenté. Les températures critiques ont été mesurées par microscopie optique et une TC minimale a été déterminée à 25 °C pour le DES (AO : LD) (1 : 1)-H₂O 50-50 masse%. Les mélanges DES-H₂O ont également été étudiés par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un FT-IR imageur. Cette étude nous a permis de mesurer la concentration en ions oléates

en fonction de la température. Nous avons observé que lorsque la température critique est atteinte, la quantité d'ions oléates diminue drastiquement. Il existe donc une corrélation entre les ions oléates et la LCST du mélange DES-H₂O. Les concentrations de plusieurs espèces (eau, lidocaïne, acide oléique et ions oléates) ont également été mesurées à l'aide du FT-IR imageur. Grâce aux mesures de milliers de spectres infrarouge, il a été possible de créer une image qui permet de cartographier l'échantillon analysé. Ainsi, nous avons constaté que la séparation de phases est très abrupte ; en seulement 5 °C les espèces sont largement séparées les unes des autres. Cette transition est majoritairement effectuée entre 25 et 30 °C, puis la séparation continue de s'améliorer en chauffant jusqu'à 40 °C. Des analyses de RMN, d'HPLC/MS et de Karl Fischer ont permis d'évaluer la concentration de chaque espèce dans les deux phases. La quantité d'eau dans la phase organique est de 5 masse%, tandis que le DES est présent dans l'eau à moins de 0,5 masse%. La perte du DES dans l'eau est minime, ce résultat est très positif pour imaginer de possibles applications à ce nouveau système.

L'évolution de la température critique a ensuite été mesurée en fonction de deux conditions expérimentale : le pH et l'ajout de CO₂. Le système DES-H₂O a d'abord été étudié en fonction du pH. Aux pH plus basiques, la TC a pu être augmentée à plus de 42 °C, cependant la séparation en deux phases liquide-liquide distinctes n'a pas été observée. Aux pH plus acides, la TC est stable, toutefois, la séparation de phases est plus rapide. Enfin, la TC du système DES-H₂O a été étudiée lorsque du CO₂ est ajouté au système. Quatre ratios de DES (AO : LD) ont été testés, dans tous les cas l'ajout de CO₂ a permis d'abaisser la TC à 20 °C. Ensuite, les quatre systèmes ont été recyclés simplement par l'ajout d'azote qui permet d'évacuer le CO₂ déjà absorbé par le solvant.

Ainsi, un nouveau DES aqueux possédant une LCST a été évalué dans ce chapitre. Dans les chapitres 5 et 6, le DES (AO : LD) ou les DES formés de dérivés de lidocaïne ont été testés pour deux applications. La première application porte sur le captage du CO₂ par un solvant dit démixant (possédant une LCST) à base de DES, d'une nouvelle amine et d'eau. La seconde s'intéressera à l'utilisation de DES pour la purification de l'eau contaminée par des colorants.

Références

- [1] P. G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C. J. Dürr, et J. R. Harjani, « A solvent having switchable hydrophilicity », *Green Chem.*, vol. 12, n° 5, p. 809-814, mai 2010.
- [2] Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen, et Z. Hou, « Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 10, p. 6881-6928, mai 2017.
- [3] Y. Kohno, S. Saita, K. Murata, N. Nakamura, et H. Ohno, « Extraction of proteins with temperature sensitive and reversible phase change of ionic liquid/water mixture », *Polym. Chem.*, vol. 2, n° 4, p. 862-867, mars 2011.
- [4] Y. Kohno et H. Ohno, « Temperature-responsive ionic liquid/water interfaces: relation between hydrophilicity of ions and dynamic phase change », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 15, p. 5063-5070, mars 2012.
- [5] H. Passos, A. Luís, J. A. P. Coutinho, et M. G. Freire, « Thermoreversible (Ionic-Liquid-Based) Aqueous Biphasic Systems », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, févr. 2016.
- [6] O. Longeras, A. Gautier, K. Ballerat-Busserolles, et J.-M. Andanson, « Deep Eutectic Solvent with Thermo-Switchable Hydrophobicity », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, n° 33, p. 12516-12520, août 2020.
- [7] Y. Kohno, H. Arai, et H. Ohno, « Dual stimuli-responsive phase transition of an ionic liquid/water mixture », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 16, p. 4772-4774, avr. 2011.
- [8] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane, et R. D. Rogers, « Liquid forms of pharmaceutical co-crystals: exploring the boundaries of salt formation », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 8, p. 2267-2269, févr. 2011.
- [9] P. J. Griffin, T. Cosby, A. P. Holt, R. S. Benson, et J. R. Sangoro, « Charge Transport and Structural Dynamics in Carboxylic-Acid-Based Deep Eutectic Mixtures », *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, n° 31, p. 9378-9385, août 2014.
- [10] J. Cassens, A. Prudic, F. Ruether, et G. Sadowski, « Solubility of Pharmaceuticals and Their Salts As a Function of pH », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 7, p. 2721-2731, févr. 2013.
- [11] M. F. Powell, « Stability of Lidocaine in Aqueous Solution: Effect of Temperature, pH, Buffer, and Metal Ions on Amide Hydrolysis », *Pharm. Res.*, vol. 4, n° 1, p. 42-45, févr. 1987.
- [12] D. P. Cistola, J. A. Hamilton, D. Jackson, et D. M. Small, « Ionization and phase behavior of fatty acids in water: application of the Gibbs phase rule », *Biochemistry*, vol. 27, n° 6, p. 1881-1888, mars 1988.
- [13] D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, et A. Westfechtel, « Fatty Acids », in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, 2006.
- [14] A. W. RALSTON et C. W. HOERR, « The solubilities of the normal saturated fatty acids », *J. Org. Chem.*, vol. 07, n° 6, p. 546-555, nov. 1942.

- [15] H. Vorum, R. Brodersen, U. Kragh-Hansen, et A. O. Pedersen, « Solubility of long-chain fatty acids in phosphate buffer at pH 7.4 », *Biochim. Biophys. Acta BBA - Lipids Lipid Metab.*, vol. 1126, n° 2, p. 135-142, juin 1992.
- [16] S. H. Kharazi, R. E. Kenari, Z. R. Amiri, et M. Azizkhani, « Characterization of Iranian Virgin Olive Oil from the Roodbar Region: A Study on Zard, Mari and Phishomi », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 89, n° 7, p. 1241-1247, juill. 2012.
- [17] S. Dabbou, I. Chaieb, I. Rjiba, M. Issaoui, A. Echbili, A. Nakbi, N. Gazzah, et M. Hammami, « Multivariate Data Analysis of Fatty Acid Content in the Classification of Olive Oils Developed Through Controlled Crossbreeding », *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 89, n° 4, p. 667-674, 2012.
- [18] M. Raß, C. Schein, et B. Matthäus, « Virgin sunflower oil », *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, n° 7, p. 618-624, 2008.
- [19] « High Purity Plant Grade Oleic Acid - Buy Oleic Acid,Plant Oleic Acid,Fatty Acid Oleic Acid Product on Alibaba.com », *www.alibaba.com*. //www.alibaba.com/product-detail/High-Purity-Plant-Grade-Oleic-Acid_320287719.html (consulté le sept. 11, 2020).
- [20] K. Gröningsson, J.-E. Lindgren, E. Lundberg, R. Sandberg, et A. Wahlén, « Lidocaine Base and Hydrochloride », in *Analytical Profiles of Drug Substances*, vol. 14, K. Florey, Éd. Academic Press, 1985, p. 207-243.
- [21] E. Lemaire, P. A. Bouillon, et K. Lettat, « Development of HiCapt+™ Process for CO₂ Capture from Lab to Industrial Pilot Plant », *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.*, vol. 69, n° 6, Art. n° 6, 2014.

Chapitre 5 – Captage du CO₂

Dans ce chapitre nous nous intéressons à une première application du DES (AO : LD) pour le captage du CO₂. Les larges émissions anthropiques de gaz à effets de serre, en particulier le CO₂, ont entraîné une augmentation de la température de la Terre (1 °C depuis 1910) et du niveau océanique (16 cm en 10 ans) causant des changements de climat [1], [2]. Afin de limiter le réchauffement climatique, tous les pays se sont réunis pour établir le protocole de Kyoto en 1997 ayant pour but de réduire drastiquement les émissions de gaz à effet de serre. Ainsi, 38 pays se sont engagés à les réduire de 5,2 % entre 2008 et 2012 [1], [2]. L'Union Européenne, quant à elle, s'est engagée à une réduction de 8 % [1], [2]. A l'issue de la COP21 (21^{ème} Conférence des parties) en 2015 à Paris [3], un accord a été signé. Les pays signataires doivent contribuer à ne pas augmenter la température de plus de 2 °C d'ici 2100, afin d'empêcher des désastres environnementaux [4], [5].

Le Captage, l'Utilisation, et la Séquestration du CO₂ (CCUS) est l'une des options principales pour lutter contre le réchauffement climatique [6]. Il existe plusieurs voies de captage du CO₂. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés à la technique de captage du CO₂ en postcombustion par l'absorption du gaz dans un solvant. Cette méthode consiste à utiliser un solvant afin de dissoudre sélectivement le CO₂ présent dans les fumées industrielles en sortie de cheminée [7]. Le procédé de postcombustion par solvant est généralement divisé en deux étapes, le schéma de ces étapes est présenté dans la figure 5-1. La première étape se déroule dans la colonne de l'absorbeur où le CO₂ est sélectivement absorbé dans un solvant aqueux. Le mélange CO₂-solvant aqueux est ensuite envoyé vers la seconde colonne, le régénérateur (« stripper » sur la figure 5-1), où il est chauffé à haute température (entre 100 et 140 °C) afin de désorber le CO₂. Le CO₂ récupéré par ce procédé peut avoir une pureté jusqu'à 99 % ce qui permet de l'utiliser pour de nombreuses applications [1]. De son côté, le solvant est régénéré puis réinjecté dans l'absorbeur [7]. Le solvant peut ainsi être réutilisé de nombreuses fois ce qui permet d'avoir potentiellement un procédé écologiquement et économiquement acceptable.

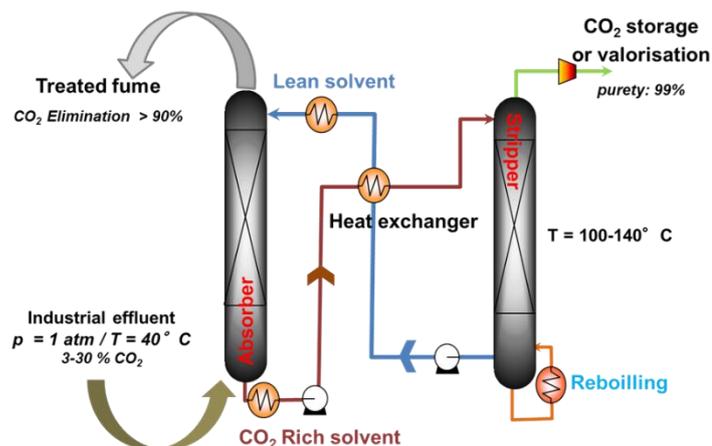
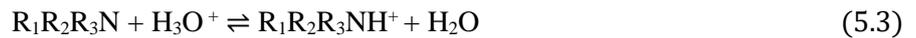
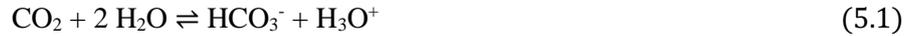


Figure 5-1 : Schéma du procédé de sorption et désorption du CO₂ dans une solution aqueuse d'amine. Image reproduite avec la permission de John Wiley and Sons [7].

La sorption du CO₂ peut se faire par une réaction acide-base. Les solvants les plus connus pour ce type de sorption sont les alcanolamines. Ces amines sont des composés basiques capables de réagir avec le CO₂, acide. Cette réaction acido-basique est exothermique, elle peut être inversée grâce à un apport de chaleur, ce qui se passe dans le régénérateur. Les amines sont divisées en trois catégories : primaire, secondaire et tertiaire (correspondant au nombre de substituants liés à l'atome d'azote dans l'amine) [1]. Les réactions qui ont lieu entre le CO₂ et les trois types de solutions aqueuses d'amines sont présentées ci-dessous [8]. R₁, R₂ et R₃ sont soit des substituants liés à l'azote, soit des atomes d'hydrogène.



Pour chaque type d'amine, une partie du CO₂ peut réagir avec l'eau pour former du bicarbonate (HCO₃⁻) ainsi que du carbonate (CO₃²⁻), équations (5.1) et (5.2). La formation de ces ions s'accompagne de la formation du cation H₃O⁺ qui pourra par la suite réagir avec les espèces aminées. Pour les trois types d'amines, le cation H₃O⁺ réagit avec l'azote de l'amine pour former une espèce aminée cationique : R₁R₂R₃NH⁺, équation (5.3). Enfin, le bicarbonate formé dans l'équation (5.1) peut réagir avec les amines primaires et secondaires pour former des carbamates : R₁R₂NCOO⁻, équation (5.4). Les amines tertiaires ne possèdent pas d'hydrogène sur l'azote, ainsi aucune espèce de carbamate ne peut être formée dans le cas des amines tertiaires [8]. Lorsque le CO₂ est ajouté, les équilibres se déplacent vers la droite, à contrario, lorsque la température augmente l'équilibre est déplacé vers la gauche [9]. Les carbamates créés dans ces systèmes sont généralement des espèces relativement stables, ce qui nécessite de chauffer à plus de 100 °C pour désorber le CO₂ [9], [10]. Un procédé utilisant une amine tertiaire, ne pouvant pas former de carbamates, nécessite généralement moins de chaleur pour régénérer le solvant, ce qui est un avantage crucial pour ce type de procédé [8]. Cependant, la cinétique de sorption dans le cas des amines tertiaires est plus lente que pour les autres amines.

La monoéthanolamine (MEA) est l'amine primaire la plus étudiée pour le captage de CO₂ par absorption [11]. Cette amine présente une grande réactivité avec ce gaz et elle possède une faible masse molaire permettant de capter une grande quantité de CO₂ [1]. La MEA a également l'avantage de capter rapidement et en grande quantité du CO₂ et d'avoir un faible coût (1500 \$ la tonne de MEA [12]) [13], [14]. Une solution aqueuse de monoéthanolamine à 30 masse% (en amine) est typiquement utilisée pour capter le CO₂. Le problème majeur lié au procédé de postcombustion est le coût de la régénération du solvant (étape 2 dans la figure 5-1) qui requiert beaucoup d'énergie pour chauffer à plus de 100 °C la solution aqueuse d'amine chargée en CO₂ [1], [7], [15]. Par exemple, dans le projet européen CASTOR, procédé mis en place au Danemark en 2006 à l'échelle du pilote industriel sur une centrale à charbon, l'énergie utilisée dans le régénérateur a été mesurée à 3 700 kJ/kg_{CO2} [16], [17]. D'autres problèmes peuvent être rencontrés dans ce procédé. En effet, la haute température dans le régénérateur peut entraîner la dégradation de l'amine et l'utilisation d'amine peut également engendrer la corrosion de l'équipement [14], [15].

Le coût total d'une installation pour le captage du CO₂ dépend de plusieurs paramètres, comme la vitesse d'absorption, la viscosité, la dégradation du solvant ou encore l'énergie nécessaire pour chauffer le solvant dans le régénérateur (stripper) [18]. La viscosité du solvant détermine entre autres la hauteur de la

colonne de l'absorbeur [10]. Par exemple, une augmentation de la viscosité de 2,5 mPa.s à 30 mPa.s induirait une augmentation de la hauteur de l'absorbeur d'un facteur 3. La viscosité du système MEA-H₂O (30-70 masse%) à 40 °C est 2,5 mPa.s ce qui représente une hauteur de colonne de 50 mètres [10].

La MEA entraîne une grande corrosivité notamment à cause de sa dégradation lorsqu'elle est dans le régénérateur (CO₂ + haute température), des pilotes ont montré une corrosion de 1 mm/an au niveau du régénérateur [19]. A terme, la corrosion impactera l'investissement dans les colonnes. Dans le cas de la solution aqueuse de MEA, c'est l'étape du régénérateur qui représente 66 % (49,14 €/tonne_{CO₂}) du coût total de l'installation de 74,36 €/tonne CO₂ [18].

L'objectif actuel est de trouver un procédé qui coûte moins cher que le système à base de MEA par tonne de CO₂ ; pour cela il faut un système qui capte le CO₂ en grande quantité (typiquement 0,46 g_{CO₂}/g_{MEA} ou 0,14 g_{CO₂}/g_{solvant} pour une solution avec 30 % de MEA), qui peut se recycler et qui a également une faible dégradation et une faible énergie de régénération [19]. Idéalement si l'on peut abaisser la température dans le régénérateur, on peut à la fois baisser le coût de la régénération, de la dégradation de la solution et de la corrosion dans la colonne de régénération.

Dans le but de diminuer la température et la quantité de solvant à traiter lors de l'étape de régénération, des études ont été menées sur l'utilisation de solutions aqueuses démixantes [7]. Ces solutions présentent une transition du type LCST, c'est-à-dire qu'une séparation de phases est obtenue en chauffant la solution. Dans ce cas-ci, le CO₂ est ajouté au mélange, ce dernier est ensuite chauffé pour induire une démixtion (séparation de phases) [20], [21]. Ce concept a été présenté par l'IFPEN (Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles) [18], [19]. L'utilisation de solution aqueuse démixante modifie le procédé de sorption/désorption du CO₂, en effet une nouvelle étape est ajoutée entre la sorption et la régénération du solvant : la décantation. Le schéma du procédé de sorption/désorption du CO₂ par une solution aqueuse d'amine démixante est présenté dans la figure 5-2. Dans ce procédé l'étape de sorption n'est pas modifiée, en effet, le CO₂ est absorbé dans le solvant à la température de la cheminée, typiquement à 40 °C. Après que le CO₂ a été sorbé, le mélange est envoyé dans le décanteur où il est chauffé à une température modérée (autour de 80 °C [22]) pour induire la séparation de phases liquide-liquide. A ce moment, la phase organique contenant l'amine est séparée de la phase aqueuse contenant l'amine sous forme ionique (espèce NH⁺ et carbamates si amine primaire ou secondaire) et le CO₂ sous forme de carbonate et bicarbonate [22]. Ainsi, le CO₂ est principalement concentré dans une phase, la phase aqueuse, et seule cette phase nécessite d'être envoyée dans le régénérateur pour y être chauffée à plus haute température. A contrario, la phase organique peut directement être renvoyée dans l'absorbeur. Ainsi le volume de solution à chauffer est largement réduit, ce qui induit une diminution du coût énergétique [18].

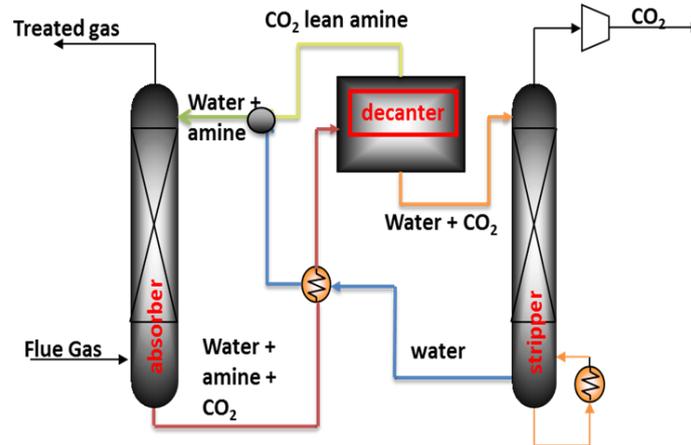


Figure 5-2 : Schéma du procédé de sorption et désorption du CO₂ par une solution aqueuse d'amine démixante. Image reproduite avec la permission de John Wiley and Sons [7].

A ce jour très peu de solvants présentant une LCST sont utilisés au niveau industriel. Dans le cadre d'un projet européen, l'IFPEN a testé ce type de solvants à l'échelle de mini-pilote avec du gaz synthétique et plus récemment en 2019 à l'échelle de pilote industriel à Dunkerque (mise en route en 2021). Le procédé appelé DMXTM a pour but de capter le CO₂ issu des émissions provenant d'installations industrielles comme les centrales thermiques au charbon. Ce procédé a plusieurs objectifs : une meilleure capacité de recyclage du solvant par rapport au procédé à base de MEA, une grande diminution de la détérioration du solvant et de la corrosion, ainsi qu'une réduction du coût énergétique de 30 à 40 % par rapport au procédé avec la MEA [19], [23], [24]. Le coût total du procédé pourrait représenter 56 €/tonne CO₂ [19], ce qui représente une diminution significative par rapport au système à base de MEA (74 €/tonne CO₂ [18]). Actuellement, les amines utilisées dans ce procédé DMXTM n'ont pas été communiquées [19], [25].

D'autres études ont été menées sur l'utilisation de nouveaux solvants à base de DES, afin de remplacer la MEA. Des études ont été réalisées sur l'utilisation du DES composé de chlorure de choline et d'urée pour le captage du CO₂. Li et ses collaborateurs ont déterminé la solubilité du CO₂ dans ce solvant dans différentes conditions [26]. Trois paramètres influent sur la solubilité du CO₂, le ratio molaire du DES, la pression et la température. Le DES de chlorure de choline et d'urée au ratio (1 : 2) a présenté une solubilité du CO₂ de 0,077 mol_{CO₂}/mol_{CO₂+DES} à une pression de 11,3 bar et une température proche de 40 °C [26]. Ullah et ses collaborateurs ont étudié un DES à base de chlorure de choline et d'acide lévulinique pour le captage du CO₂ [27]. Ils ont montré que ce solvant était moins corrosif que les solvants à base d'amine (0,027 mm/an pour le DES contre 0,54 mm/an pour la MEA saturée en CO₂) [27]. Ce solvant, à 67 mol% d'acide, a pu capter 101 mg de CO₂ par gramme de DES (soit 0,0023 mol_{CO₂}/g_{DES}) à environ 20 °C sous une pression de 30 bar [27]. Mais dans les conditions d'utilisation de captage en CCUS, avec une pression partielle d'environ 0,15 bar de CO₂ [1], la sorption du CO₂ semble être beaucoup trop faible pour ce type d'application. Une étude a été menée sur l'utilisation de DES composés de mélange binaire d'acides gras et d'un sel d'ammonium quaternaire, le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) [28]. Deux DES ont été étudiés pour la solubilité du CO₂ : le DES 1 à base de TBAB, d'acide oléique et d'acide caprique et le DES 2 à base de TBAB, d'acide laurique et d'acide caprique. Le DES 1 a pu capter 0,0342 mol de CO₂/ mol de DES (soit 1,50 g_{CO₂}/mol_{DES}) et le DES 2 a pu capter 0,0499 mol de CO₂/ mol de DES (soit 2,19 g_{CO₂}/mol_{DES}), à une pression de 4,18 et 5,92 bar respectivement, et une température de 35 °C. Ils ont également observé que la solubilité du CO₂ diminuait de 34 % lorsque la température augmentait de 20 °C. Les auteurs ont donc fait l'hypothèse que le solvant pouvait être régénéré en chauffant à plus hautes températures et ainsi le recycler [28]. L'objectif de la recherche de nouveaux solvants pour le captage du CO₂ est de faire mieux que le système de référence : MEA-

H₂O (30-70 masse%). Ainsi, par rapport au procédé de référence, ces solvants doivent par exemple : capter des quantités CO₂ comparables à ce procédé (28 g_{CO₂}/mol_{MEA} - 140 mg_{CO₂}/g_{solvant} [29]), avoir une génération du solvant moins coûteuse, un coût total du procédé plus attractif et une toxicité plus faible. Aucun DES ne réunit tous ces critères. Par exemple, ils capturent moins de CO₂ et ne sont pas démixants, ainsi, le coût de régénération du solvant n'est pas réduit grâce à l'étape du décanteur.

5.1. Objectif du projet

L'objectif de ce projet est de trouver un SHS (Switchable Hydrophilicity Solvent) qui pourrait être adapté au procédé de captage du CO₂ par des amines démixantes. Nous avons cherché un solvant qui devait répondre à plusieurs critères requis pour l'application de captage du CO₂. Ainsi, nous avons choisi de chercher un SHS qui soit liquide monophasique à 40 °C lors de la sorption du CO₂, afin d'éviter une séparation de phases dans l'absorbeur. En effet, la séparation de phases liquide-liquide doit seulement avoir lieu dans le décanteur [7].

Il faut qu'après ajout du CO₂ le solvant présente une température critique (TC) supérieure à 40 °C pour éviter une démixtion dans l'absorbeur. Pour faire des économies d'énergie nous souhaitons que la température de séparation de phases ne dépasse pas 80 °C. Enfin, nous voulons que le CO₂ soit concentré dans la phase aqueuse après la séparation de phases, ainsi la phase organique pourrait être directement recyclée et renvoyée dans l'absorbeur [7]. La figure 5-3 présente un schéma de la sorption du CO₂ à 40 °C, à gauche, suivit de la séparation de phases (inférieure à 80 °C), à droite.

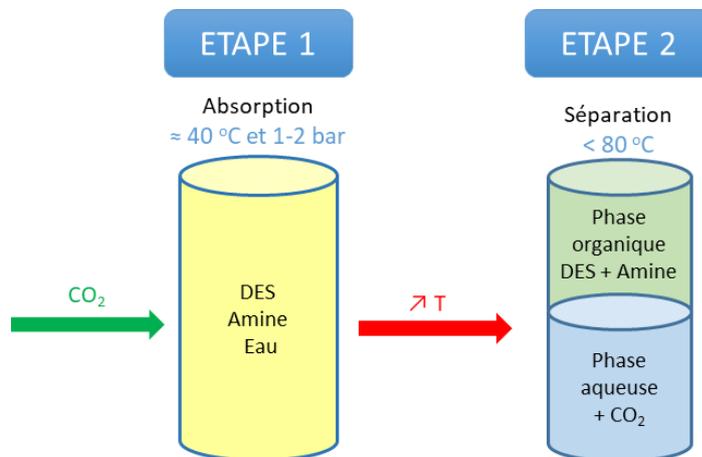


Figure 5-3 : Principe du captage du CO₂ par un solvant démixant à base de DES, d'eau et d'une amine (étudié dans cette thèse). L'étape de sorption du CO₂ est présentée à gauche, le gaz est capté par le mélange à 40 °C, le système est homogène. Ensuite, le mélange contenant le CO₂ est chauffé afin de présenter une séparation de phases liquide-liquide en dessous de 80 °C (à droite). Le CO₂ est alors concentré dans la phase aqueuse.

Nous souhaitons utiliser un mélange de DES (AO : LD) et d'eau, puisque ce solvant présente une LCST sans CO₂, cependant nous ne pouvons l'utiliser seul car il ne respecte pas deux des critères de sélection. En premier, le mélange présente une température critique trop basse ($< 30\text{ °C}$) et en second, celui-ci n'est pas capable de capter une quantité suffisante de CO₂ pour être appliqué au procédé de captage. En effet, la solubilité du CO₂ à 40 °C dans le mélange de DES (1 : 1)-H₂O 30-70 masse% est d'environ 3 mg de CO₂ par gramme de solvant, ce qui est proche de la solubilité du CO₂ dans l'eau (1 mg de CO₂ par gramme d'eau) [30]. Le mélange de DES-H₂O est capable de capter une très faible quantité de CO₂ contrairement au solvant de référence, la MEA-H₂O, qui capte 140 mg de CO₂ par gramme de solvant dans les mêmes conditions [29].

Les amines tertiaires avec un faible pKa absorbent une faible quantité de CO₂ [31], ainsi la lidocaïne ayant un pKa d'environ 7,6 (à 38 °C) [32] peut être une explication de la faible sorption en CO₂. De plus, le pKa de la MEA est d'environ 9,1 (à 40 °C) [33] ce qui confirme la nécessité d'avoir une amine plus réactive (plus basique) dans le captage du CO₂. Bien que le mélange de DES-H₂O soit attractif puisqu'il possède une LCST, il n'est pas capable de capter assez de CO₂ pour être utilisé dans une application dans le domaine du CCUS.

Les amines démixantes étudiées pour l'instant sont très peu adaptées au procédé de captage à une échelle industrielle (un pilote de l'IFPEN [23]). D'autre part, dans la littérature les mélanges composés de DES et d'eau ne sont étudiés qu'à l'échelle du laboratoire (par exemple : le DES à base de ChCl et d'acide lévulinique [27] ou encore le DES formé de TBAB et d'acide gras [28]). En revanche, ajouter une amine au mélange de DES-H₂O pourrait nous permettre d'obtenir un solvant applicable à un procédé de captage du CO₂ similaire à celui par les amines démixantes. Ainsi, nous avons continué nos recherches par la sélection d'une amine afin de tester un nouveau solvant à base de : DES (AO : LD)-amine-eau. Nous avons testé plus d'une cinquantaine de combinaisons pour sélectionner l'amine la plus adaptée au procédé de captage. A l'issue de cette recherche, une amine a été sélectionnée.

Une fois l'amine sélectionnée, nous avons étudié la température critique du nouveau solvant DES (AO : LD)-amine-eau. En effet, la TC peut être impactée par différents paramètres tels que la quantité d'amine ou la quantité de CO₂ [8], [34]. Afin d'appréhender l'évolution de la TC dans notre système, nous avons déterminé les températures de séparation de phases du solvant lorsque l'une des conditions expérimentales est modifiée. Trois concentrations ont été étudiées : le ratio entre AO et LD, la composition DES/amine (la quantité d'eau avait été fixée pour faciliter l'étude) et enfin la quantité de CO₂ absorbé. A l'issue de cette étude, nous avons sélectionné les meilleures conditions pour l'application de captage du CO₂.

Enfin, le solvant avec les paramètres sélectionnés (ratio DES, composition DES/amine et quantité de CO₂) a été caractérisé. La viscosité est un paramètre fortement impacté par l'ajout de CO₂, en effet lorsque le gaz est absorbé par un solvant la viscosité augmente, provoquant une hausse de l'investissement initial nécessaire pour l'absorbeur [10]. C'est pourquoi, la viscosité du système a été déterminée avant et après sorption du gaz. La sorption du CO₂ a également été suivie *in situ* par spectroscopie infrarouge, l'évolution des espèces HCO₃⁻ (du CO₂) et CH₂ de l'amine ont été étudiées. La cinétique de sorption du CO₂ a été mesurée, car ce paramètre joue un rôle important sur le coût du procédé [19]. Le volume des phases après séparation a été mesuré afin de vérifier si la séparation était optimale. Enfin, la composition du système dans les deux phases après séparation a été déterminée, afin de vérifier que le CO₂ était concentré dans la phase aqueuse.

5.2. Recherche d'une amine pour l'application de captage du CO₂

5.2.1. Objectifs

Nous avons tout d'abord réalisé une large procédure de tests afin de trouver une bonne solution à base de DES (OA : LD), d'eau et d'une amine. Cette partie est focalisée sur la recherche d'une deuxième amine (la première étant la lidocaïne dans le DES) pour former le solvant DES-amine-H₂O. Ce solvant doit respecter les conditions de sélections pour le captage du CO₂, présentées dans la partie précédente (5.1). Ainsi, nous avons testé plusieurs amines dans le but de trouver un solvant qui :

- 1) Ne doit pas posséder de température critique sans CO₂ à 40 °C (température de sorption).
- 2) Présente une séparation de phases au-dessus de 40 °C après sorption du CO₂.

Dans le cadre de cette recherche de solvant pour le captage du CO₂, nous avons testé les mélanges de DES (AO : LD)-amine-H₂O lorsque le ratio de DES (AO : LD), la composition DES-amine-H₂O et la quantité de CO₂ étaient modifiés. Deux ratios molaires de DES (AO : LD) ont été testés : le ratio à la composition eutectique (2 : 1) et le ratio (1 : 1). La composition massique de DES et d'amine a été modifiée, en revanche nous avons fixé la quantité d'eau à 50 masse% pour tenter de limiter les essais à quelques mois d'expériences et en estimant que la température critique devrait être moins sensible à ce dernier paramètre. Les quantités de DES et d'amine testées étaient comprises entre 40 et 10 masse%. Pour chaque mélange, nous avons vérifié que le système ne possédait pas de TC en dessous de 40 °C (ni en présence, ni en absence de CO₂) et qu'il avait une TC en dessous de 80 °C après sorption du CO₂.

Nous avons étudié six amines, dont les structures chimiques sont présentées dans la figure 5-4. Parmi ces amines, une est primaire, trois sont secondaires et deux sont tertiaires. Nous avons choisi la MEA car c'est l'amine de référence dans les procédés de captage en post-combustion par les solvants [11]. Les trois amines secondaires sont la pipéridine et deux dérivés de la pipéridine : la 2-méthylpipéridine (2MP_d) et la 4-méthylpipéridine (4MP_d). Les deux amines tertiaires sont également dérivées de la pipéridine : la N-méthylpipéridine (NMP_d) et la N-éthylpipéridine (NEP_d), dans les deux cas l'azote est substitué par un groupement alcane. La MEA et la pipéridine ne sont pas des amines démixantes, en revanche les dérivés de la pipéridine possèdent tous une LCST [34], [35].

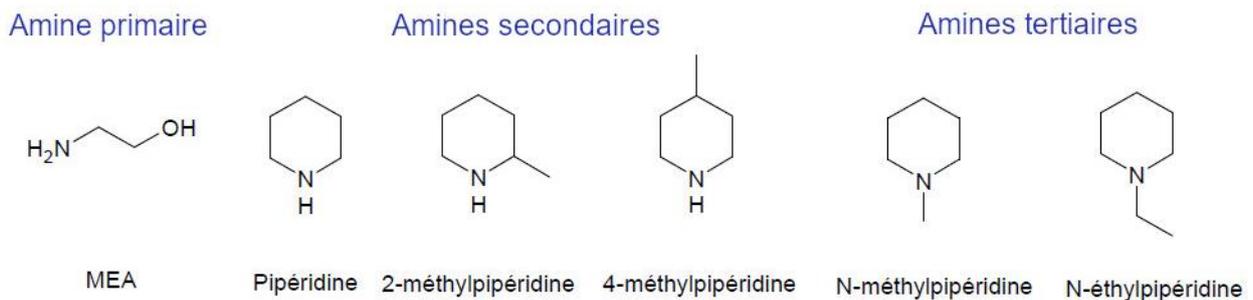


Figure 5-4 : Structures chimiques des sept amines testées

Des études ont été menées sur les dérivés de la pipéridine en solution aqueuse afin de déterminer leur LCST. La LCST du système 2MP_d-H₂O est à 66 °C lorsque le mélange contient 30 masse% d'amine [34]. Après l'ajout de CO₂ à un taux de charge de 0,2 (le taux de charge correspond à la quantité de CO₂ en mole divisée par la quantité d'amine en mole), la LCST est observée à 66 °C pour une concentration de 21 masse% d'amine [7], tandis que pour 30 masse% d'amine la température de séparation de phases est de 88 °C [7], [35]. Le fait que le LCST augmente avec l'ajout de CO₂ n'est évidemment pas idéal pour l'application considérée ici. La 4MP_d en solution aqueuse présente une LCST sans CO₂ à 87 °C (pour 27 masse% d'amine) [35]. Le système composé de NMP_d et d'eau possède une LCST à 45 °C (pour 30 masse% d'amine) sans CO₂ [7], [34], tandis qu'en présence de CO₂, à un taux de charge de 0,17, la température de séparation de phases est proche de 22 °C (pour 30 masse% d'amine) [7], [35]. Le système avec la NMP_d semble donc plus prometteur même si la température critique baisse beaucoup trop vite lorsque l'on ajoute du CO₂. Enfin, la NEP_d en solution aqueuse possède une LCST à 8 °C (pour 32 masse% d'amine) [36], [35].

5.2.2. Expériences et résultats

Expérimentalement, le CO₂ était ajouté à pression constante de 2 bar et à 40 °C dans un flacon de 1,5 mL contenant 0,5 mL de solvant. Lors de cette recherche de solvant, nous avons ajouté différentes

quantités de gaz en fonction de l'amine choisie. Pour ce faire, plusieurs expériences ont été réalisées afin de vérifier à quelle température il existe une séparation liquide-liquide pour différents taux de charges.

A l'issue de la sorption, les échantillons étaient chauffés à 25, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 °C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de chauffe était de 0,25 °C/min, les échantillons étaient laissés en isotherme une dizaine de minutes à chaque température. L'objectif était de déterminer si les mélanges possèdent une LCST.

Le taux de charge, noté α , est couramment utilisé pour exprimer la quantité de CO₂ sorbé dans un solvant à base d'amine dans les procédés de captage du CO₂ [7]. Le taux de charge correspond au rapport entre le nombre de mole de CO₂ et le nombre de mole d'amine (avec laquelle le CO₂ réagit). Nous savons que le système DES (AO : LD)-H₂O capte très peu de CO₂ (3 mg pour le DES (1 : 1)-H₂O 30-70 et 4 mg pour le DES (2 : 1)-H₂O 30-70), ainsi le CO₂ réagit très peu avec la lidocaïne du DES. Par conséquent, j'ai calculé les taux de charge en utilisant seulement la quantité de l'amine ajoutée au système DES-H₂O (sans prendre en compte la quantité de lidocaïne dans le DES). Ainsi, α est calculé de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{amine}} \quad (5.5)$$

La première amine testée est la MEA, les résultats sont présentés en annexe, dans le tableau A5-1. Sans CO₂, le mélange MEA (50 masse%)-H₂O est monophasique liquide jusqu'à 80 °C, alors qu'après l'ajout du CO₂, tous les échantillons présentent une séparation de phases à basse température, puis ils deviennent homogènes en chauffant. Ces mélanges possèdent une UCST, soit l'inverse de ce que nous recherchons. Nous avons alors décidé d'éliminer la MEA.

Nous avons poursuivi les essais avec les amines secondaires, les résultats sont présentés en annexe dans le tableau A5-2 pour la pipéridine, A5-3 pour la 2-méthylpipéridine (2MP_d) et A5-4 pour la 4-méthylpipéridine (4MP_d). La majorité des systèmes avec la pipéridine après ajout de CO₂ sont biphasiques soit liquide-liquide, soit solide-liquide, et deviennent homogènes en chauffant. Ainsi, aucune température critique n'a été observée pour ces systèmes. Les deux autres amines secondaires ont été étudiées par un stagiaire de M2 que j'ai co-encadré au-cours de ma première année de thèse. La majorité des systèmes composés de 2MP_d sont biphasiques liquide-liquide dès 25 °C après la sorption de CO₂. Enfin, les solvants à base de 4MP_d restent majoritairement liquides, sans TC, après l'ajout de CO₂. Ainsi, aucune de ces trois amines ne présentent de TC après l'ajout de CO₂, ces systèmes ont tous étaient éliminés de notre étude.

Nous avons également testé les systèmes avec les amines tertiaires : la N-méthylpipéridine (NMP_d) et la N-éthylpipéridine (NEP_d). L'avantage de ces deux amines est que le risque de formation de solide comme les carbamates n'existe pas [8]. De plus, les carbamates sont plus stables thermiquement que des bicarbonates, ainsi l'énergie nécessaire dans l'étape du régénérateur (stripper) est moins importante dans le cas des amines tertiaires [9], [10]. Les résultats pour la NEP_d sont présentés en annexe dans le tableau A5-5. La plupart des systèmes avec la NEP_d et les DES (1 : 1) et (2 : 1) présentaient une TC entre 60 et 80 °C sans le CO₂ (soit supérieur à 40 °C). Après l'ajout de CO₂ la majorité des systèmes étaient biphasiques liquide-liquide dès 25 °C. Deux compositions présentent des TC supérieures à 25 °C, toutefois ces dernières sont inférieures ou égales à 40 °C. Comme les températures de séparation de phases après sorption de CO₂ sont trop basses, aucun système avec la NEP_d n'a été sélectionné.

Enfin, la dernière amine testée était la N-méthylpipéridine. Les résultats des 14 expériences réalisées avec la NMP_d sont présentés en annexe dans le tableau A5-6. Sans CO₂, les systèmes composés de NMP_d ne

présentaient pas de LCST. Après ajout de CO₂ ($\alpha \approx 0,30$), les mélanges avec le DES (1 : 1) sont biphasiques à température ambiante. Concernant le DES (2 : 1), plusieurs échantillons sont biphasiques liquide-liquide à 25 °C et deux systèmes possèdent une TC. Un échantillon, le mélange DES (2 : 1)-NMP_d-H₂O à la composition massique 25-25-50 avec un taux de charge d'environ 0,20, présente une TC d'environ 60 °C (entrée 11, tableau A5-6). Ce système est le plus prometteur que nous ayons trouvé après une longue série d'expériences pour l'application du captage du CO₂.

Ainsi, parmi les six amines testées, seule la N-méthylpipéridine a présenté des résultats positifs pour l'application de captage du CO₂. Cette amine ne peut être utilisée seule en solution aqueuse pour l'application de CO₂ par les amines démixantes, car sa LCST est trop basse [34], [7]. Ainsi, le système DES (AO : LD) (2 : 1)-NMP_d-H₂O à 25-25-50 (masse%) nous a semblé être un bon point de départ pour notre étude sur le captage du CO₂.

5.3. Etude du solvant DES-NMP_d-H₂O

5.3.1. Objectifs

Nous avons choisi d'analyser l'impact de trois paramètres sur la TC : la proportion de DES/NMP_d, le ratio de DES (AO : LD) et le taux de charge α ($\alpha = n_{CO_2}/n_{NMP_d}$). Nous avons fixé la composition en eau à 70 masse% pour nous rapprocher du système de référence à base de solution aqueuse de MEA (30 masse%) [16]. La modification de la quantité d'eau de 50 à 70 masse% dans le système n'a pas changé la température de séparation de phases. Grâce à cette étude, nous souhaitons optimiser ces trois paramètres (ratio DES/NMP_d, ratio AO : LD et α) pour l'application de captage afin d'évaluer le potentiel du système que nous venons de sélectionner.

Dans cette étape, nous souhaitons caractériser plus précisément le système que lors de l'étape précédente de sélection, par conséquent, nous avons dû modifier notre protocole expérimental. Ainsi, le CO₂ a été sorbé dans 5 g de solvant introduits dans un ballon de 25 mL (toujours à pression constante de 2 bar à 40 °C). Les TC ont été déterminées en chauffant 2 mL de mélange de 25 à 80 °C à une vitesse de 0,25 °C/min dans un bain thermostaté Julabo, ce qui nous permet d'obtenir une TC plus précisément qu'avec la méthode précédente. Ces valeurs ont été confirmées à l'aide d'expériences similaires répétées avec un microscope optique couplé à une enceinte thermostatée. L'échantillon au microscope est chauffé de 25 à 80 °C à 1 °C/min, les détails de l'expérience sont présentés dans le chapitre 2.

Seuls les résultats observés au bain thermostaté sont présentés dans cette partie, ceux obtenus par microscopie sont présentés en annexe. Il est important de noter que la TC correspond au moment où l'échantillon se trouble et non au moment où l'on observe une séparation en deux phases liquides distinctes. Un test de répétabilité a été effectué pour le système DES-NMP_d-H₂O à une composition et un taux de charge précis, la répétabilité des températures critiques est de +/- 1 °C (comme expliqué dans le chapitre 2).

5.3.2. Etude à différentes compositions entre le DES et la NMP_d

Nous avons d'abord étudié le mélange DES-NMP_d-H₂O à différents ratios de DES/NMP_d. La composition en eau a été fixée à 70 masse% et le ratio de DES (AO : LD) à (2 : 1). Afin de déterminer la meilleure composition de DES/NMP_d, nous avons comparé les températures de démixtion des mélanges lorsque le taux de charge était fixé à 0,40. Trois compositions du mélange DES-NMP_d-H₂O ont été testées :

20-10-70, 15-15-70 et 10-20-70 (masse%), les températures de démixtion obtenues (au bain thermostaté) pour chacune de ces compositions sont présentées dans le tableau 5-1, celles mesurées au microscope sont données en annexe dans le tableau A5-7. L'une des conditions à respecter pour l'application de captage est d'avoir un solvant présentant une température critique entre 40 et 80 °C, après sorption du CO₂. Le mélange avec plus d'amine (20 %) possède une TC trop basse (à 28 °C) pour être appliquée au procédé de captage. C'est également le cas du mélange avec moins d'amine (10 %), dont la TC est à 36 °C, visuellement nous avons pu constater que ce mélange était visqueux et il ne se séparait pas en deux phases liquides, il restait trouble. Ainsi, nous n'avons pas poursuivi notre étude avec les mélanges à 10 et 20 % d'amine car les résultats ne respectaient pas les conditions nécessaires pour une application de captage. Cependant, le mélange à la composition 15-15-70 (masse%) est homogène liquide sans CO₂ (jusqu'à 80 °C). De plus, à un taux de charge de 0,40, il possède une TC à 43 °C, soit supérieure à 40 °C. Ce mélange répond donc aux conditions à respecter pour l'application de captage. C'est pourquoi, nous avons choisi de poursuivre notre étude avec le mélange de DES-NMP_d-H₂O à la composition massique 15-15-70.

Tableau 5-1 : TC des mélanges de DES (AO : LD) (2 : 1)-NMP_d-H₂O à trois compositions massiques différentes après sorption du CO₂ au taux de charge $\alpha = 0,40$. Les résultats ont été obtenus lorsqu'un échantillon de 2 mL a été chauffé dans un bain thermostaté Julabo à la vitesse de 0,25 °C/min. L'incertitude sur les LCST est de (+/- 1 °C).

Entrées	Composition du solvant			TC (°C)
	DES (masse%)	NMP _d (masse%)	H ₂ O (masse%)	
1	20	10	70	36
2	15	15	70	43
3	10	20	70	28

5.3.3. Etude à différents ratios de DES

Nous voulions étudier l'influence du ratio du DES sur la température critique. Nous avons donc mesuré les TC lorsque la composition massique du mélange DES-NMP_d-H₂O était fixée à 15-15-70 et que le taux de charge était fixé à 0,40. En plus du DES à 67 mol% (en acide) présenté dans la partie précédente (partie 5.3.2), nous avons déterminé les TC pour le DES à 60, 71, 75 et 80 mol% (en acide). A une concentration en acide plus faible (50 mol%) le mélange était déjà biphasique à 25 °C. Les TC des mélanges en fonction du ratio du DES (50, 60, 67, 71, 75 et 80 mol%) sont présentées dans le tableau A5-8. Les résultats nous permettent de constater que lorsque la quantité en acide augmente, la TC augmente également. Le ratio de DES a un fort impact sur la TC, en effet entre 60 et 80 mol% d'acide on note une différence d'environ 38 °C. Afin de visualiser l'évolution de la TC en fonction de la quantité d'AO dans le DES, les résultats sont présentés dans la figure 5-5. Nous pouvons constater que la TC augmente linéairement avec la quantité d'acide. Grâce à ce graphique, nous pouvons prévoir quelle sera la TC en fonction de la composition choisie entre 60 et 80 mol% d'acide. Nous pouvons voir qu'en dessous de 65 mol% le mélange est déjà biphasique à 40 °C, ainsi les compositions inférieures à environ 65 mol% ne peuvent être utilisées pour l'application de captage du CO₂. En revanche toutes les compositions entre 67 et 80 mol% présentent une TC supérieure à 40 °C. Ainsi, toutes ces compositions pourraient être utilisées pour l'application. Pour la suite de l'étude, nous avons sélectionné le mélange avec le ratio de DES (2 : 1) car c'est celui qui possède la TC la plus basse, en

conséquence nous pourrions chauffer le mélange à une température modérée dans le décanteur et potentiellement réduire les coûts énergétiques.

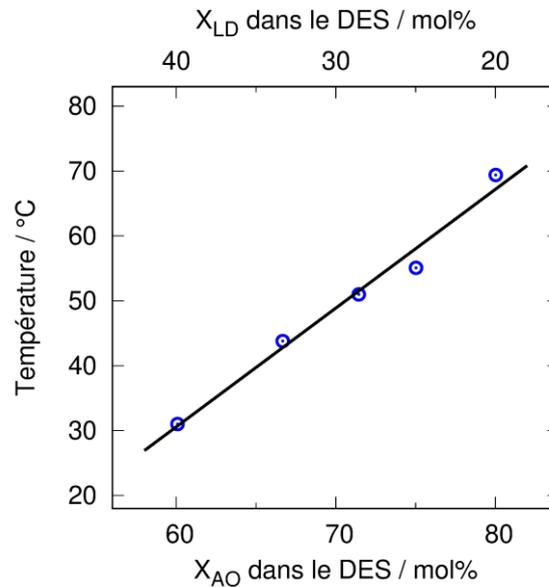


Figure 5-5 : Evolution de la température critique lorsque le ratio d'acide oléique et de lidocaïne dans le DES est modifié. La composition des mélanges est 70 masse% d'eau, 15 masse% de NMP_a et 15 masse% de DES lorsque le taux de charge est $\alpha = 0,40$.

5.3.4. Etude à différents taux de charge

Enfin, nous voulions étudier l'influence de la quantité de CO₂ dans le mélange DES (AO : LD) (2 : 1)-NMP_a-H₂O à la composition massique 15-15-70. Nous avons mesuré les TC lorsque le taux de charge, α , était compris entre 0,19 et 0,53. Les TC mesurées en fonction des taux de charges sont présentées en annexe dans le tableau A5-9. Comme pour la quantité d'acide oléique, nous remarquons que la quantité de CO₂ impacte fortement la TC. Dans ce cas-ci, nous constatons que plus la concentration en CO₂ augmente, plus la TC diminue. Afin de visualiser l'évolution de la TC en fonction du taux de charge, les résultats sont présentés sous forme de graphique dans la figure 5-6. Nous pouvons constater que la TC diminue linéairement lorsque la quantité de CO₂ augmente. Comme pour la quantité d'acide, nous pouvons prédire quelle sera la TC en fonction de la quantité de CO₂ sorbé dans le mélange. Nous pouvons voir qu'à un taux de charge supérieur à 0,40, la TC est inférieure à 40 °C, par conséquent, le système serait biphasique à ces taux de charge dans l'absorbeur. Nous cherchons à éviter ce risque [7]. Ainsi, nous ne pouvons pas dépasser ce taux de charge pour l'application de captage de CO₂. Dans ce projet, l'objectif est de capter un maximum de CO₂, c'est pourquoi nous avons sélectionné 0,40 comme taux de charge de référence dans notre système.

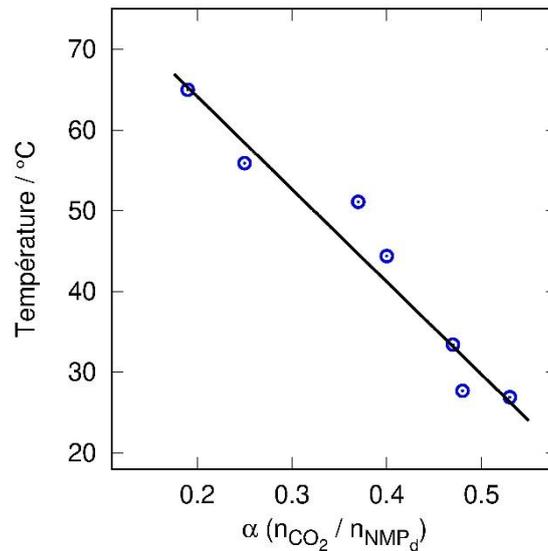


Figure 5-6 : Evolution de la température critique lorsque le taux de charge, α , est modifié. Le mélange est composé de DES (AO : LD) (2 : 1)-NMP_d-H₂O à la composition massique 15-15-70.

En regardant les tendances obtenues précédemment pour le système avec différents ratios de DES (AO : LD) (partie 5.3.2), nous pouvons supposer qu'un DES avec une plus grande quantité d'AO devrait permettre de capter plus de CO₂ (potentiellement $\alpha = 0,5$) sans présenter une TC en dessous de 40 °C. Le risque de séparation dans l'absorbeur serait alors évité. Ce système a la particularité d'être modulable, en effet, une modification de la quantité de DES/ NMP_d et du ratio de DES impacte la TC. De ce fait, la température de séparation de ce système peut être adaptée à l'application souhaitée.

5.4. Caractérisation du solvant DES (2 : 1)-NMP_d-H₂O 15-15-70

Après avoir sélectionné le solvant dans les meilleures conditions pour l'application de captage du CO₂, nous avons alors choisi de caractériser ce mélange DES-NMP-H₂O 15-15-70 (masse%) avec le ratio de DES fixé à 2 moles d'OA pour 1 mole de LD et le taux de charge fixé à 0,40 (dans cette partie, le solvant est identifié par la notation : DES 2-NMP_d-H₂O, et correspond au système 15-15-70 masse% avec le DES au ratio (2 : 1)). Nous avons étudié la viscosité du solvant sans et avec CO₂ afin de vérifier s'il pouvait être utilisé dans l'application de captage du CO₂ à échelle industrielle. Nous avons étudié par spectroscopie infrarouge la sorption du CO₂ afin d'observer l'évolution du système lorsqu'il capte le CO₂ et ainsi vérifier si celui-ci réagit chimiquement avec le solvant. Nous avons également déterminé la cinétique de séparation du mélange. Enfin nous avons mesuré le volume des phases après séparation et déterminé leurs compositions afin de vérifier si la séparation était optimale et que le CO₂ était concentré dans la phase aqueuse. La viscosité et la cinétique de séparation ont un fort impact sur le coût d'exploitation de l'application [10]. Enfin, le volume des phases et leurs compositions indiquent si la séparation de phases est suffisamment efficace pour apporter un bénéfice par rapport au système référence à base de MEA. Un point essentiel dans le captage du CO₂ par des amines démixantes est de concentrer le CO₂ dans la phase aqueuse pour réduire le coût total de l'exploitation [18], [22].

5.4.1. Viscosité

Dans un procédé industriel, l'accroissement de la viscosité induit une augmentation de la taille de la première colonne (l'absorbeur) et des difficultés d'écoulement. Ainsi, la viscosité impacte fortement le coût du procédé de captage. Par exemple, quand la viscosité augmente de 2,5 à 13 mPa.s, l'investissement initial nécessaire pour l'absorbeur devrait augmenter de plus de 100 % [10]. Cependant, l'augmentation du coût d'exploitation est limitée, même pour une viscosité de 40 mPa.s : le coût électrique est environ de 2,7 \$ la tonne de CO₂ pour un coût total de 56 \$ [10].

Les mesures de densités et viscosités à 25 et 40 °C sont présentées dans le tableau 5-2. La viscosité du mélange DES 2-NMP_d-H₂O à 40 °C, sans CO₂ est de 6,9 mPa.s, et de 13,1 mPa.s avec CO₂. Nous remarquons que la viscosité double lorsque le CO₂ est ajouté au système. La viscosité d'un système de référence tel que la MEA à 30 masse% dans l'eau, présente une viscosité de 1,7 mPa.s à 40 °C sans CO₂, en présence de CO₂ la viscosité est augmentée à 2,4 mPa.s [37]. La viscosité de notre solvant est légèrement supérieure à celle de la MEA de référence mais elle reste appropriée pour un procédé industriel de captage de CO₂.

Tableau 5-2 : Densités et viscosités (mPa.s) du système DES 2-NMP_d-H₂O avant et après sorption du CO₂.

	Température (°C)	Densité	Viscosité (mPa.s)
Sans CO ₂	25	0,975	10,5
	40	0,966	6,9
Avec CO ₂ $\alpha = 0,40$	25	1,006	28,4
	40	0,996	13,1

5.4.2. Sorption du CO₂ suivi *in situ* par la spectroscopie infrarouge

Notre objectif était de suivre l'évolution de la sorption du CO₂ dans le mélange. C'est pourquoi, nous avons mesuré les spectres infrarouges avant et pendant la sorption. Le CO₂ a été ajouté à une pression constante d'environ 1,2 bar, à l'aide d'une pompe seringue, dans 0,30 mL de mélange. Le mélange est agité pendant toute l'expérience. Les mesures ont été réalisées à 40 °C et les spectres ont été mesurés toutes les minutes. Les spectres infrarouges ont été mesurés lors de la sorption (*in situ*) grâce à une cellule de mesure, seul le bas de l'échantillon est analysé (la cellule de mesure est présentée dans le chapitre 2, partie 2.4.4). Grâce à cette cellule, il est également possible de visualiser l'échantillon lors de la sorption.

La figure 5-7 présente les spectres infrarouges du mélange DES 2-NMP_d-H₂O mesurés lors de la sorption du CO₂. Seule la partie de 1800 à 1200 cm⁻¹ est présentée, la bande large à 1357 cm⁻¹ correspond aux ions HCO₃⁻ (indiquée par une flèche verte sur la figure) [38], soit le CO₂ après réaction avec le mélange. Les spectres se lisent de bas en haut, soit du moins concentré en CO₂ au plus concentré. Nous observons que la bande caractéristique des espèces bicarbonates augmente lorsque le gaz est sorbé dans le système, confirmant que le CO₂ réagit chimiquement avec le solvant. La bande spécifique du CO₂ moléculaire (vers 2340 cm⁻¹) n'a pas été observée, confirmant la chimie-sorption du CO₂ dans la solution.

Lors de cette analyse, il n'était pas possible de déterminer la masse de CO₂ sorbé et ainsi le taux de charge. Cependant, nous savons qu'à un taux de charge de 0,40, la TC du mélange est autour de 43 °C. Au cours de la sorption *in situ*, nous pouvons visualiser l'échantillon grâce au tube en saphir présent dans la cellule (voir présentation de l'installation dans le chapitre 2, partie 2.4.4). La sorption *in situ* se déroulant à 40 °C, nous savons que lorsque le mélange devient trouble, le taux de charge est très proche de 0,40. Nous pouvons donc estimer que les mesures réalisées lorsque le mélange est trouble correspondent à des taux de charges supérieurs à 0,40. Ainsi, le spectre bleu représente le mélange sans CO₂, les spectres noirs correspondent au mélange à un $\alpha < 0,40$ et les spectres violets au mélange à un $\alpha > 0,40$.

Pour les spectres à un taux de charge inférieur à 0,40, nous constatons que l'intensité de la bande des espèces bicarbonates augmente de manière continue. L'intensité continue d'augmenter, mais moins rapidement, pour les taux de charges supérieurs à 0,40 (spectres violets). Le taux de charge de 0,40 est atteint dans cette expérience en moins de 6 minutes.

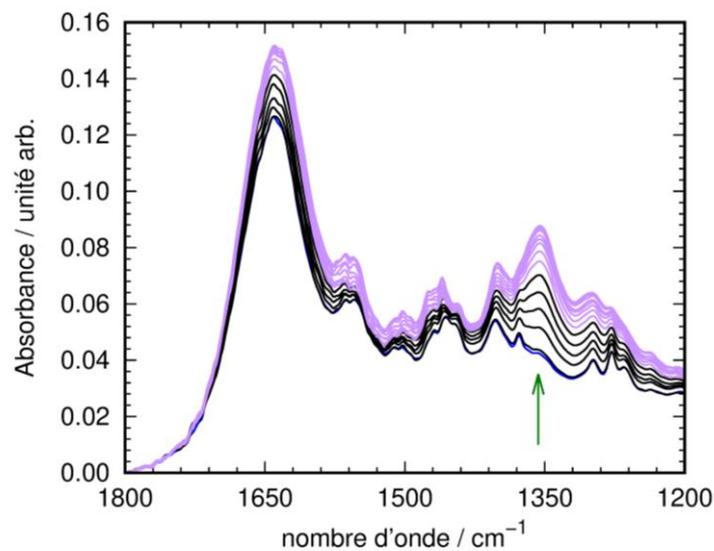


Figure 5-7 : Spectres infrarouge du mélange DES 2-NMP_d-H₂O mesurés pendant la sorption du CO₂. Le CO₂ a été ajouté à pression constante d'environ 1,2 bar dans 0,30 mL de mélange. Le spectre bleu correspond au mélange sans CO₂, les spectres noirs correspondent au mélange à un $\alpha < 0,40$, les spectres violets correspondent au mélange à un $\alpha > 0,40$ et les spectres rouges correspondent au mélange saturé en CO₂. Les mesures ont été réalisées à 40 °C et les spectres ont été mesurés toutes les minutes. La bande de l'espèce HCO₃⁻, représentant le CO₂ en solution est à 1357 cm⁻¹ (flèche verte).

Afin de confirmer les observations réalisées sur les spectres infrarouges, nous avons intégré le signal du CO₂ sorbé à 1350 cm⁻¹, nous permettant alors d'observer l'évolution de la quantité de CO₂ absorbé par le mélange DES 2-NMP_d-H₂O en fonction du temps. La figure 5-8 (A) présente l'absorbance du CO₂ (intégration du signal) en fonction du temps de sorption, exprimée en minutes. La ligne en pointillé rouge indique le moment où le mélange est devenu trouble, soit quand le taux de charge atteint 0,40. Ce graphique confirme les premières observations réalisées grâce aux spectres infrarouges. En effet, le CO₂ est sorbé de manière constante jusqu'à un taux de charge légèrement supérieur à 0,40. Il faut environ 7 minutes pour que la sorption du CO₂ atteigne le palier où la quantité captée de gaz reste constante (absorbance environ 0,72).

En parallèle de l'intégration de la bande du dioxyde de carbone, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la NMP_d dans le système. Comme nous l'avons présenté dans l'introduction de ce chapitre, le CO₂ réagit avec l'eau pour former des espèces HCO₃⁻ et H⁺. Ces espèces réagissent ensuite avec la NMP_d pour

former l'espèce cationique : $\text{NMP}_d\text{-H}^+$ (équations 5.1 à 5.3). Ainsi, plus le mélange capte du CO₂, plus le signal de l'amine NMP_d doit diminuer. Nous avons intégré la bande à 2782 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des CH₂ [39]. L'évolution de cette intégration en fonction du temps est présentée dans la figure 5-8 (B). Nous observons que l'absorbance de la NMP_d diminue drastiquement pendant environ 7 minutes. Au-delà de cette durée, l'absorbance de la NMP_d continue de diminuer mais moins intensément. Ces résultats concordent avec ceux obtenus pour le CO₂, en effet, plus la quantité de CO₂ augmente, plus celle de l'amine diminue. Dans les deux cas, un palier est atteint après environ 7 minutes de sorption. Ce résultat confirme que le CO₂ réagit avec l'eau puis avec la NMP_d , qui devient cationique (les équations (5.1) à (5.3)).

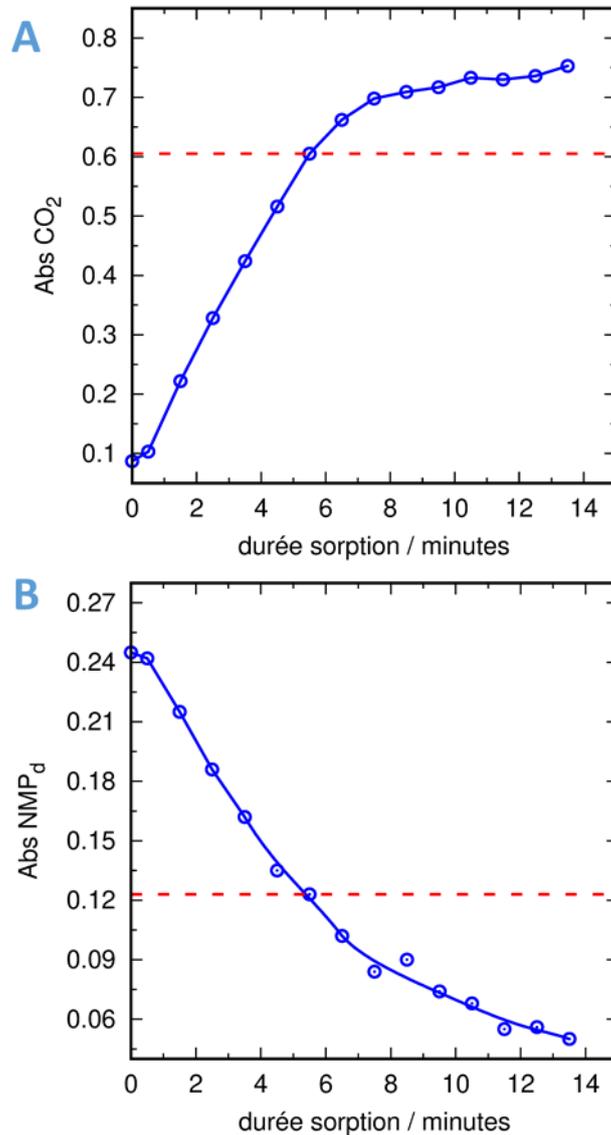


Figure 5-8 : La figure A présente l'absorbance du CO₂, déterminée par l'intégration du signal entre $[1383\text{-}1318]\text{ cm}^{-1}$, exprimée en fonction du temps en minutes. La figure B présente l'absorbance de la NMP_d , déterminée par l'intégration du signal entre $[2817\text{-}2747]\text{ cm}^{-1}$, exprimée en fonction du temps en minutes. La ligne en pointillé rouge indique lorsque le taux de charge du mélange est supérieur à 0,40.

5.4.3. Cinétique de séparation

La cinétique de séparation a un fort impact dans l'application de captage. En effet, plus le temps de séparation est long, plus la colonne de décantation doit être volumineuse. Par conséquent le coût du procédé

sera plus élevé [19]. Nous avons étudié la cinétique de séparation de notre solvant, lorsque celui-ci est placé dans un bain thermostaté à 70 °C. Le temps de séparation dépend de plusieurs paramètres comme la taille et la forme du flacon. Un flacon contenant le mélange étudié à un taux de charge de 0,40 est placé dans un bain thermostaté à 40 °C pendant 15 minutes sous agitation, il est ensuite transféré dans un bain à 70 °C, sans agitation pour mesurer la cinétique de séparation. La figure 5-9 présente les photographies du solvant ($\alpha = 0,40$) après 5, 60, 120, 180 et 3600 secondes à 70 °C. Après 5 secondes, l'échantillon est déjà trouble, En seulement une minute l'échantillon commence à se séparer en deux phases liquides. Il faudra 3 minutes pour que le volume des deux phases de l'échantillon se stabilise. La phase aqueuse (phase du bas) est claire durant toute l'expérience, en revanche la phase organique (phase du haut) s'éclaircit après une heure à 70 °C. Dans l'application du captage du dioxyde de carbone, le CO₂ est concentré dans la phase aqueuse. Ainsi, seule cette phase nécessite d'être traitée par la suite [19]. Dans notre cas, la phase aqueuse peut être obtenue après seulement quelques minutes à 70 °C. Ces résultats montrent que la cinétique de séparation semble suffisamment rapide pour une application de captage du CO₂.

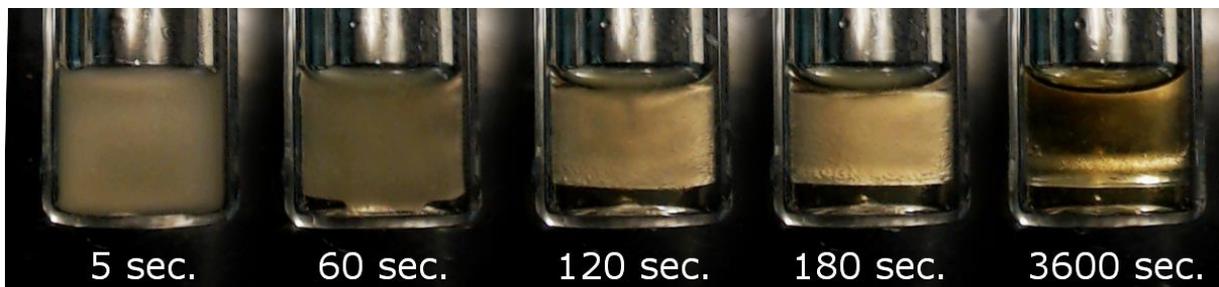


Figure 5-9 : Images prises pendant la séparation de phases du solvant DES 2-NMP_d-H₂O 15-15-70 masse%, avec $\alpha = 0,4$, à 70°C, sans agitation. Après une équilibration de 15 minutes à 40 °C, le flacon contenant 0,67 g de solvant a été placé dans un bain thermostaté à 70 °C. Les images ont été prises toutes les 5 secondes. La hauteur de la solution dans le vial est de 9 mm.

5.4.4. Volumes des phases

Afin de déterminer avec une plus grande précision le volume des deux phases après séparation. Nous avons placé le solvant DES 2-NMP_d-H₂O ($\alpha = 0,40$) dans un tube RMN immergé dans un bain thermostaté. Le tube RMN a été chauffé de 40 à 90 °C à une vitesse de 0,5 °C/min. Les photographies prises lors de la chauffe sont présentées dans la figure 5-10. Le solvant est homogène à 40 °C, la TC a pu être observée à 43 °C et, dès 55 °C, deux phases liquides apparaissent. Ensuite le volume de la phase aqueuse (phase du bas) augmente graduellement avec l'augmentation de la température, à 60 °C le volume de la phase aqueuse ne représente que 25 % du volume total, alors qu'à 90 °C il représente 35 % du volume total. Nous pouvons remarquer que le volume de la phase aqueuse reste très éloigné des 70 % d'eau introduits au départ dans le mélange. Nous pouvons en conclure qu'une grande partie de l'eau est également présente dans la phase organique.

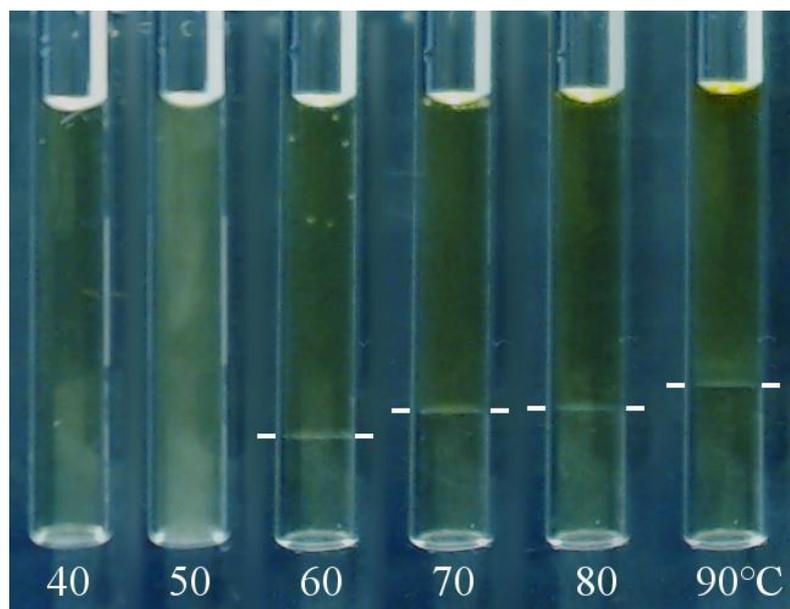


Figure 5-10 : Images du solvant DES 2-NMP_d-H₂O après sorption du CO₂ à un taux de charge de 0,40. Après une équilibration de 15 minutes à 40 °C, le solvant est chauffé continuellement à une vitesse de 0,5 °C/min jusqu'à 90 °C. Des traits blancs sont ajoutés pour aider la visualisation de l'interface entre les deux phases. La masse du solvant est de 0,4 g et la hauteur dans le tube est de 30 mm.

5.4.5. Composition des deux phases

La dernière caractérisation du mélange est la composition des phases après sorption du CO₂. L'objectif pour l'application du CO₂ est de concentrer le gaz dans la phase aqueuse. Le mélange de DES 2-NMP_d-H₂O à α de 0,40 a été chauffé à 70 °C pendant 15 minutes, puis les deux phases ont été prélevées pour être caractérisées.

La quantité d'eau dans la phase organique et dans la phase aqueuse a été déterminée grâce à une titration au Karl Fischer. Comme nous l'avons conclu suite à l'estimation des volumes, de l'eau est présente dans les deux phases à hauteur de 81 masse% dans la phase aqueuse et 57 masse% dans la phase organique.

Nous avons déterminé la quantité de DES et de NMP_d grâce à des analyses de RMN quantitative du proton. Dans la phase aqueuse, l'acide oléique n'a pas été détecté, tandis que la lidocaïne était présente à moins de 0,5 masse%. Dans la phase organique, le ratio entre l'acide oléique et la lidocaïne reste inchangé à (2 : 1). Le DES représente 22 masse% de la phase organique ce qui correspond approximativement aux 15 masse% mis initialement, si l'on considère les volumes des phases à 70 °C (environ 30 % pour la phase aqueuse et 70 % pour la phase organique). Ces résultats nous prouvent que le DES n'est pas présent dans la phase aqueuse, seule une légère perte de lidocaïne peut être constatée. Cependant, la NMP_d a été détectée dans les deux phases à hauteur de 16 masse% dans la phase organique et 11 masse% dans la phase aqueuse.

Pour des raisons méthodologiques, la quantification du CO₂ dans le solvant par RMN est complexe [40]. Dans le but de compléter ces analyses, nous avons étudié le solvant par spectroscopie infrarouge et ainsi estimé la quantité de CO₂ dans les deux phases. Nous avons mesuré les spectres infrarouges du mélange avant et après sorption du CO₂ (avant et après séparation de phases à 70 °C) et la référence du CO₂ dans l'eau (sous forme d'espèces HCO₃⁻). La figure 5-11 présente une partie des spectres infrarouges dans la gamme 1750-1175 cm⁻¹. La bande spécifique du CO₂ moléculaire à 2340 cm⁻¹ n'a pas été observée. Ainsi, la totalité du CO₂ a réagi avec le mélange eau-amine et est présent sous forme d'ions (HCO₃⁻ et CO₃²⁻)

dans le système. Lorsque l'on compare les spectres avant et après sorption du CO₂ à 40 °C, une bande apparaît à 1357 cm⁻¹ après ajout du CO₂. Cette bande correspond à la vibration d'élongation symétrique du carboxylate de HCO₃⁻ [41]. L'intensité de la bande à 1357 cm⁻¹ nous a permis d'estimer la quantité d'ions HCO₃⁻ dans le solvant. La séparation de phase induit une augmentation de la quantité d'ions HCO₃⁻ de 20 % dans la phase aqueuse (spectre vert), tandis que la concentration diminue de 15 % dans la phase organique (spectre noir). En tenant compte des volumes des deux phases (70 % pour la phase organique et 30 % pour la phase aqueuse, voir partie 5.4.4), nous pouvons estimer qu'environ 60 % du CO₂ absorbé est contenu dans la phase organique alors que seulement 36 % est présent dans la phase aqueuse. La perte d'environ 4 % de CO₂ peut être expliquée par une faible désorption du CO₂ lors de la chauffe de 40 à 70 °C mais aussi à l'imprécision de cette méthodologie.

Comme l'eau est présente dans la phase organique et la phase aqueuse, il semble logique qu'il en soit de même pour le CO₂. Il est intéressant de noter que la concentration en ions HCO₃⁻ est 40 % plus haute dans la phase aqueuse que dans la phase organique. Cependant, en tenant compte des volumes des phases (organique/aqueuse 70/30), la quantité d'ions HCO₃⁻ est majoritairement dans la phase organique (60 %). Nous pouvons conclure qu'une partie du CO₂ a été concentrée dans la phase aqueuse, cependant la quantité de gaz dans cette phase n'est pas suffisante pour appliquer ce solvant au captage CO₂ à un niveau industriel. Toutefois, ce solvant présente une excellente concentration du DES (AO : LD) dans une seule phase, bien que ce ne soit pas le cas des autres molécules.

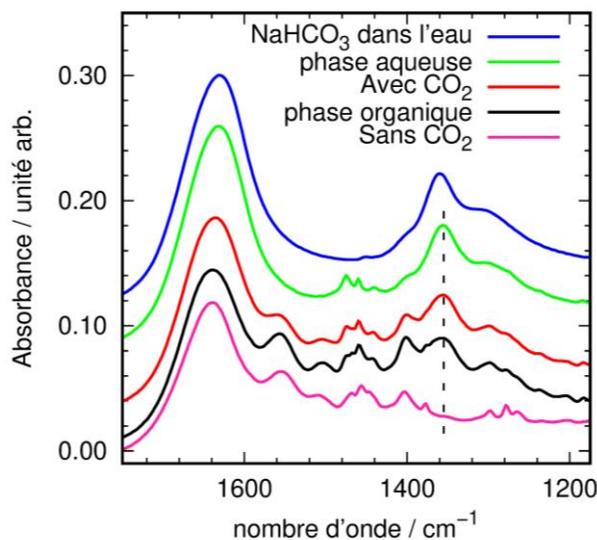


Figure 5-11 : Spectres infrarouge du mélange DES 2-NMP_d-H₂O avant CO₂ (spectre rose), après CO₂ ($\alpha=0,4$) et avant la séparation de phase (spectre rouge), phase organique (spectre noir) et phase aqueuse (spectre vert) après CO₂ et séparation de phases à 70 °C. Le spectre bleu représente le CO₂ (HCO₃⁻) dans l'eau. La ligne noire en pointillés à 1357 cm⁻¹ correspond au signal utilisé pour estimer la quantité de CO₂. Les spectres ont été décalés pour permettre de visualiser l'évolution de la bande à 1357 cm⁻¹.

5.5. Conclusion

Au cours de ce projet nous avons sélectionné un solvant composé de DES (AO : LD)-NMP_d-H₂O pour le captage du CO₂. Ce solvant présente une température critique modulable qui peut être adaptée en fonction de la quantité de DES/NMP_d, du taux de charge et du ratio de DES (AO : LD).

Le potentiel de ce solvant a été évalué pour l'application de captage du CO₂ et plusieurs paramètres ayant un impact sur le coût du procédé ont été étudiés. Le solvant a présenté de bonnes propriétés pour cette application, en effet la solubilité du CO₂ dans le solvant est bonne (taux de charge de 0,40) et la TC est de 43 °C. Cependant, avec notre étude du système, nous pourrions améliorer notre sélection. En effet, l'étude de spectroscopie infrarouge sur la cinétique de sorption du CO₂ dans le DES nous a montré que la sorption est très rapide jusqu'à un palier vers un taux de charge de 0,5. Nous avons vu qu'à un taux de charge proche de 0,50, le système sélectionné dans cette étude est biphasique en dessous de 40 °C. Par conséquent, vu la rapidité de la sorption, il existe un risque d'avoir une démixtion dans l'absorbant. Toutefois, notre étude sur le système nous a permis d'estimer la TC pour une large gamme de solvants. Il serait alors préférable de modifier le DES. En effet, en augmentant la quantité d'acide nous pourrions augmenter la TC du système. Ainsi, utiliser un système avec un DES contenant plus d'acide oléique permettrait d'atteindre des taux de charge supérieurs à 0,40 sans présenter une TC en dessous de 40 °C.

Le solvant choisi présente une viscosité modérée même après l'absorption du CO₂ (13,1 mPa.s) et la séparation de phases liquide-liquide est très rapide à 70 °C (trois minutes). Toutefois, ce solvant n'est pas assez efficace pour l'application de captage, puisque le volume de la phase aqueuse représente seulement 30 % du volume total, contre les 70 % mis initialement dans le mélange. De plus, le CO₂ absorbé n'est pas suffisamment concentré dans la phase aqueuse. Ainsi, l'utilisation de ce système pour l'application à un niveau industriel n'est pas envisageable. En revanche, il est très intéressant de constater que malgré la mauvaise séparation de phases entre la NMP_d, le CO₂ et l'eau, le DES est concentré dans la phase organique, seul 1 masse% est perdu dans l'eau.

Par la suite, nous avons étudié le DES (AO : LD) pour des applications d'extractions de colorants présents dans l'eau. Nous avons d'abord testé la capacité du système sans NMP_d pour cette nouvelle application. Le potentiel des DES formés d'acide oléique et de lidocaïne, ou de ses dérivés, à extraire les colorants de l'eau a été évalué. Enfin, le système étudié dans ce chapitre (avec la NMP_d) a également été testé, afin de savoir si ce solvant pouvait être utilisé dans des applications différentes du captage du CO₂.

Remerciements

Une partie de ce projet a été réalisé dans le cadre d'un projet Emergence financé par l'ISITE CAP20-25 (Initiative Science-Innovation-Territoires-Économie de l'Université Clermont Auvergne) [42]. Ce projet a permis le financement de la cellule infrarouge utilisée pour faire le suivi de la cinétique de sorption de CO₂ présenté en figure 2-17 ainsi que de financer le stage de Master 2 de Giovanni Ramdani en 2018 avec qui j'ai réalisé l'étude portant sur le criblage d'amines pour l'application du captage du CO₂ en présence du DES.

Références

- [1] F. Lecomte, P. Broutin, et E. Lebas, *Le captage du CO₂: des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*. Editions TECHNIP, 2009.
- [2] M. Songolzadeh, M. Soleimani, M. Takht Ravanchi, et R. Songolzadeh, « Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions », *Sci. World J.*, vol. 2014, p. 828131, févr. 2014.
- [3] « Qu'est-ce que la COP 21 ? », *Agence Parisienne du Climat*, nov. 10, 2016. <https://www.apc-paris.com/cop-21> (consulté le juin 30, 2020).
- [4] S. Balibar, « Energy transitions after COP21 and 22 », *Comptes Rendus Phys.*, oct. 2017.
- [5] J. Foyer et É. Morena, « Une recherche collaborative pour analyser la conférence Paris Climat 2015 : le projet ClimaCOP », *Nat. Sci. Sociétés*, vol. 23, n° 3, p. 275-279, juill. 2015.
- [6] H. Khashgi, H. de Coninck, et J. Kessels, « Carbon dioxide capture and storage: Seven years after the IPCC special report », *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change*, vol. 17, n° 6, p. 563-567, août 2012.
- [7] Y. Coulier, Y. Coulier, Y. Coulier, E. E. Ahmar, J.-Y. Coxam, J.-Y. Coxam, E. Provost, D. Dalmazzone, P. Paricaud, C. Coquelet, K. Ballerat-Busserolles, K. Ballerat-Busserolles, et K. Ballerat-Busserolles, « New Amine Based Solvents for Acid Gas Removal », in *Carbon Dioxide Capture and Acid Gas Injection*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, p. 127-145.
- [8] Y. Coulier, A. R. Lowe, A. Moreau, K. Ballerat-Busserolles, et J.-Y. Coxam, « Liquid-liquid phase separation of {amine – H₂O – CO₂} systems: New methods for key data », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 431, p. 1-7, janv. 2017.
- [9] F. Dergal, « Captage du CO₂ par les amines demixantes », phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I ; Université Abou Bekr Belkaid (Tlemcen, Algérie), 2013.
- [10] M. T. Mota-Martinez, J. P. Hallett, et N. M. Dowell, « Solvent selection and design for CO₂ capture – how we might have been missing the point », *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, n° 10, p. 2078-2090, nov. 2017.
- [11] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, et I. Wright, « Progress in carbon dioxide separation and capture: a review », *J. Environ. Sci. China*, vol. 20, n° 1, p. 14-27, 2008.
- [12] M. Karimi, M. Hillestad, et H. F. Svendsen, « Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO₂ capture », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, n° 8, p. 1229-1236, août 2011.
- [13] N. El Hadri, D. V. Quang, E. L. V. Goetheer, et M. R. M. Abu Zahra, « Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process », *Appl. Energy*, vol. 185, p. 1433-1449, janv. 2017.

- [14] T. Q. Bui, S. G. Khokarale, S. K. Shukla, et J.-P. Mikkola, « Switchable Aqueous Pentaethylenehexamine System for CO₂ Capture: An Alternative Technology with Industrial Potential », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 8, p. 10395-10407, août 2018.
- [15] I. Sreedhar, T. Nahar, A. Venugopal, et B. Srinivas, « Carbon capture by absorption – Path covered and ahead », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, n° C, p. 1080-1107, 2017.
- [16] E. Lemaire, P. A. Bouillon, et K. Lettat, « Development of HiCapt+™ Process for CO₂ Capture from Lab to Industrial Pilot Plant », *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.*, vol. 69, n° 6, p. 1069-1080, 2014.
- [17] « Captage et stockage du CO₂ : Le projet européen Castor piloté par l'IFP plébiscité ». <https://www.euro-petrole.com/captage-et-stockage-du-co2-le-projet-europeen-castor-pilote-par-lifp-plebiscite-n-f-2852> (consulté le juin 30, 2020).
- [18] L. Raynal, P.-A. Bouillon, A. Gomez, et P. Broutin, « From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture », *Chem. Eng. J.*, vol. 171, n° 3, p. 742-752, juill. 2011.
- [19] L. Raynal, P. Alix, P.-A. Bouillon, A. Gomez, M. le F. de Nailly, M. Jacquin, J. Kittel, A. di Lella, P. Mougin, et J. Trapy, « The DMX™ process: An original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture », *Energy Procedia*, vol. 4, p. 779-786, janv. 2011.
- [20] J. R. Vanderveen, J. Durelle, et P. G. Jessop, « Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents », *Green Chem.*, vol. 16, n° 3, p. 1187-1197, févr. 2014.
- [21] L. Raynal, P. Briot, M. Dreillard, P. Broutin, A. Mangiaracina, B. S. Drioli, M. Politi, C. La Marca, J. Mertens, M.-L. Thielens, G. Laborie, et L. Normand, « Evaluation of the DMX Process for Industrial Pilot Demonstration – Methodology and Results », *Energy Procedia*, vol. 63, p. 6298-6309, janv. 2014.
- [22] J. Zhang, Y. Qiao, et D. W. Agar, « Intensification of low temperature thermomorphic biphasic amine solvent regeneration for CO₂ capture », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, n° 6, p. 743-749, juin 2012.
- [23] « Nos solutions en captage, stockage et utilisation du CO₂ | IFPEN ». <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/innovation-et-industrie/nos-expertises/climat-et-environnement/captage-stockage-et-utilisation-du-co2/nos-solutions> (consulté le juin 30, 2020).
- [24] P. Broutin, P. Briot, S. Ehlers, et A. Kather, « Benchmarking of the DMX™ CO₂ Capture Process », *Energy Procedia*, vol. 114, p. 2561-2572, juill. 2017.
- [25] S. Zhang, Y. Shen, L. Wang, J. Chen, et Y. Lu, « Phase change solvents for post-combustion CO₂ capture: Principle, advances, and challenges », *Appl. Energy*, vol. 239, p. 876-897, avr. 2019.
- [26] X. Li, M. Hou, B. Han, X. Wang, et L. Zou, « Solubility of CO₂ in a Choline Chloride + Urea Eutectic Mixture », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, n° 2, p. 548-550, févr. 2008.
- [27] R. Ullah, M. Atilhan, B. Anaya, M. Khraisheh, G. García, A. ElKhattat, M. Tariq, et S. Aparicio, « A detailed study of cholinium chloride and levulinic acid deep eutectic solvent system for CO₂

capture via experimental and molecular simulation approaches », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 32, p. 20941-20960, août 2015.

[28] M. B. Haider, D. Jha, R. Kumar, et B. Marriyappan Sivagnanam, « Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for carbon dioxide absorption », *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 92, p. 102839, janv. 2020.

[29] J. I. Lee, F. D. Otto, et A. E. Mather, « Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions », *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, vol. 26, n° 1, p. 541-549, 1976.

[30] J. J. Carroll, J. D. Slupsky, et A. E. Mather, « The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, n° 6, p. 1201-1209, nov. 1991.

[31] I. M. Bernhardsen et H. K. Knuutila, « A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pK_a », *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 61, p. 27-48, juin 2017.

[32] H. Kamaya, J. J. Hayes, et I. Ueda, « Dissociation constants of local anesthetics and their temperature dependence », *Anesth. Analg.*, vol. 62, n° 11, p. 1025-1030, nov. 1983.

[33] S. Ma'mun, D. Kurniawan, E. Amelia, V. Rahmat, et D. R. Alwani, « Experimental determination of monoethanolamine protonation constant and its temperature dependency », *MATEC Web Conf.*, vol. 101, p. 02001, 2017.

[34] Y. Coulier, K. Ballerat-Busserolles, L. Rodier, et J.-Y. Coxam, « Temperatures of liquid-liquid separation and excess molar volumes of {N-methylpiperidine-water} and {2-methylpiperidine-water} systems », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 296, n° 2, p. 206-212, sept. 2010.

[35] A. R. Lowe, « Demixing Alkyl piperidines for CO₂ capture : A thermodynamic approach », phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016.

[36] K. Ballerat-Busserolles, Y. Coulier, V. Majer, et J.-Y. Coxam, « Liquid-liquid equilibria in demixing amines: a thermodynamic approach », *MATEC Web Conf.*, vol. 3, p. 01031, 2013.

[37] T. G. Amundsen, L. E. Øi, et D. A. Eimer, « Density and Viscosity of Monoethanolamine + Water + Carbon Dioxide from (25 to 80) °C », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, n° 11, p. 3096-3100, nov. 2009.

[38] K. Robinson, A. McCluskey, et M. I. Attalla, « An FTIR Spectroscopic Study on the Effect of Molecular Structural Variations on the CO₂ Absorption Characteristics of Heterocyclic Amines », *ChemPhysChem*, vol. 12, n° 6, p. 1088-1099, avr. 2011.

[39] B. I. Łydzba, W. Wrzeszcz, et J. P. Hawranek, « Vibrational intensities of liquid N-methylpiperidine », *J. Mol. Struct.*, vol. 450, n° 1, p. 171-177, sept. 1998.

[40] S. Moret, P. J. Dyson, et G. Laurency, « Direct, in situ determination of pH and solute concentrations in formic acid dehydrogenation and CO₂ hydrogenation in pressurised aqueous solutions using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy », *Dalton Trans.*, vol. 42, n° 13, p. 4353-4356, mars 2013.

[41] G. Richner et G. Puxty, « Assessing the Chemical Speciation during CO₂ Absorption by Aqueous Amines Using in Situ FTIR », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 44, p. 14317-14324, nov. 2012.

[42] P. IMBERDIS, « CAP 20-25 », *CAP 20-25*. <https://cap2025.fr/cap2025-fr/accueil-cap-20-25-30281.kjsp?RH=3365383655067206> (consulté le août 21, 2020).

Chapitre 6 – Extractions de colorants

La contamination de l'eau par des polluants est l'un des challenges identifiés par les Nations Unies pour atteindre un développement durable [1]. En effet, cette pollution peut causer des maladies et même entraîner la mort [2]. La qualité de l'eau est influencée par de nombreux paramètres comme le climat, le développement urbain et l'agriculture [2]. La pollution de l'eau peut être d'origine industrielle, agricole, domestique et/ou accidentelle [3]. L'évolution de l'agriculture, et en particulier le développement de pesticides et d'herbicides, ont eu un impact néfaste sur l'environnement et la santé de l'Homme [2]. Les produits pharmaceutiques font également partie des contaminants majeurs, plus de 200 médicaments ont été identifiés dans des eaux de rivières [4], [5]. Il est possible de rencontrer beaucoup d'autres contaminants divers dans l'eau, comme les plastiques [6] et les colorants [7].

Les effluents provenant des industries utilisant des colorants provoquent une pollution conséquente de l'eau, il est alors nécessaire de traiter cette pollution [7]. Il existe plusieurs types d'industries entraînant la pollution de l'eau par les colorants (figure 6-1). La première source de pollution, à 54 %, provient de l'industrie du textile, la seconde à 21 % est la teinture, viennent ensuite l'industrie du papier à 10 %, les tanneries et peintures à 8 % et enfin à 7 % les producteurs de colorants [7], [8]. La présence des colorants dans l'eau est due à leur utilisation partielle, environ 10 à 15 % des colorants sont rejetés dans l'environnement lors de leur fabrication et utilisation [9]. Leur traitement est difficile car les colorants sont généralement des molécules d'origines synthétiques et elles présentent une structure chimique aromatique complexe. Ces structures les rendent stables et ainsi difficile à traiter [10].

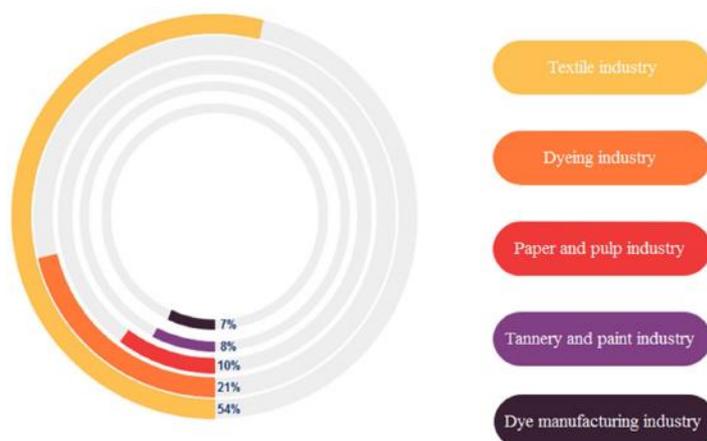


Figure 6-1 : Sources de la pollution de l'eau par les colorants. Image reproduite avec la permission de Elsevier [8].

Aujourd'hui, environ 10 000 colorants et pigments existent sur le marché, et plus de 0,7 million de tonnes sont produites chaque année dans le monde [11]. Les colorants peuvent présenter de nombreuses structures chimiques différentes [8], [12]. Environ 50 % des colorants commercialisés possèdent une ou plusieurs fonctions azo (-N=N-) [12]. Il est possible de rencontrer une large variété de groupements chimiques, par exemple certains colorants possèdent des fonctions sulfures (-S-), ils peuvent également être de type anionique (possède une charge négative) ou cationique (possède une charge positive) [8], [12].

Industriellement une méthode largement utilisée pour traiter l'eau provenant des usines de textiles consiste à adsorber le colorant sur du charbon actif [13]–[15]. L'utilisation de cet adsorbant demande un coût opérationnel élevé et cause des problèmes de régénération [15]. Ainsi, d'autres solutions de traitements de l'eau sont envisagées.

L'une des possibilités pour traiter les eaux polluées par des colorants est l'extraction liquide-liquide. Soniya et ses collaborateurs ont étudié l'extraction du bleu de méthylène (cationique) présent dans l'eau par un mélange de benzène et d'acide salicylique [16]. Le solvant d'extraction a permis d'extraire 93 % du colorant (pour une concentration de colorant initiale de 20 ppm) après 5 minutes d'agitation (100 rpm) suivi d'une deuxième étape de séparation [16]. Une autre étude portait sur l'extraction de ce colorant en solution aqueuse par un mélange de dodécylbenzènesulfonate de sodium et de dichloroéthane [17]. Le solvant et la phase aqueuse ont été mélangés pendant 30 min à 25 °C, puis le mélange a été laissé en décantation 48 heures. Le colorant a pu être extrait à un taux de plus de 97 % (pour une concentration de colorant initiale de 30 ppm) [17]. Le sulfonate dodécylbenzène de sodium et le bromure d'hexadécyltriméthyle ammonium ont été utilisés pour l'extraction d'orange de méthyle (anionique) et de bleu de méthylène (cationique) [18]. Le solvant et la phase aqueuse ont été mélangés pendant 5 minutes (100 rpm) à 30 °C, le sulfonate dodécylbenzène de sodium a pu extraire près de 100 % de bleu de méthylène et le bromure d'hexadécyltriméthyle ammonium a pu extraire un peu moins de 90 % de l'orange de méthyle (dans les deux cas, la quantité initiale de colorant était de 300 ppm) [18]. Plusieurs solvants ont été utilisés pour des extractions liquide-liquide de colorants. Ces solvants ne sont généralement pas verts et il est souvent nécessaire d'attendre plusieurs heures avant que les phases ne se séparent. L'usage de solvants biosourcés et/ou présentant une LCST pourrait présenter l'avantage de rendre ces procédés plus verts et plus rapides.

Les DES ont également été étudiés dans des applications d'extractions liquide-liquide des colorants. Haider et ses collaborateurs ont utilisé un DES composé de bromure de tétrabutylammonium (TBAB) comme HBA et d'acides gras comme HBD [19]. Le TBAB a été mélangé avec deux acides gras : les acides laurique et caprique (L-C) ou les acides caprique et oléique (C-O). Ces deux DES ont été étudiés pour l'extraction de l'orange de méthyle (anionique) et du cristal violet (cationique). Les DES ont été mélangés avec de l'eau contenant 100 ppm de colorant à 30 °C pendant 30 minutes. La phase la plus claire était ensuite prélevée, centrifugée 2 minutes (250 rpm), puis analysée. L'étude a été menée sur les mélanges à différentes compositions (fractions volumiques DES/eau entre 0,1 et 0,5) et au moins 85 % de colorant ont été retirés de l'eau. Lorsque la fraction volumique (DES/eau) était de 0,5, les taux d'extractions étaient supérieurs à 95 % [19]. Ahmadi et ses collaborateurs ont travaillé sur un DES à base de bromure de méthyltriocetylammmonium (HBD) et d'acide décanoïque (HBA) (au ratio 2 : 1) pour réaliser des micro-extractions du bleu de méthylène en présence de soude (ratio volumique DES/H₂O : 0,04/10) [20]. Le colorant et le DES ont été mélangés 2 minutes à 700 rpm, puis centrifugés 2 minutes à 3900 rpm. Le pourcentage d'extraction, pour une concentration initiale de colorant de 0,1 ppm, était de 84 % [20]. Yilmaz et ses collaborateurs ont étudié le DES composé de chlorure de tétrabutylammonium (HBA) et l'acide décanoïque (HBD) pour l'extraction de la rhodamine B [21]. Un mélange de DES (ratio HBA : HBD 1 : 2) et de THF (0,6 mL) était ajouté à 10 mL d'une solution aqueuse au pH 3 contenant 5 ppm de rhodamine B. Le mélange a été mis dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes, puis centrifugé 10 minutes (4000 rpm). Lors de l'utilisation des ultrasons, le DES est présent sous forme de gouttes dans le mélange, ce qui permet d'augmenter l'interface entre la phase extractante et la phase aqueuse et ainsi d'optimiser les extractions (taux d'extraction proche de 98 %). L'objectif de cette étude était de développer une méthode de détermination de la quantité de rhodamine B dans l'eau et dans les produits cosmétiques, cette procédure a également été utilisée

pour déterminer la quantité de rhodamine B dans l'eau de rivière, l'eau de mer ou encore dans du dissolvant pour vernis à ongle [21].

En résumé, il existe de nombreuses études d'extraction de colorants en phase aqueuse grâce à la méthodologie d'extraction liquide-liquide. Les publications sur les DES ont donné des résultats prometteurs, y compris avec les DES formés des acides gras. L'extraction de molécules d'intérêts comme la rhodamine B ou encore le bleu de méthylène a été possible grâce à ces DES. Ainsi, l'utilisation de DES composés en partie d'acides gras semble prometteuse pour la purification de l'eau contaminée par des colorants.

Dans ce chapitre, cinq solutions aqueuses contenant 100 ppm de colorant ont été préparées. Les colorants présents dans l'eau ont été extraits par des DES. Les cinq colorants étudiés sont présentés dans la figure 6-2. La rhodamine B, le bleu de méthylène et la fuchsine sont des cations (N^+) alors que l'orange de méthyle et le sel de sodium bleu de thymol (que nous appellerons bleu de thymol) sont des anions (SO_3^-). Ces colorants comportent des groupements chimiques différents, par exemple, l'orange de méthyle possède un groupement azo ($-N=N-$) et le bleu de méthylène possède un cycle aromatique avec une fonction sulfure ($-S-$). Certains de ces colorants font partie des polluants très nocifs. A haute concentration, le bleu de méthylène peut provoquer de l'hypertension, de la fièvre, des brûlures aux yeux ou encore des difficultés respiratoires [16], [22]. Cependant, il est également reconnu par l'Organisation de la Santé Mondiale (World Health Organization) comme un composé pharmaceutique d'intérêt [23]. La rhodamine B est largement utilisée dans les peintures, textiles et le papier, néanmoins elle est reconnue pour être cancérigène, toxique pour la reproduction et le développement humain ou animal [24].

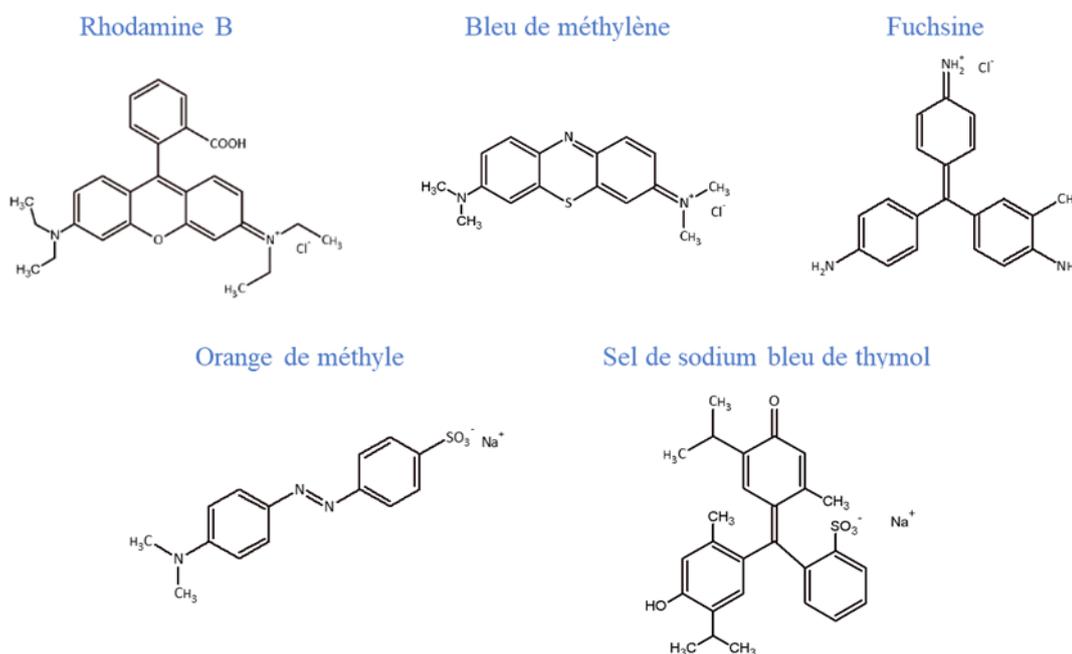


Figure 6-2 : Structures chimiques des cinq colorants étudiés.

Dans la première partie de ce chapitre, les cinq colorants ont été extraits par quatre solvants. L'intérêt de ces expériences est de vérifier l'efficacité du DES (AO : LD) présentant une LCST à extraire des colorants présents dans l'eau. Les colorants ont été extraits de l'eau par le DES et par l'acide oléique (sans lidocaïne) afin de vérifier l'impact de l'ajout de la lidocaïne au système, les extractions ont été réalisées avec une pureté d'AO de 99 % et de 85 % (seul et dans le DES). L'utilisation d'acide oléique moins pur dans le DES, nous

permettrait de diminuer les coûts associés à la préparation du solvant (prix au laboratoire : 148 € AO 99% (25mL) et 15 € AO 85% (25mL), prix industrie d'AO pur à 85 % revient à environ 1 000 \$ la tonne [25]).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié deux autres DES à base d'acide oléique (à 99 %) et de dérivés de lidocaïne. A ce stade, nous avons deux objectifs. Le premier était de limiter les pertes de DES dans l'eau. En effet, dans notre étude sur la LCST du mélange DES-eau (chapitre 4) nous avons constaté qu'une partie du DES est présente dans la phase aqueuse après séparation de phases. C'est pourquoi, nous avons utilisé des solvants hydrophobes, contrairement à la première partie qui se focalisait sur la possibilité d'utiliser un solvant possédant une LCST. Le second objectif était d'améliorer les extractions des colorants par rapport au DES à base de lidocaïne non modifiée (2-(diéthylamino)-*N*-(2,6-diméthylphényl)acétamide). Afin de répondre à ces objectifs, nous avons réalisé les extractions par les DES à base d'acide oléique et de 2-dibutylamino-*N*-(2,6-diméthylphényl)acétamide (LD_{bu}) ou de 2-dibutylamino-*N*-(2,6-diisopropylphényl)acétamide (LD_{iso}). Les dérivés de lidocaïne ont une plus grande hydrophobicité que la lidocaïne. L'augmentation d'hydrophobicité doit également limiter la perte de molécules organiques dans la phase aqueuse.

De plus, le dérivé LD_{iso} possède deux groupements isopropyls qui augmentent l'encombrement stérique autour du groupement aromatique, ce qui devrait limiter les interactions π - π . Les modifications apportées pourraient modifier les interactions avec le colorant et nous indiquer si les interactions π - π sont nécessaires pour l'extraction de colorants.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les extractions ont été effectuées avec le DES (AO : LD) (1 : 1)-NMP_d-H₂O (15-15-70 masse%). Ce système était initialement étudié pour le captage du CO₂ dans le chapitre précédent. Nous avons observé dans le cas de l'application du CO₂ que la NMP_d ne se sépare pas bien entre les deux phases. Nous voulions vérifier si l'ajout de cette amine perturbait la capacité du DES à extraire différents types de molécules depuis une phase aqueuse. Ce solvant est un SHS (*Switchable Hydrophilicity Solvent*), il présente une séparation de phases liquide-liquide lorsqu'il absorbe du CO₂. Dans ce cas-ci, la séparation des phases aqueuse et organique est initiée grâce à l'ajout de CO₂.

Nous allons donc étudier successivement trois types de systèmes : avec LCST (6.1), hydrophobes (6.2) et avec une séparation de phases induite par injection de CO₂ (6.3).

6.1. Extractions par le DES (AO : LD) (1 : 1) et l'acide oléique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, le DES (AO : LD) (1 : 1) en présence d'eau à 50 masse% présente une séparation de phases liquide-liquide lors de la chauffe à 25 °C. Le DES (AO : LD) à la composition eutectique, en ratio (2 : 1), n'est pas utilisable ici car il est biphasique liquide-liquide à 20 °C. Dans cette partie, l'objectif était d'utiliser la capacité du solvant à être homogène ou biphasique en fonction de la température pour réaliser les extractions de différents colorants. Lorsque le mélange (solvant + eau contenant le composé d'intérêt) est homogène, il n'est pas nécessaire d'agiter vigoureusement et sur une longue durée [26]. Par la suite, la séparation liquide-liquide du système permet de réaliser l'extraction [26]. Notre mélange DES-eau est homogène à 20 °C, puis à 25 °C il se trouble pour ensuite se séparer en deux phases liquides, comme l'illustre la figure 6-3.

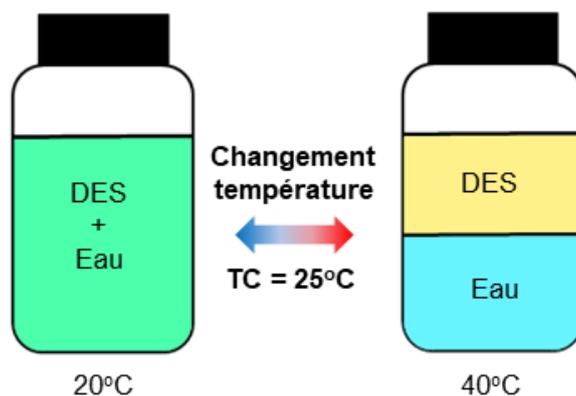


Figure 6-3 : Schéma illustrant la séparation de phases à 25 °C (température critique, TC) du mélange DES (AO : LD) (1 : 1)-H₂O 50-50 (masse%).

Les extractions ont été réalisées en mélangeant le DES (AO : LD) au ratio (1 : 1) avec de l'eau contenant 100 ppm de colorant. Certains de ces colorants sont des indicateurs colorés, nous avons donc mesuré le pH des solutions afin de vérifier la nature des colorants : cationique, anionique ou neutre. Les pH mesurés pour les cinq solutions sont présentés en annexe, dans le tableau A6-1. La composition massique du DES-H₂O a été fixée à 50-50 masse%. Le DES a été préparé dans deux conditions différentes, soit avec de l'AO à une pureté de 99 %, soit avec de l'AO avec une pureté de 85 %. Le DES avec une pureté de 99 % est noté DES 1 et celui à 85 % est noté DES 2.

Les extractions ont été effectuées dans un vial de 4 mL dans lequel était introduits environ 1,75 g d'eau (contenant 100 ppm d'un colorant) et 1,75 g de solvant (DES ou AO). Le mélange a été agité 5 minutes à 20 °C puis plongé dans un bain à 40 °C pendant 15 minutes sans agitation. A l'issue de l'isotherme à 40 °C, la phase aqueuse a été prélevée, puis analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Chaque extraction a été faite au moins deux fois pour vérifier la répétabilité. A l'aide des absorbances des solutions mères (solutions aqueuses avant extraction) et des absorbances des phases aqueuses après extraction, nous avons déterminé les taux d'extractions (noté TE) à l'aide de l'équation 6.1.

$$TE (\%) = \frac{A_{mère} - A_{Après\ extraction}}{A_{mère}} * 100 \quad (6.1)$$

L'histogramme de la figure 6-4 présente les taux d'extractions obtenus avec les quatre solvants pour les cinq colorants. Les valeurs sont également données en annexe dans le tableau A6-2. De plus, les photos des solutions mères et des phases aqueuses après extractions ont été prises et sont présentées en annexe dans la figure A6-1. Les DES 1 et 2 ont permis d'extraire tous les colorants avec des TE élevés (> 85 %). Dans le cas de la rhodamine B, les quatre solvants extraient à plus de 95 %. Cependant, les DES extraient moins bien ce colorant que l'acide oléique. Pour les quatre autres colorants, les DES extraient bien mieux que l'acide oléique. Par exemple, le bleu de méthylène et la fuchsine sont retirés de la phase aqueuse à plus de 98 % par les DES alors que les acides extraient moyennement ces colorants (moins de 76 %).

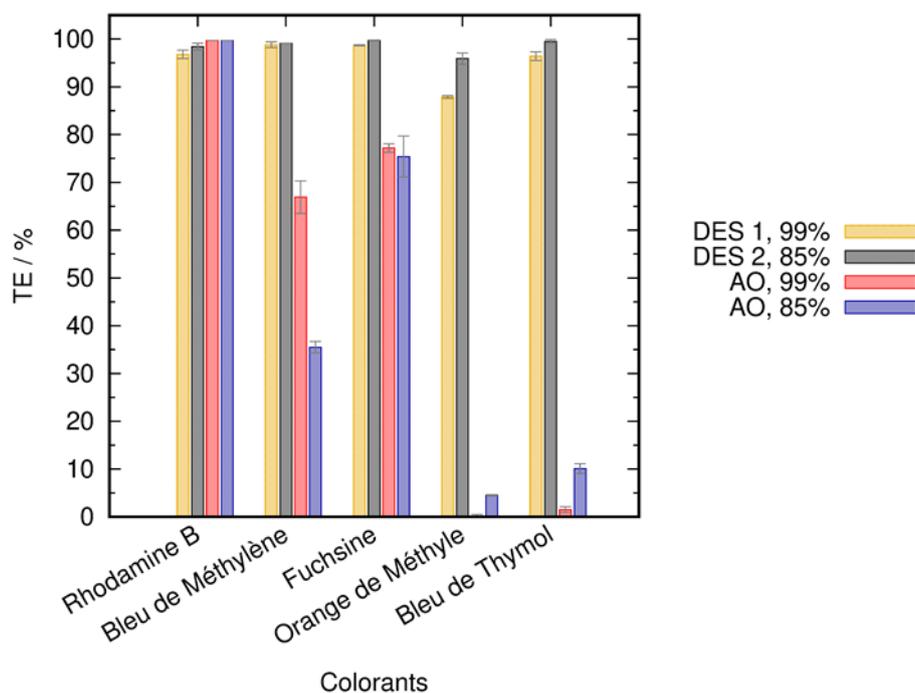


Figure 6-4 : Histogramme représentant les taux d'extractions en fonction des colorants. Les solvants utilisés pour les extractions sont : le DES 1 (AO à 99 %) en jaune, le DES 2 (AO à 85 %) en noir, l'acide oléique pur à 99 % en rouge et l'acide oléique pur à 85 % en bleu.

Des analyses d'HPLC/MS de la phase aqueuse après séparation de phases ont été réalisées, elles sont présentées dans le tableau A6-5, entrées 1 et 2. Avec la procédure rapide (15 minutes à 40 °C) de séparation, il reste une quantité d'environ 1 à 2 masse% de DES dans la phase aqueuse. Lors de l'extraction par les DES 1 et 2, une perte du solvant dans l'eau pourrait expliquer les TE plus faibles. Ainsi, lorsque l'acide oléique extrait déjà plus de 99 % un colorant, l'ajout de la lidocaïne n'est pas nécessaire.

L'orange de méthyle et le bleu de thymol n'ont pas été extraits à plus de 10 % par l'acide oléique (99 et 85 %). Ces deux colorants sont de types anioniques, il semble peu probable qu'un acide comme AO interagisse avec un anion. Lorsque la lidocaïne est combinée à l'acide oléique, les TE sont supérieurs à 87 %. La lidocaïne est donc l'espèce qui permet d'extraire ces colorants. Dans notre étude sur le mélange DES-H₂O (chapitre 4), nous avons remarqué qu'une partie de la lidocaïne est partiellement chargée (NH⁺). La présence de la lidocaïne sous forme cationique semble être l'explication probable à l'augmentation de l'affinité de ces colorants anioniques.

Le bleu de méthylène et la fuchisine ont été extraits à moins de 80 % par l'acide oléique (99 et 85 %), alors que les DES 1 et 2 ont extrait plus de 98 % de colorant. La présence de lidocaïne augmente la quantité d'oléate dans le mélange, les deux colorants cationiques sont vraisemblablement extraits par interaction avec l'oléate. Ainsi l'ajout de la lidocaïne dans le système favoriserait les interactions anion-cation et par conséquent améliorerait les TE pour les colorants cationiques.

Les DES 1 et 2 ont chacun montré une bonne capacité d'extraction. Les interactions moléculaires comme les coulombiennes, liaisons hydrogènes et $\pi - \pi$ entre les colorants et le DES (AO : LD) sont bénéfiques pour l'extraction de ces molécules de l'eau. Il est important de noter que le DES 2 (composé de l'acide à 85 %) est plus efficace que le DES 1 (avec AO 99 %). En effet, avec le DES 2 les TE dépassaient 99 % pour trois colorants contrairement au DES 1. Même l'orange de méthyle est extrait à plus de 95 % avec le DES 2 contre 87,9 % pour le DES 1. Ce résultat est très positif, car pour une application d'extraction,

l'utilisation d'AO moins pur est plus intéressante car le coût du solvant est moins élevé. Une étude complémentaire pourrait être réalisée afin de déterminer la composition d'AO à 85 %. Nous pourrions alors connaître les espèces qui interagissent et ainsi déterminer ce qui favorise les extractions.

6.2. Extractions par les DES à base d'acide oléique et de dérivés de lidocaïne

Lorsque nous avons étudié le mélange DES 1- H₂O 50-50 masse% dans le chapitre 4, nous avons remarqué une perte de moins de 1 % des molécules organiques dans l'eau. Nous avons alors synthétisé des dérivés de lidocaïne, LD_{bu} et LD_{iso}, dans le but d'augmenter l'hydrophobicité afin de limiter la perte des molécules organiques dans l'eau. L'augmentation de l'hydrophobicité pourrait également augmenter les taux d'extractions puisque l'affinité avec la phase organique est plus importante. Nous avons donc réalisé les extractions avec le DES 3 (AO : LD_{bu}) et le DES 4 (AO : LD_{iso}), tous les deux au ratio molaire (2 : 1). Nous n'avons pas sélectionné le ratio (1 : 1), car le DES (AO : LD_{iso}) est solide à 20 °C à cette composition. Ainsi, les extractions ont été faites en mélangeant le DES 3 ou 4, au ratio (2 : 1), avec de l'eau contenant 100 ppm de colorant. La composition massique de DES-H₂O était fixée à 50-50 masse%.

Afin de comparer les résultats des extractions avec le DES 3 et 4 à ceux obtenus avec le DES 1 (AO : LD), le mode opératoire n'a pas été modifié. Les étapes de l'extraction sont présentées dans la figure 6-5. Contrairement au DES 1 et 2, les DES 3 et 4 ne possèdent pas de LCST en présence d'eau et ils sont toujours biphasiques. La densité à 25 °C du DES 3 est de 0,921 g/cm³ et celle du DES 4 de 0,915 g/cm³. Ainsi les DES correspondent à la phase supérieure, et la phase aqueuse à la phase inférieure. Comme le montre la figure 6.5, la séparation est optimale à l'issue des 5 minutes d'agitation. Cependant, comme nous avons choisi de réaliser les extractions dans les mêmes conditions que celles du DES 1 et 2, les phases aqueuses ont été prélevées et analysées après isotherme de 15 minutes à 40 °C. Les taux d'extractions sont déterminés par l'équation 6.1.

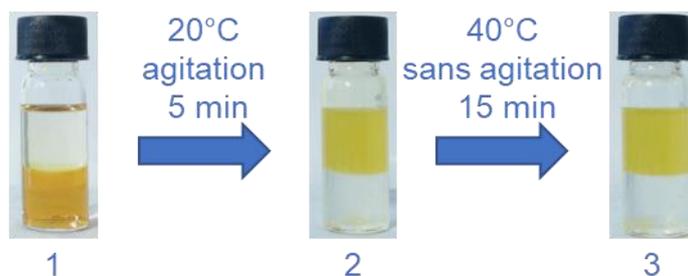


Figure 6-5 : Étapes d'extraction. L'image à gauche (1) correspond au mélange DES 2 - H₂O avant agitation. L'image au centre (2) correspond au mélange DES 2 - H₂O après agitation de 5 minutes à 20 °C. L'image à droite (3) correspond au mélange DES 2 - H₂O après 15 minutes à 40°C sans agitation.

L'histogramme de la figure 6-6 présente les taux d'extractions obtenus avec les DES 1, 3 et 4 pour chaque colorant. Les valeurs sont également données en annexe dans le tableau A6-3. Les images des phases aqueuses après extractions sont présentées en annexe dans la figure A6-2. A l'exception du bleu de méthylène qui n'a pas été retiré de l'eau par le DES 4, tous les autres TE sont supérieurs à 90 %. Pour les quatre autres colorants, le DES 3 extrait systématiquement mieux que le DES à base de lidocaïne (TE > 99 %). Le DES 4 extrait également très bien les quatre autres colorants (TE > 95 %), mais moins efficacement que le DES 3.

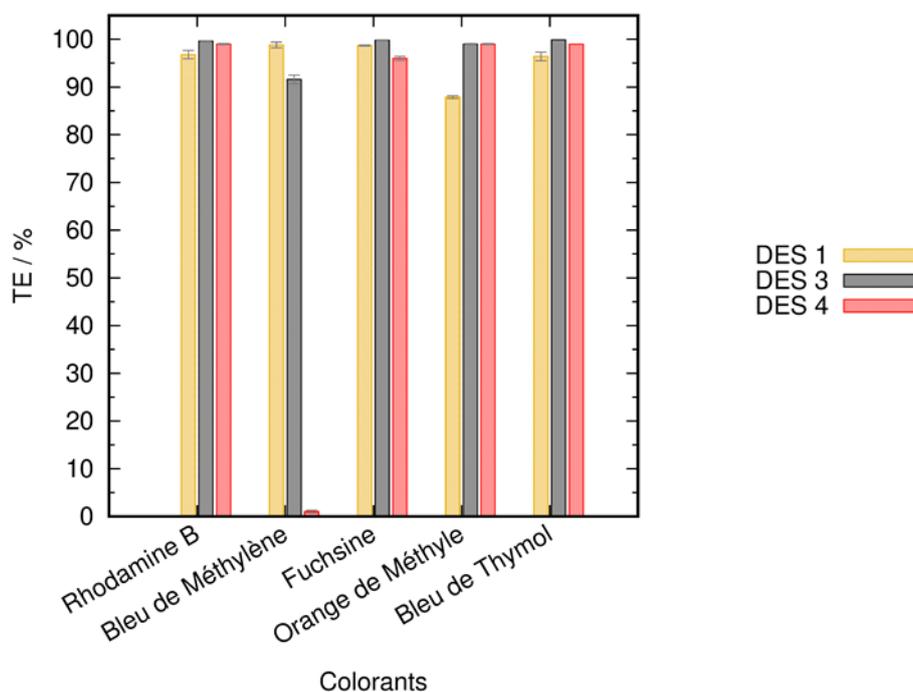


Figure 6-6 : Histogramme représentant les taux d'extractions en fonction des colorants. Les solvants utilisés pour les extractions sont : le DES 1 (AO : LD) en jaune, le DES 3 (AO : LD_{bu}) en noir, et le DES 4 (AO : LD_{iso}) en rouge.

Les DES 3 et 4 ont respectivement extrait à 99,6 % et 99,4 % la rhodamine B contre 96,8 % pour le DES 1. Les dérivés de lidocaïne (dans les DES 3 et 4) sont plus hydrophobes que la lidocaïne initiale, ainsi la perte des dérivés de LD dans l'eau est beaucoup moins importante que pour le DES 1. Comme pour le DES 1, des analyses d'HPLC/MS des phases aqueuses des systèmes DES 3-H₂O et DES 4-H₂O ont été réalisées, les résultats sont présentés dans le tableau A6-5, entrées 3 et 4. Pour ces deux DES, la séparation est plus efficace que le DES 1 et 2. De plus, la quantité d'AO dans l'eau est inférieure à 0,01 masse% (pour les DES 3 et 4). La quantité d'acide dans la phase aqueuse est très faible, en particulier lorsque nous la comparons au 0,8 masse% pour du DES 1-H₂O. De plus, LD_{bu} et LD_{iso} sont présentes dans la phase aqueuse à hauteur de 0,027 % pour le DES 3-H₂O et 0,041 % pour le DES 4-H₂O. Ce résultat est très positif puisque ces quantités dans l'eau sont 20 fois et 30 fois inférieures à celle du DES 1-H₂O. De plus, les TE obtenus avec les DES 3 et 4 sont similaires à ceux obtenus avec AO seul pour l'extraction de la rhodamine B (figure 6-4), ce qui semble confirmer que la diminution de TE pour les DES 1 et 2 est dû à la perte de lidocaïne dans l'eau.

Le DES 4 (AO : LD_{iso}) n'a pas extrait le bleu de méthylène, tandis que le DES 3 (AO : LD_{bu}) a extrait 91,6 %. Les groupements isopropyls de la LD_{iso} limitent les interactions π - π . Il est possible que ces interactions aient un rôle important, ce qui expliquerait l'incapacité du DES 4 à extraire ce colorant. Ce résultat est très intéressant, car nous constatons qu'en modulant la structure de la lidocaïne, nous modifions sa capacité à extraire des colorants. Cela pourrait avoir un intérêt pour des applications de séparations dans lesquels on souhaite extraire sélectivement certains composés pour les séparer d'autres.

En dehors du bleu de méthylène, le DES 3 (AO : LD_{bu}) a systématiquement extrait à plus de 99 % des colorants. Ce solvant présente de meilleurs TE que le DES 1 avec la lidocaïne non modifiée. Il a également mieux extrait la rhodamine, le bleu de méthylène et la fuchsine que le DES 4. Il semblerait que l'hydrophobicité joue un rôle dans cette application, mais il apparaît nécessaire de ne pas limiter les interactions π - π . Ainsi, le solvant idéal doit être un compromis entre hydrophobicité et interactions intermoléculaires avec le colorant.

6.3. Extraction par le DES (AO : LD) (1 : 1)-NMP_d-H₂O 15-15-70

Nous avons étudié le mélange DES (AO : LD) (2 : 1)-NMP-H₂O 15-15-70 masse%, dans le chapitre 5 pour le captage du CO₂. Ce solvant est homogène sans CO₂ à 25 °C, puis il présente une séparation de phases liquide-liquide à 43 °C lorsque du CO₂ est ajouté (taux de charge alpha = 0,40). L'objectif de cette partie est de tester la capacité de ce type de mélange à extraire des colorants. Nous recherchons un solvant qui se sépare en deux phases liquides à basse température lorsque le CO₂ est ajouté. L'intérêt est de tester un autre stimulus que la température pour induire une séparation de phases. De plus, l'ajout de CO₂ modifie le pH et donc potentiellement les extractions. Nous avons sélectionné le DES (AO : LD) au ratio (1 : 1), car ce solvant est biphasique à température ambiante pour un taux de charge de 0,4 (partie 5.3.3 du chapitre 5). Ainsi, les extractions ont été réalisées avec le système composé de DES (AO : LD) (1 : 1) (noté DES 1), la NMP_d et de l'eau contenant 100 ppm de colorant. La composition massique du système DES 1-NMP_d-H₂O est fixée à 15-15-70 masse%.

Le mode opératoire est résumé dans la figure 6-7. Environ 3,5 mL du mélange DES 1-NMP_d-H₂O (contenant 100 ppm de colorant) ont été introduits dans un vial de 4 mL. Le mélange a été agité pendant 5 minutes à 25 °C (image 1), puis 1 bar de CO₂ a été ajouté jusqu'à l'obtention de deux phases liquides distinctes (environ 20-25 minutes) (image 2). Les phases aqueuses après ajout de CO₂ ont été prélevées puis analysées par spectroscopie UV-Vis. Les taux d'extractions sont également déterminés par l'équation 6.1.

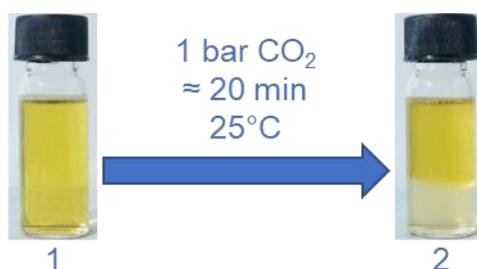


Figure 6-7 : Etapes d'extraction. L'image à gauche (1) correspond au mélange DES 1-NMP_d-H₂O après 5 minutes d'agitation à 25 °C. L'image à droite (2) correspond au mélange DES 5-NMP_d-H₂O après ajout d'un bar de CO₂ à 25 °C pendant environ 20 minutes.

L'histogramme exposé dans la figure 6-8 présente les taux d'extractions obtenus avec les DES 1 et le DES 1-NMP_d pour chaque colorant. Les valeurs sont également données en annexe dans le tableau A6-4. Les images des phases aqueuses après extractions sont présentées en annexe dans la figure A6-3. Les taux d'extraction obtenus par le DES 1-NMP_d sont tous remarquablement élevés et dépassent 95 %. Les TE de la rhodamine B et de la fuchsine sont relativement similaires à ceux du DES 1 (environ 97 % et 99 %, respectivement). Le bleu de méthylène est moins extrait avec le DES 1-NMP_d de seulement 3 %. En revanche, l'orange de méthyle et le bleu de thymol ont des taux d'extractions de 96,7 % et 98,5 % soit respectivement, environ 9 % et 2 % de plus que le DES 1.

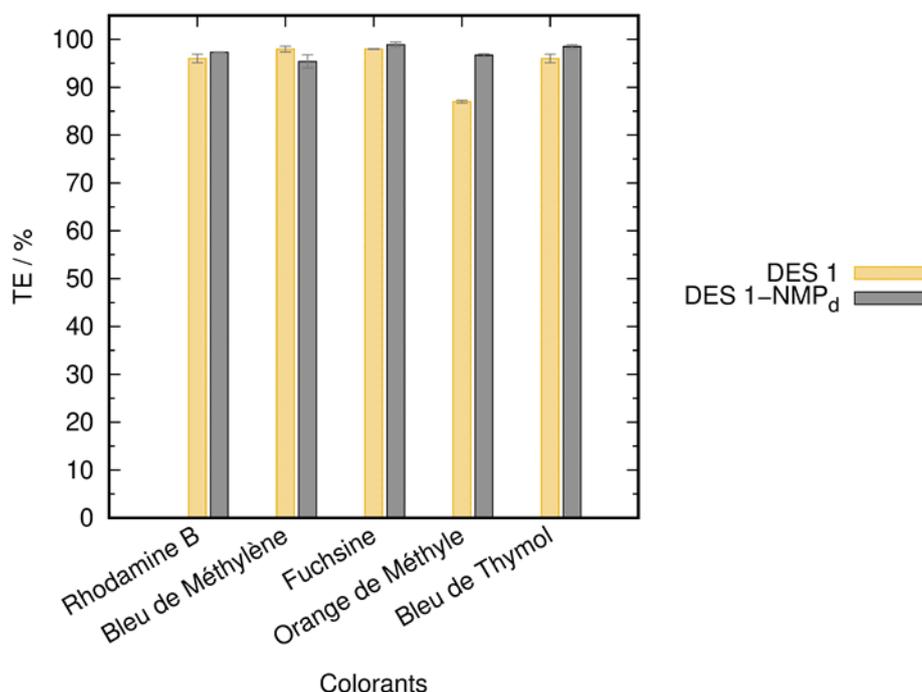


Figure 6-8 : Histogramme représentant les taux d'extractions en fonction des colorants. Les solvants utilisés pour les extractions sont : le DES 1 en jaune et le DES 1-NMP_d en noir.

Le solvant DES 1-NMP_d a fonctionné pour tous les colorants. Les analyses d'HPLC/MS ont permis de déterminer la quantité de DES et de NMP_d dans la phase aqueuse, ces résultats sont présentés dans le tableau A6-5, entrée 5. La répétabilité de l'expérience est moins bonne qu'avec les études d'extractions précédentes. Par exemple, la quantité de CO₂ absorbée n'est pas contrôlée et le prélèvement des phases est plus difficile avec ce système. La répétabilité de concentration de la lidocaïne dans la phase aqueuse après séparation n'est que de +/- 0,7 masse%. Les analyses d'HPLC/MS du système ont montré que la NMP_d est présente à une concentration de 13,5 masse% dans la phase aqueuse, mais cela n'a pas empêché d'atteindre des taux d'extractions de plus de 90 % pour chaque colorant. En moyenne, ce nouveau solvant fonctionne aussi bien que le DES 1. De plus, l'orange de méthyle (colorant anionique) est mieux extrait par le DES 1-NMP_d que le DES 1 (plus de 8 %). La NMP_d étant présente en concentration similaire dans les deux phases (cf. chapitre 5), nous aurions pu imaginer que la qualité des extractions des colorants serait dégradée. Cependant, la présence d'une autre amine dans les deux phases n'a pas limité l'efficacité du couple (AO : LD) du DES à extraire les colorants. Ce système semble donc très polyvalent. Ainsi, nous avons démontré qu'il était possible d'utiliser le solvant DES 1-NMP_d pour l'extraction de colorants dans l'eau, cette application fonctionne grâce à l'ajout de CO₂ comme stimulus de la séparation de phases liquide-liquide.

Ce solvant, initialement étudié pour le captage du CO₂, présente de très bons résultats pour l'extraction de colorants. Il a une grande affinité avec les colorants cationiques et anioniques. L'intérêt de ce solvant est que toute la procédure d'extraction se fait à 25 °C ; aucune chauffe n'est nécessaire pour obtenir la séparation de phases, contrairement au DES 1. Ces résultats sont très encourageants, ce nouveau solvant pourrait également être étudié pour l'extraction de molécules organiques similaires aux colorants. La perte de la NMP_d dans l'eau nécessiterait cependant d'utiliser ce solvant uniquement dans un système cyclique où le solvant est recyclé et réutilisé de nombreuses fois.

6.4. Conclusion

Les DES (AO : LD) composés d'AO pur à 99 % et 85 % ont montré une bonne capacité à extraire les colorants de l'eau. Nous avons pu utiliser la température comme stimulus pour initier la séparation de phases et ainsi réaliser les extractions. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que le DES composé d'acide pur à 85 % (DES 2) a permis de mieux extraire les colorants que le DES avec l'acide à 99 % (DES 1). L'usage d'un solvant avec un composé moins pur réduit le coût total de l'application, ainsi la possibilité d'utiliser ce solvant pour des applications d'extractions à une échelle industrielle pourrait être envisagée.

Afin de limiter les pertes de la lidocaïne dans l'eau, nous avons modifié sa structure pour la rendre plus hydrophobe. La modification de la chimie de la lidocaïne (DES 3 et 4) a majoritairement permis d'extraire les colorants de l'eau. Afin de compléter ce travail, les extractions devraient être réalisées avec ces mêmes DES préparés avec de l'acide oléique pur à 85 %. De plus, une recherche sur les conditions d'expériences (quantité de DES, durée agitation, nécessité de chauffer les échantillons ...) devrait être réalisée pour optimiser le procédé.

Le dernier solvant à base de DES (AO : LD) et de NMP_d a permis l'extraction des cinq colorants. Dans ce cas, les séparations de phases ont été initiées par le CO_2 et non par la température comme pour le DES 1 (sans NMP_d). Malgré la mauvaise séparation de la NMP_d dans les deux phases, les colorants sont, en moyenne, aussi bien extraits dans ce système que dans le DES (AO : LD). Ceci semble démontrer la robustesse du système qui, en dépit de la présence de 15 masse% d'amine, continue à extraire efficacement une large gamme de polluants. Toutefois, la perte de la NMP_d dans l'eau est trop importante pour l'utilisation de ce solvant dans des applications de purification de l'eau.

En comparaison avec les résultats provenant de la littérature, les DES que nous avons étudiés ont présenté des résultats encourageants. Le DES 2 (AO : LD) a permis d'extraire 99,1 % de bleu de méthylène contre seulement 93 % pour le mélange benzène-acide salicylique [16] et 84 % avec le solvant formé de bromure de méthyltrioctylammonium et d'acide décanoïque [20]. Ce solvant est cependant moins efficace que le sulfonate dodécylbenzène de sodium qui a extrait près de 100 % du colorant [18]. Un second colorant a été souvent étudié, l'orange de méthyle. Les taux d'extractions étaient inférieurs à 90 % avec le bromure d'hexadécyltriméthyle ammonium [18] et proches de 98 % avec le DES formé de TBAB et d'acide gras [19]. Les DES 3 et 4, que nous avons étudiés, préparés avec les dérivés de lidocaïne ont présenté des TE de 99,0 et 99,9 %. Ces résultats sont très positifs en comparaison avec la littérature, en particulier pour le DES 4.

Références

- [1] R. Neshovski, « Home », *United Nations Sustainable Development*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/> (consulté le août 27, 2020).
- [2] C. Fn et M. Mf, « Factors Affecting Water Pollution: A Review », *J. Ecosyst. Ecography*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, mars 2017.
- [3] « La pollution de la ressource en eau : d'où vient-elle et comment la réduire ? », *Centre d'Information sur l'eau*. <https://www.cieau.com/connaitre-leau/la-pollution-de-leau/pollution-ressource-eau-comment-reduire/> (consulté le juill. 30, 2020).
- [4] B. Petrie, R. Barden, et B. Kasprzyk-Hordern, « A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring », *Water Res.*, vol. 72, p. 3-27, avr. 2015.
- [5] A. Stefanakis et B. J.A., « A review of emerging contaminants in water: Classification, sources and potential risks », 2015, p. 57-82.
- [6] S. G. Litchfield, K. G. Schulz, et B. P. Kelaher, « The influence of plastic pollution and ocean change on detrital decomposition », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 158, p. 111354, sept. 2020.
- [7] V. Katheresan, J. Kansedo, et S. Y. Lau, « Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 4, p. 4676-4697, août 2018.
- [8] S. Samsami, M. Mohamadi, M.-H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, et M. Firoozbahr, « Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 143, p. 138-163, nov. 2020.
- [9] F. He, W. Hu, et Y. Li, « Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium », *Chemosphere*, vol. 57, n° 4, p. 293-301, oct. 2004.
- [10] T. A. Nguyen et R.-S. Juang, « Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review », *Chem. Eng. J.*, vol. 219, p. 109-117, mars 2013.
- [11] G. K. Parshetti, A. A. Telke, D. C. Kalyani, et S. P. Govindwar, « Decolorization and detoxification of sulfonated azo dye methyl orange by *Kocuria rosea* MTCC 1532 », *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, n° 1, p. 503-509, avr. 2010.
- [12] K. Hunger, *Industrial Dyes : Chemistry, Properties, Applications*, Wiley. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [13] « WorstPolluted.org : Projects Reports ». https://www.worstpolluted.org/projects_reports/display/105 (consulté le sept. 28, 2020).
- [14] « Pollution Control In Dye Industry | CivilDigital | », *CivilDigital*, mai 20, 2013. <https://civildigital.com/pollution-control-in-dye-industry/> (consulté le sept. 28, 2020).

- [15] S. S. Reddy, B. Kotaiah, et N. S. P. Reddy, « Color pollution control in textile dyeing industry effluents using tannery sludge derived activated carbon », *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 22, n° 3, 2008.
- [16] M. Soniya et G. Muthuraman, « Comparative study between liquid–liquid extraction and bulk liquid membrane for the removal and recovery of methylene blue from wastewater », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 30, p. 266-273, oct. 2015.
- [17] E.-S. Z. El-Ashtoukhy et Y. O. Fouad, « Liquid–liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant », *Alex. Eng. J.*, vol. 54, n° 1, p. 77-81, mars 2015.
- [18] P. Pandit et S. Basu, « Removal of Organic Dyes from Water by Liquid–Liquid Extraction Using Reverse Micelles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 245, p. 208-14, févr. 2002.
- [19] M. B. Haider, D. Jha, R. Kumar, et B. Marriyappan Sivagnanam, « Ternary hydrophobic deep eutectic solvents for carbon dioxide absorption », *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 92, p. 102839, janv. 2020.
- [20] R. Ahmadi, G. Kazemi, A. M. Ramezani, et A. Safavi, « Shaker-assisted liquid-liquid microextraction of methylene blue using deep eutectic solvent followed by back-extraction and spectrophotometric determination », *Microchem. J.*, vol. 145, p. 501-507, mars 2019.
- [21] E. Yilmaz et M. Soylak, « A novel and simple deep eutectic solvent based liquid phase microextraction method for rhodamine B in cosmetic products and water samples prior to its spectrophotometric determination », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 202, p. 81-86, sept. 2018.
- [22] F. ling Pua, M. S. Sajab, C. H. Chia, S. Zakaria, I. A. Rahman, et M. S. Salit, « Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, n° 3, p. 460-465, sept. 2013.
- [23] « World Health Organization Model List of Essential Medicines. 21st List. 2019 ». <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/325771/WHO-MVP-EMP-IAU-2019.06-eng.pdf?ua=1> (consulté le juill. 31, 2020).
- [24] M. R. R. Kooh, L. B. L. Lim, L. H. Lim, et M. K. Dahri, « Separation of toxic rhodamine B from aqueous solution using an efficient low-cost material, *Azolla pinnata*, by adsorption method », *Environ. Monit. Assess.*, vol. 188, n° 2, p. 108, janv. 2016.
- [25] « High Purity Plant Grade Oleic Acid - Buy Oleic Acid, Plant Oleic Acid, Fatty Acid Oleic Acid Product on Alibaba.com », [www.alibaba.com //www.alibaba.com/product-detail/High-Purity-Plant-Grade-Oleic-Acid_320287719.html](http://www.alibaba.com/product-detail/High-Purity-Plant-Grade-Oleic-Acid_320287719.html) (consulté le sept. 11, 2020).
- [26] A. N. Anthemidis et K.-I. G. Ioannou, « Recent developments in homogeneous and dispersive liquid–liquid extraction for inorganic elements determination. A review », *Talanta*, vol. 80, n° 2, p. 413-421, déc. 2009.

Chapitre 7 - Conclusions

Depuis plusieurs décennies, la chimie se tourne vers des concepts plus respectueux de l'environnement et de la santé. Douze principes fondamentaux ont été introduits afin de définir la chimie verte. Deux principes m'ont particulièrement intéressé dans le cadre de mes travaux de thèse, le 5^{ème} portant sur l'utilisation de solvant inoffensifs et innovants et le 7^{ème} orienté vers l'utilisation de matériaux renouvelables. Mes recherches se sont focalisées sur un nouveau type de solvant appelé solvant eutectique profonds (DES). Ces solvants sont souvent considérés comme verts et peu coûteux. Grâce à mes travaux de thèse j'ai acquis une meilleure compréhension de DES en partie biosourcés et j'ai pu les tester dans deux applications. J'ai combiné d'une part des études physico-chimiques, avec la construction de diagrammes de phases solide-liquide et la découverte d'un nouveau solvant présentant une température de solution critique inférieure (Lower Critical Solution Temperature LCST), et d'autre part, deux projets portant sur l'utilisation des DES pour le captage du CO₂ et la purification de l'eau contenant des colorants.

Mes travaux ont porté sur trois DES composés d'une huile végétale, l'acide oléique (AO), et de lidocaïne (LD), ou d'un de ses dérivés. Dans le but d'utiliser le DES pour des applications d'extraction, j'ai synthétisé deux dérivés de lidocaïne, plus hydrophobes. Des travaux sur un DES composé d'acide décanoïque et de lidocaïne avaient montré que ce DES est partiellement soluble dans l'eau (environ 4,5 g/L), son potentiel dans les applications d'extraction était alors limité [1]. L'augmentation de l'hydrophobicité en utilisant des dérivés de la lidocaïne a l'avantage de diminuer grandement la perte du solvant dans l'eau (moins de 0,5 g/L).

J'ai débuté mes travaux sur la construction des diagrammes de phases solide-liquide des trois DES. Ce type d'étude est particulièrement intéressant car il permet de connaître l'état (liquide ou solide) des mélanges en fonction de la composition. A l'aide des diagrammes de phases, nous pouvons sélectionner les compositions des mélanges en fonction des applications ciblées. Une première étude avait déjà été réalisée par Bica et ses collaborateurs sur l'un des DES étudiés dans cette thèse [2]. C'est à partir de ces travaux que j'ai engagé mes recherches.

Les diagrammes de phases solide-liquide de trois DES sont difficiles à construire, car les mélanges proches de la composition eutectique sont difficiles à cristalliser. Trois méthodologies de préparation des mélanges ont permis de finaliser les diagrammes de phases. Au cours de ma thèse, j'ai choisi de définir en DES en le comparant à un mélange idéal, calculé par l'équation de Schroeder-Van-Laar. Une déviation négative de la température eutectique par rapport au système idéal devrait confirmer la nature du solvant. Ainsi, un solvant se comportant comme le mélange idéal ne devrait pas être considéré comme un solvant eutectique « profond », selon moi, mais comme un solvant eutectique. C'est pourquoi je trouve qu'il est pertinent de définir un DES en le comparant à un mélange idéal. Dans le cas des trois DES, nous avons constaté un écart à l'idéalité d'une vingtaine de degrés dû à la présence d'espèces ioniques. Nous pouvons conclure que les solvants que nous étudions sont bien des « DES ».

J'ai poursuivi mes travaux par l'étude sur le DES aqueux formé d'acide oléique et de lidocaïne. Pour la première fois, un mélange DES-H₂O possédant une LCST a été observé. Ce système présente une séparation de phases abrupte et quasi-complète en seulement quelques degrés. Au-delà d'une large étude paramétrique, nous avons constaté que lorsque le mélange se sépare, la quantité d'ions diminue

drastiquement. Ainsi, l'origine de la LCST est liée à la diminution rapide de la quantité d'ions dans ce système. L'avantage d'un tel système est qu'il est en partie biosourcé et que la température critique est modérée. Peu de mélanges possédant une LCST avec l'eau ont été identifiés. En comparaison avec le liquide ionique aqueux introduit par Ohno et ses collaborateurs [3] ou avec les solutions aqueuses d'amines démixantes, l'emploi du DES aqueux composé d'acide oléique et de lidocaïne semble présenter de nombreux avantages comme sa facilité de fabrication, sa faible toxicité et son coût.

Comme ce solvant ne sera pas forcément utilisé par la suite dans des applications avec les mêmes conditions que les nôtres, il nous a semblé important de poursuivre nos travaux lorsque les conditions expérimentales sont modifiées. Nous avons d'abord constaté que le pH influence la température critique. En effet, un pH basique augmente la température critique mais limite la cinétique de séparation ; quant à un pH acide, il ne modifie pas la LCST mais accélère la vitesse de séparation. Ainsi, ce solvant semble prometteur pour des applications aux pH acides. Nous avons ensuite constaté que le solvant pouvait se séparer sans chauffe grâce à l'ajout de CO₂ et se régénérer simplement par l'addition de N₂. Le système peut alors se recycler, nous pouvons envisager son utilisation dans des applications où une chauffe est impossible, par exemple pour des applications utilisant des enzymes sensibles à la température.

Au-delà de la caractérisation physico-chimique des DES, je me suis intéressée à leur utilisation. J'ai employé le DES pour le captage du dioxyde de carbone. Le système DES-H₂O possédant une LCST a été combiné avec la N-méthylpipéridine pour cette application. Le captage du CO₂ par des solvants démixants est déjà étudié dans le but de diminuer le coût total du procédé par rapport au système traditionnel de captage par des solutions aqueuses d'amines. Lors de cette étude, le système sélectionné et caractérisé n'était pas un bon candidat pour l'application au niveau industriel car le CO₂ n'est pas suffisamment concentré dans la phase aqueuse. Toutefois, plusieurs développements méthodologiques ont été réalisés au cours de ce projet et ils pourront être utilisés dans l'avenir au laboratoire pour l'étude de nouveaux systèmes pour le captage du CO₂.

Enfin, j'ai étudié les DES pour une seconde application : l'extraction de colorants. Au cours de ce travail j'ai comparé les extractions réalisées avec des SHS (Switchable Hydrophilicity Solvent) ou des solvants hydrophobes. Les solvants possédant une LCST ont l'avantage d'être soit homogène, soit biphasique selon la température. Ces systèmes sont particulièrement intéressants pour les applications d'extraction. En effet, le système à basse température est homogène, favorisant l'échange entre les molécules par rapport à un solvant hydrophobe qui possède une interface liquide/liquide. Une simple augmentation de la température permet d'obtenir deux phases distinctes et de récupérer facilement l'eau traitée. Dans notre cas, les solvants SHS et hydrophobes ont donné de très bons taux d'extraction des colorants. Cependant, les SHS présentent une perte de DES dans l'eau significative. Il serait alors nécessaire d'optimiser le procédé, par exemple en ajoutant une étape de filtration de l'eau. A contrario, les systèmes hydrophobes, dans notre étude, ont le grand avantage de limiter la perte du DES dans l'eau par rapport aux SHS.

Ces travaux de recherche ont donc permis de découvrir un nouveau solvant à base de DES et d'eau aux propriétés remarquables. En effet, le premier DES possédant une LCST a été observé. Ce nouveau système SHS a la capacité de se séparer grâce au changement de température mais aussi grâce à la présence de dioxyde de carbone. Le pH est également un facteur qui permet de moduler la LCST. Ce système a été capable d'extraire des molécules organiques présentes dans l'eau. Malgré la présence d'une seconde amine,

la N-méthylpipéridine, le DES permet toujours d'extraire ces molécules. Ce nouveau système semble très robuste et avoir du potentiel pour de nombreuses applications.

De futures recherches pourraient poursuivre le travail déjà réalisé sur le captage du dioxyde de carbone. A l'issue de ce projet nous avons acquis de nombreuses connaissances sur les systèmes. Nous savons qu'il est nécessaire de modifier le solvant pour cette application. La N-méthylpipéridine pourrait être remplacée par une autre amine moins nocive et plus hydrophobe. De plus, je pense que l'un des choix à conserver est que l'amine sélectionnée doit être tertiaire pour éviter la formation de carbamates et par conséquent limiter les coûts énergétiques.

Lors du projet sur les extractions des colorants par les DES, nous avons constaté que le DES avec l'acide oléique pur à 85 % fonctionnait aussi bien, voire mieux que celui avec l'acide à 99 %. Il serait très intéressant de connaître les molécules présentes dans l'acide à 85 %. A ce stade nous pouvons supposer que ce sont majoritairement d'autres acides gras tels que l'acide stéarique et l'acide linoléique, etc...[4] Une telle étude permettrait de comprendre la nature des propriétés chimiques qui sont favorables pour les extractions. Cette nouvelle étape pourrait nous permettre d'optimiser le design du solvant.

Plusieurs applications sont envisageables, au-delà de celles que j'ai choisies d'étudier dans le cadre de cette thèse. La première porte sur la poursuite des travaux de Kroon et de ses collaborateurs [1]. En effet, leur étude sur le DES composé d'acide décanoïque et de lidocaïne avait permis d'extraire les ions cobalt, cependant la perte de la lidocaïne dans l'eau était conséquente. Les DES formés d'acide oléique et d'un dérivé de lidocaïne pourraient être étudiés pour l'extraction d'ions métalliques d'intérêt pour le recyclage de batteries, comme le cobalt et le nickel. L'utilisation des dérivés de lidocaïne permettrait de limiter la perte du DES dans l'eau et favoriserait ainsi le recyclage du solvant.

Une deuxième application possible serait la catalyse. Le DES aqueux (AO : LD) a l'avantage de posséder une LCST. Il est alors envisageable d'utiliser sa capacité à commuter entre une phase et deux phases avec le changement de température. En effet, la réaction pourrait être réalisée dans le milieu homogène puis le produit d'intérêt et le catalyseur pourraient être séparés lorsque le système devient biphasique. Le DES pourrait être utilisé dans la synthèse de molécules d'intérêt.

Une dernière perspective possible porte sur la recherche d'un nouveau DES. Dans le solvant (AO : LD) que nous avons étudié, il est possible de remplacer la lidocaïne par une autre molécule de type pharmaceutique, comme le paracétamol. Cette recherche pourrait porter sur des amines avec une hydrophobicité et un pKa différents, mais également avec de nouvelles structures chimiques, par exemple non cyclique ou une amine non tertiaire. Il serait également possible de remplacer l'acide gras par un autre acide, avec une chaîne plus ou moins longue, ou encore avec plus ou moins d'insaturations. Ce travail permettrait d'identifier les propriétés nécessaires à la construction de nouveaux solvants possédant une LCST.

Références

[1] D. J. G. P. van Osch, D. Parmentier, C. H. J. T. Dietz, A. van den Bruinhorst, R. Tuinier, et M. C. Kroon, « Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 80, p. 11987-11990, sept. 2016.

[2] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane, et R. D. Rogers, « Liquid forms of pharmaceutical co-crystals: exploring the boundaries of salt formation », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 8, p. 2267-2269, févr. 2011.

[3] Y. Kohno et H. Ohno, « Temperature-responsive ionic liquid/water interfaces: relation between hydrophilicity of ions and dynamic phase change », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 15, p. 5063-5070, mars 2012.

[4] E. Mularczyk et J. Drzymala, « Separation of Oleic Acid from Fatty Acid Impurities », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 1-2, p. 151-155, janv. 1989.

ANNEXES

Annexes du Chapitre 2 : Matériels et Méthodes en page 131.

Annexes du Chapitre 3 : Etude Physico-Chimique des DES en page 140.

Annexes du Chapitre 4 : Etude du Système DES (AO : LD) - H₂O en page 144.

Annexes du Chapitre 5 : Captage du CO₂ en page 159.

Annexes du Chapitre 6 : Extractions de colorants en page 163.

ANNEXES – Chapitre 2

Dans ces annexes sont présentés les résultats des RMN quantique du proton réalisées lors des synthèses des dérivés de lidocaïne (partie 2.1.3)

- Le composé intermédiaire N-(2,6-diméthylphényl)chloroacétamide :

RMN ^1H (400 MHz, DMSO) : 9,64 (s, 1H, NH), 7,08 (m, 3H, CH aromatiques), 6,87 (s, 4H, CH aromatique du standard interne), 4,28 (s, 2H, CO- CH_2 -Cl), 3,70 (s, 6H, méthoxy du standard interne), 3,36 (s, 4H, H_2O) et 2,14 (s, 6H, CH_3 aromatiques).

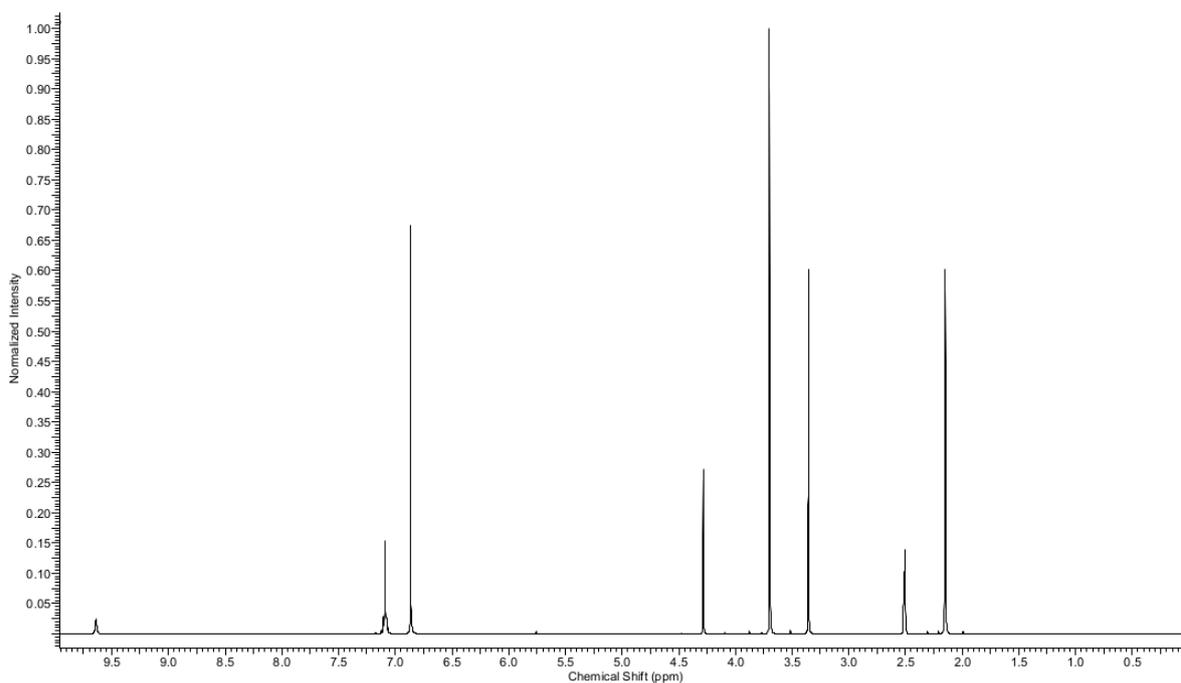


Figure A2-1 : qRMN ^1H du composé N-(2,6-diméthylphényl)chloroacétamide . Le solvant est le DMSO et le standard interne le 1,4-diméthoxybenzène.

- Le composé intermédiaire N-(2,6-diisopropylphényl)chloroacétamide :

RMN ^1H (400 MHz, DMSO) δ (ppm) : 9,62 (s, 1H, NH), 7,28 (m, 1H, CH aromatique en para du groupe chloroacétamine), 7,16 (m, 2H, CH aromatiques en méta du groupe chloroacétamine), 6,87 (s, 4H, CH aromatique du standard interne), 4,28 (s, 2H, CO- CH_2 -Cl), 3,70 (s, 6H, méthoxy du standard interne), 3,04 (m, 2H, CH des isopropyls) et 1,12 (m, 12 H, CH_3 des isopropyls).

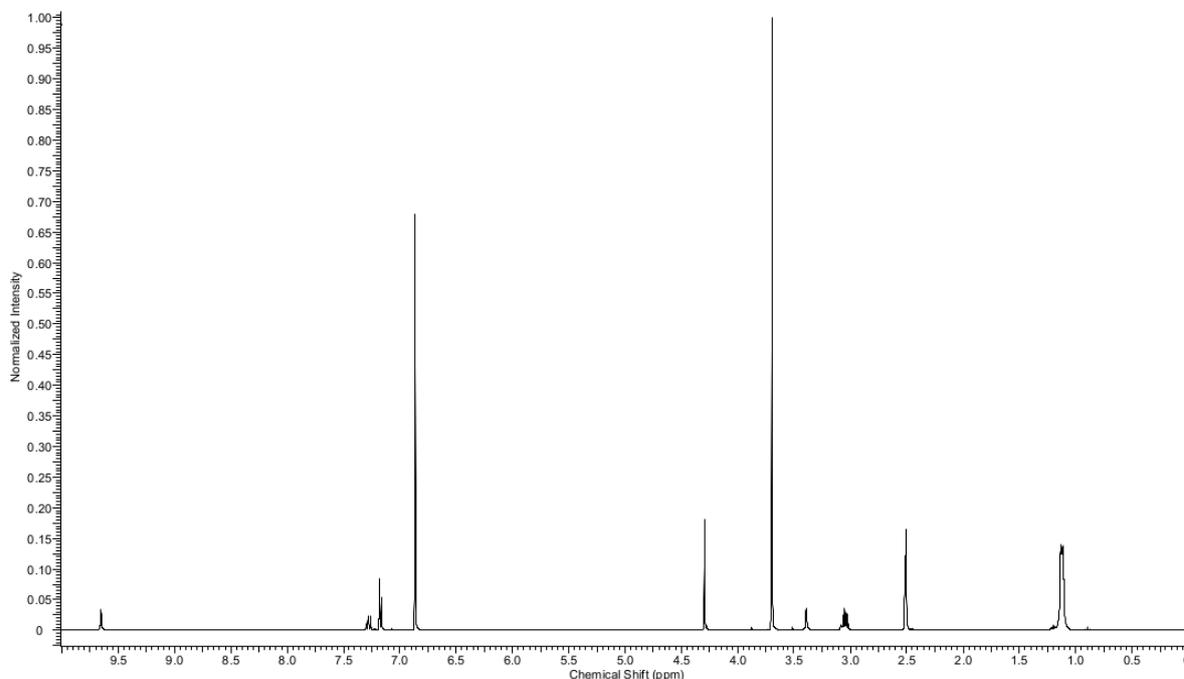


Figure A2-2 : $q\text{RMN } ^1\text{H}$ du composé N-(2,6-diisopropylphényl)chloroacétamide . Le solvant est le DMSO et le standard interne le 1,4-diméthoxybenzène.

- Le composé final 2-dibutylamino-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide :

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8,85 (s, 1H, NH), 7,12 (m, 3H, CH aromatiques), 6,87 (s, 4H, CH aromatique du standard interne), 3,80 (s, 6H, méthoxy du standard interne), 3,25 (s, 2H, CO- CH_2 -N), 2,62 (m, 4H, CH_2 , N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 2,26 (s, 6H, CH_3 substitués au cycle aromatique), 1,54 (m, 4H, CH_2 , N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1,37 (m, 4H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3) et 0,96 (m, 6H, CH_3 , N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3).

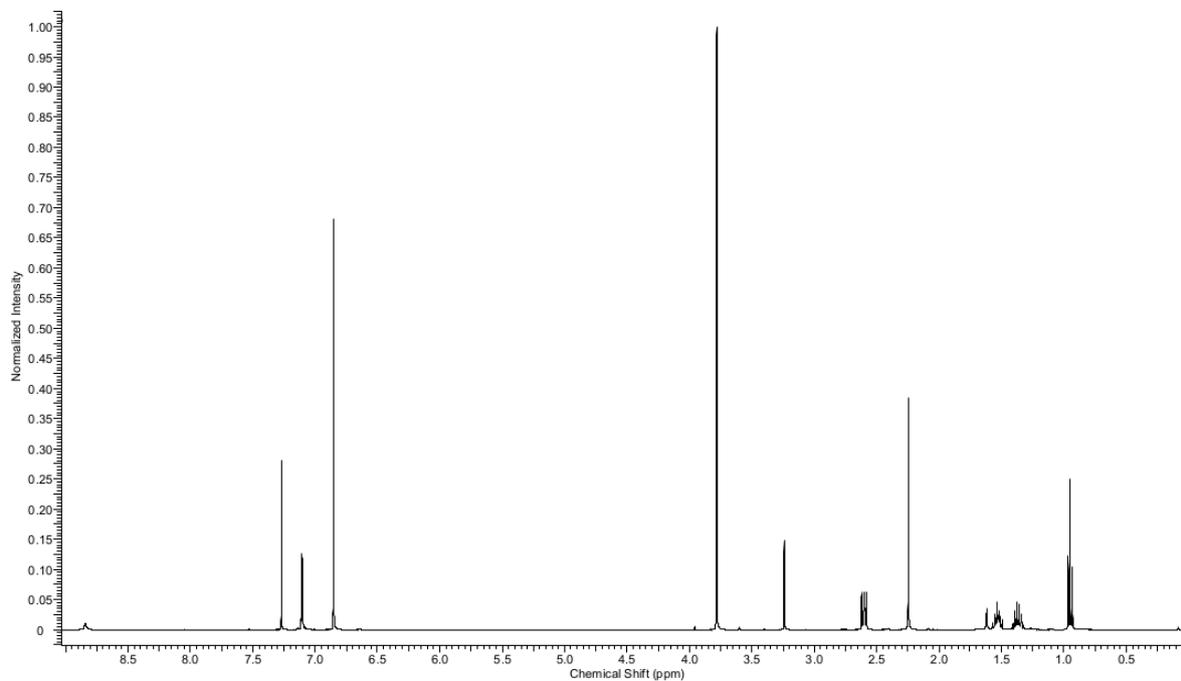


Figure A2-3 : qRMN ^1H du composé 2-dibutylamino-N-(2,6-diméthylphényl)acétamide. Le solvant est le CDCl_3 et le standard interne le 1,4-diméthoxybenzène.

- Le composé final 2-dibutylamino-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide:

RMN ^1H (400 MHz, DMSO) δ (ppm) : 9,01 (s, 1H, NH), 7,26 (m, 1H, CH aromatique), 7,15 (m, 2H, CH aromatique), 6,87 (s, 4H, CH aromatique du standard interne), 3,70 (s, 6H, méthoxy du standard interne), 3,16 (s, 2H, CO-**CH**₂-N), 3,01 (m, 2H, CH des isopropyls), 2,54 (m, 4H, N-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₃), 1,49 (m, 4H, CH₂, N-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₃), 1,32 (m, 4H, N-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1,12 (m, 12H, CH₃ des isopropyls) et 0,91 (m, 6H, N-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₃).

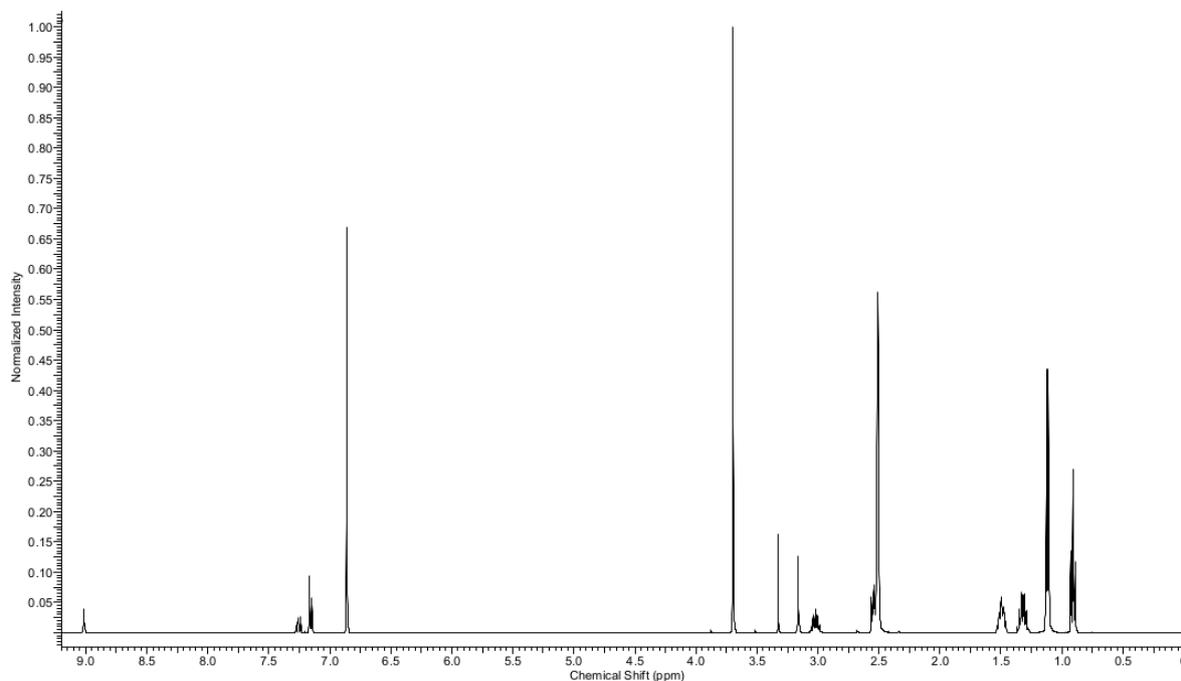


Figure A2-4 : qRMN ^1H du composé 2-dibutylamino-N-(2,6-diisopropylphényl)acétamide. Le solvant est le CDCl_3 et le standard interne le 1,4-diméthoxybenzène.

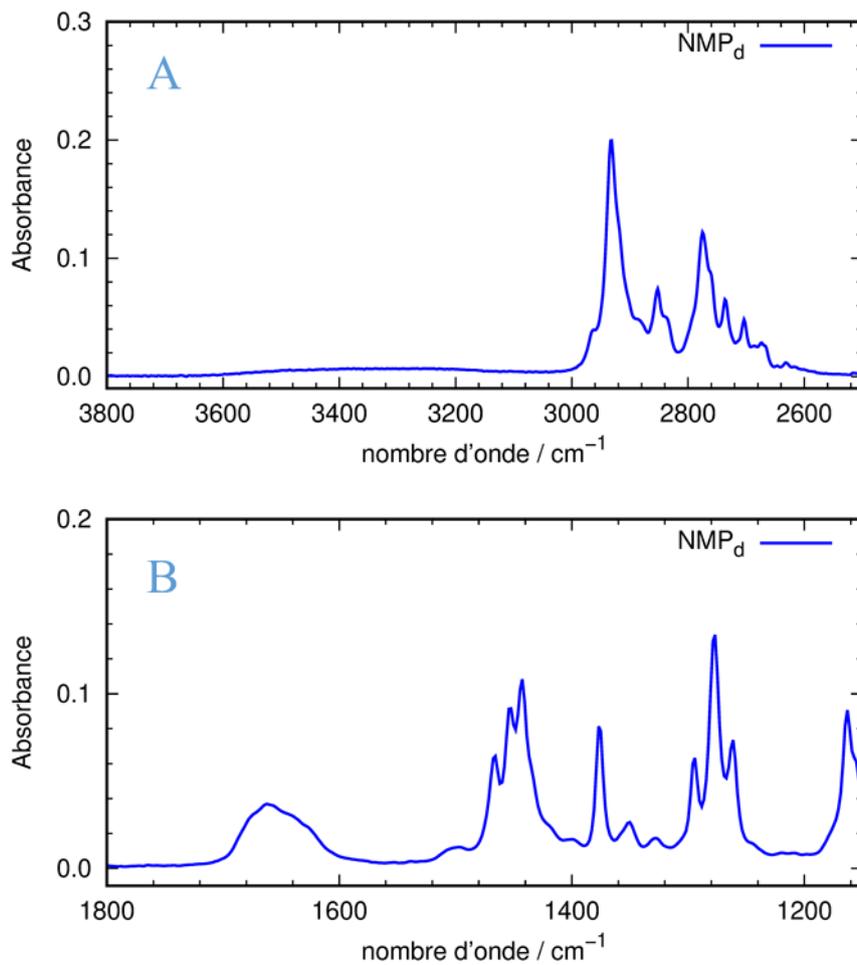


Figure A2-5 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour la N-méthylpipéridine. La gamme spectrale est de 3800 à 2500 cm^{-1} pour le spectre du haut (A) et 1800 à 1150 cm^{-1} pour le spectre du bas (B).

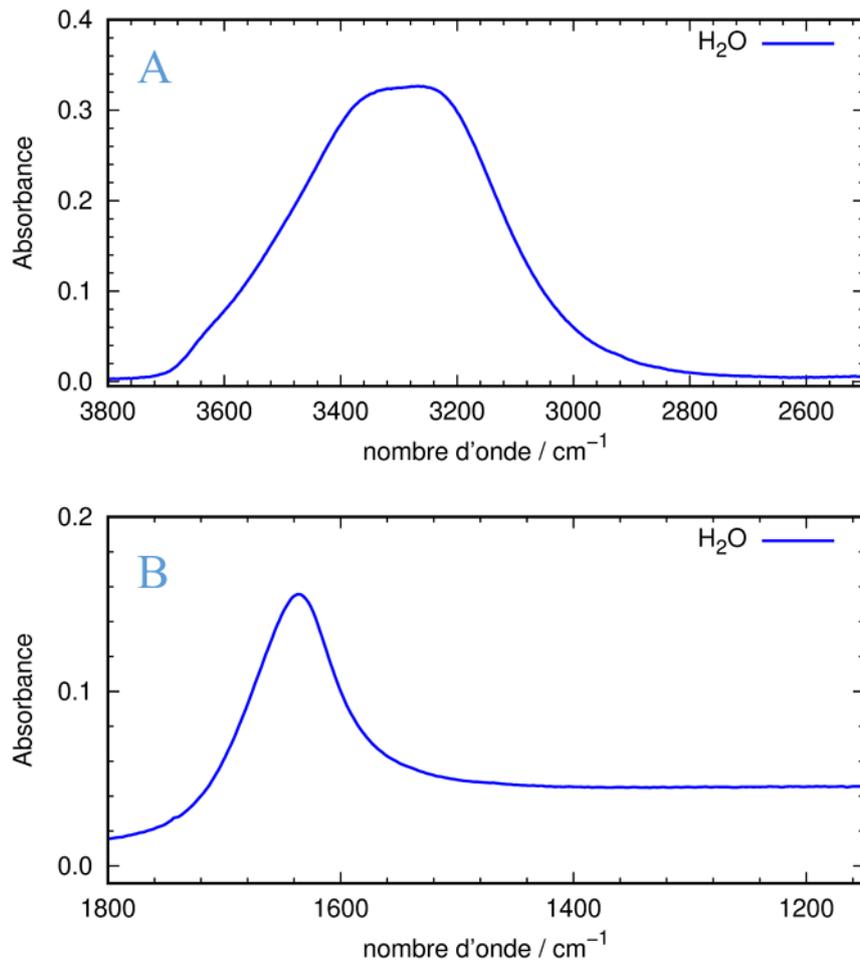


Figure A2-6 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour l'eau distillée. La gamme spectrale est de 3800 à 2500 cm⁻¹ pour le spectre du haut (A) et 1800 à 1150 cm⁻¹ pour le spectre du bas (B).

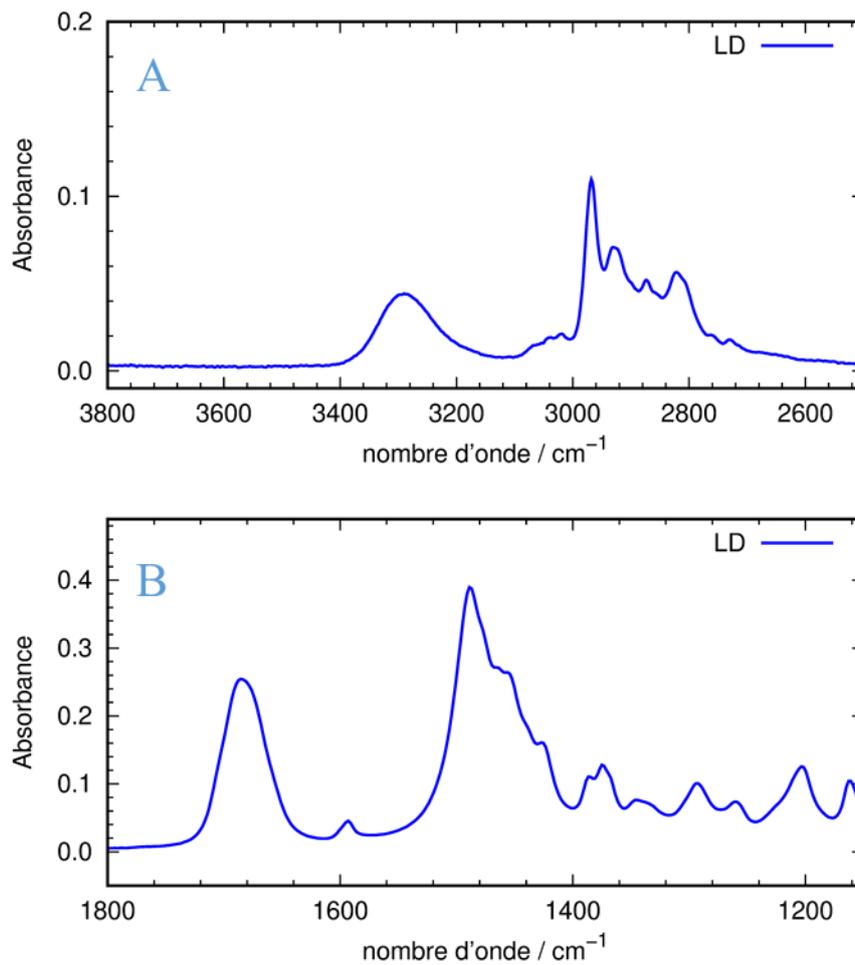


Figure A2-7 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour la lidocaïne. La gamme spectrale est de 3800 à 2500 cm^{-1} pour le spectre du haut (A) et 1800 à 1150 cm^{-1} pour le spectre du bas (B).

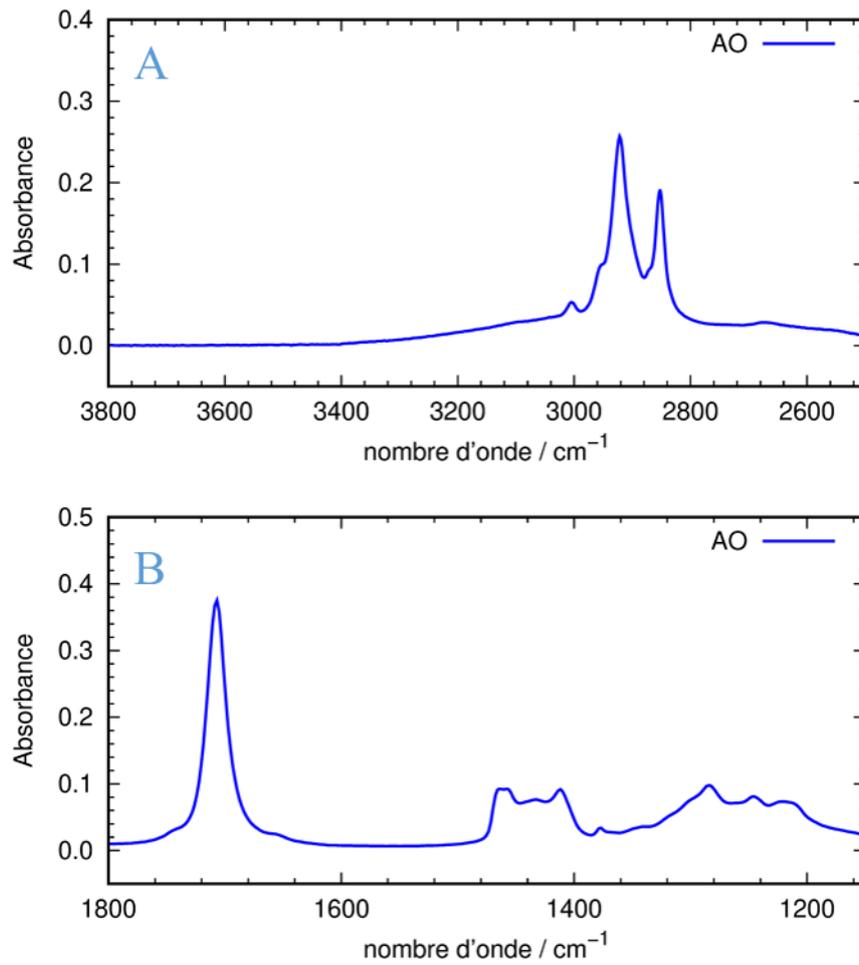


Figure A2-8 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour l'acide oléique. La gamme spectrale est de 3800 à 2500 cm⁻¹ pour le spectre du haut (A) et 1800 à 1150 cm⁻¹ pour le spectre du bas (B).

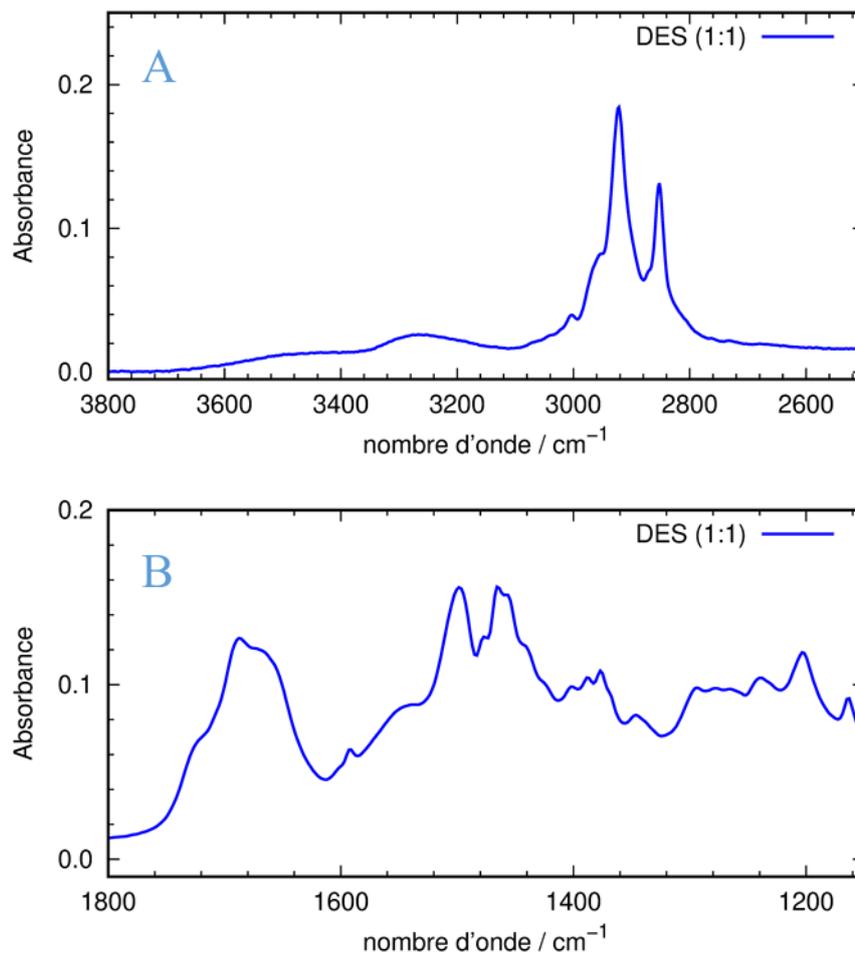


Figure A2-9 : Spectre infrarouge mesuré à 25 °C pour le DES (AO : LD) au ratio (1 : 1). La gamme spectrale est de 3800 à 2500 cm^{-1} pour le spectre du haut (A) et 1800 à 1150 cm^{-1} pour le spectre du bas (B).

ANNEXES – Chapitre 3

Tableau A3-1 : Température de liquidus et du polymorphe de l'acide oléique obtenues par DSC et microscopie pour le DES (AO : LD). X signifie qu'aucun signal n'a été observé. Les mesures en DSC et microscopie ont une incertitude de +/- 2 °C.

Compositions - X _{OA} (mol%)	Microscope	DSC	
	T _{liquidus} (°C)	T _{liquidus} (°C)	T _{polymorphe-AO} (°C)
0	68	66	-
10	61	59	X
20	54	52	X
30	47	43	X
40	35	32	X
45	28	22	X
50	22	18	X
55	14	X	X
70	-2	-2	X
75	0	-3	X
80	5	2	-6
91	12	9	-6
100	14	11	-7

Tableau A3-2 : Température de liquidus et du polymorphe de l'acide oléique obtenues par DSC et microscopie pour le DES (AO : LD_{bu}). X signifie qu'aucun signal n'a été observé. Les mesures en DSC et microscopie ont une incertitude de +/- 2 °C.

Compositions - X _{OA} (mol%)	Microscope	DSC		
	T _{liquidus} (°C)	T _{liquidus} (°C)	T _{polymorphe-AO} (°C)	T _{solidus} (°C)
0	35	31	X	-
10	32	29	X	X
20	27	23	X	-23
30	22	17	X	X
40	14	10	X	-23
50	4	5	X	-20
60	X	X	X	-19
70	-2	-6	X	-19
80	6	3	-5	-23
90	12	10	-5	X
100	14	11	-7	-

Tableau A3-3 : Température de liquidus et du polymorphe de l'acide oléique obtenues par DSC et microscopie pour le DES (AO : LD_{iso}). X signifie qu'aucun signal n'a été observé. * signifie que la valeur a été déterminée avec la DSC 131-EVO de Setaram (même programme de température). Les mesures en DSC et microscopie ont une incertitude de +/- 2 °C.

Compositions - X _{OA} (mol%)	Microscope	DSC			
	T _{liquidus} (°C)	T _{liquidus} (°C)	T _{polymorphe-AO} (°C)	T _{polymorphe-LD_{iso}} (°C)	T _{solidus} (°C)
0	73	70	-	0*	-
10	69	65	X	-2	-13
20	63	61	X	-2	-12
30	59	55	X	X	-11
40	51	48	X	X	-11
50	44	38	X	X	-9
60	29	25	X	X	-8
67	18	17	X	X	-8
70	3	X	X	X	-8
75	-2	-4	X	X	-8
80	3	3	-5	X	-10
90	12	9	-5	X	-14
100	14	11	-7	X	-

Tableau A3-4 : Température solidus obtenus après la préparation avec l'isotherme longue à -20 °C pour le DES (AO : LD). Les mesures en DSC et microscopie ont une incertitude de +/- 2 °C.

Compositions - X _{OA} (mol%)	Microscope	DSC
	T _{solidus} (°C)	T _{solidus} (°C)
20	-	-21
50	-20	-24
55	-21	-22
60	-21	-22
67	-21	-21
70	-22	-18
75	-22	-22

Tableau A3-5 : Température solidus obtenus après la préparation avec l'isotherme longue à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le DES (AO : LD_{bu}). Les mesures en DSC et microscopie ont une incertitude de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Compositions - X_{OA} (mol%)	Microscope	DSC
	$T_{solidus}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{solidus}$ ($^{\circ}\text{C}$)
30	-21	-22
50	-18	-20
60	-18	-19
67	-18	-19
70	-18	-22

Tableau A3-6 : Température solidus obtenus après la préparation avec l'isotherme longue à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le DES (AO : LD_{iso}). Les mesures en DSC et microscopie ont une incertitude de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Compositions - X_{OA} (mol%)	Microscope	DSC
	$T_{solidus}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{solidus}$ ($^{\circ}\text{C}$)
30	-8	-11
60	-9	-11
67	-9	-11
70	-9	-11
75	-9	-12

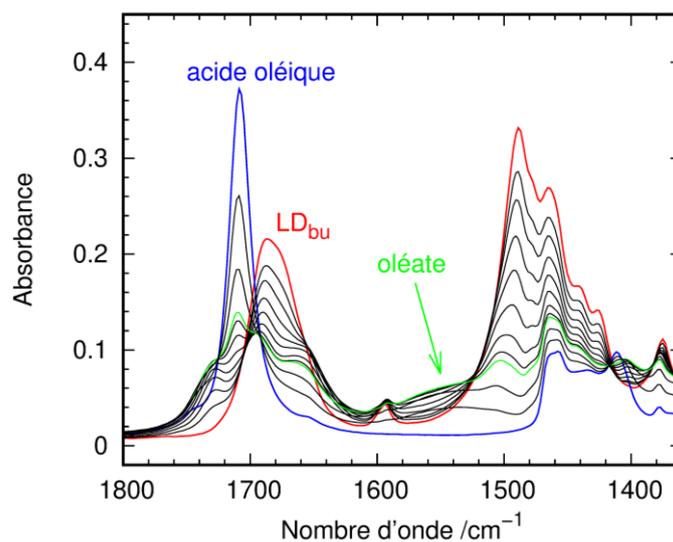


Figure A3-1 : Spectres infrarouges du système AO- LD_{bu} entre 1800 et 1360 cm^{-1} mesurés à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le spectre de l'acide oléique est bleu, celui de LD_{bu} rouge et ceux des mélanges noirs sauf le mélange à 70 mol% (en acide) présentés en vert.

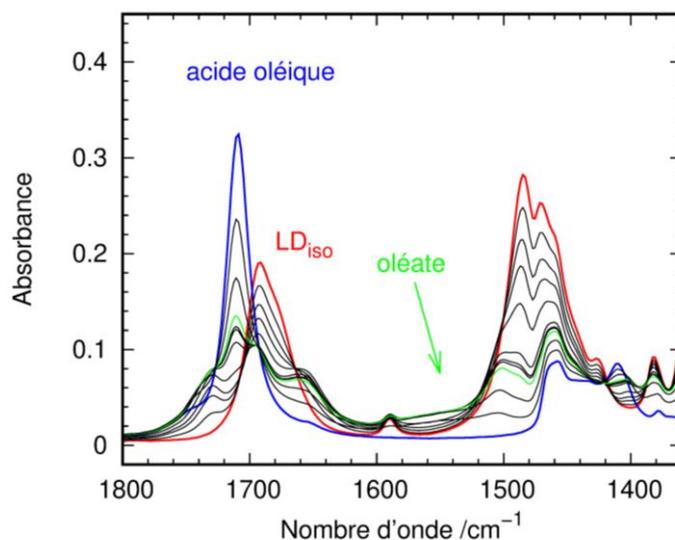


Figure A3-2: Spectres infrarouges du système AO-LD_{iso} entre 1800 et 1360 cm⁻¹ mesurés à 80 °C. Le spectre de l'acide oléique est bleu, celui de LD_{bu} rouge et ceux des mélanges noirs sauf le mélange à 70 mol% (en acide) présentés en vert.

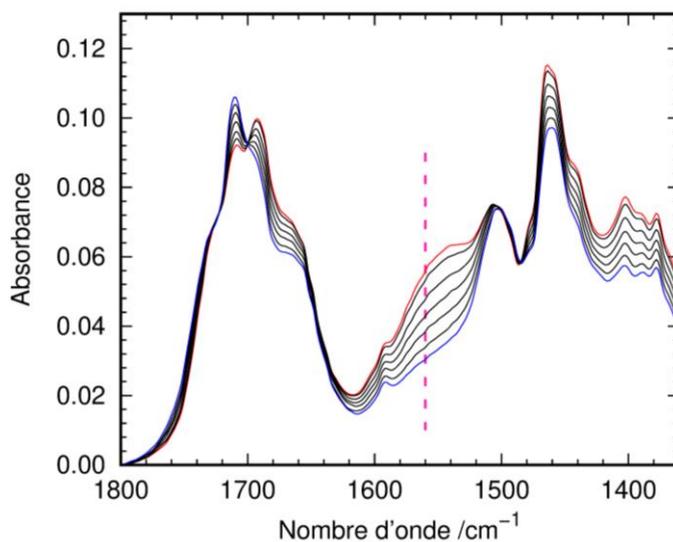


Figure A3-3 : Spectres infrarouges du DES (AO-LD) (2 : 1) entre 1800 et 1360 cm⁻¹. De haut en bas sont présentés les spectres de 25 °C (spectre rouge) à 80 °C (spectre bleu).

ANNEXES – Chapitre 4

- Mélange DES (AO : LD) (45 : 55)-H₂O 50 -50 masse%

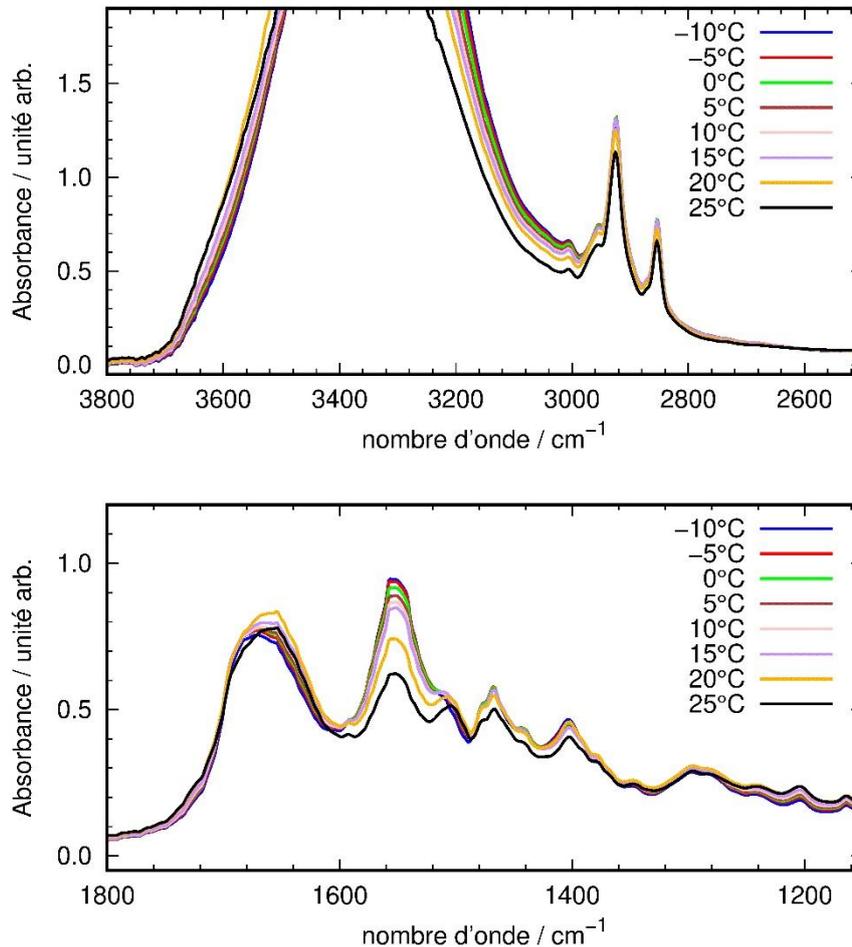


Figure A4-1 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (45 : 55)-H₂O 50-50 masse%. La gamme spectrale est de 3800 à 2600 cm⁻¹ en haut et de 1800 à 1200 cm⁻¹ en bas.

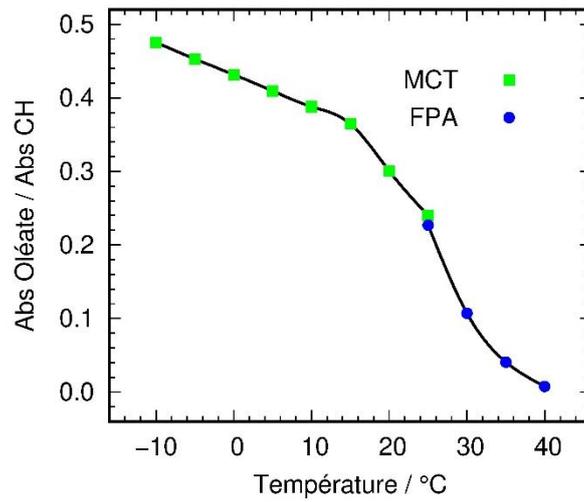


Figure A4-2 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (45 : 55)-H₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température. La quantité d'ions oléates a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge. Les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT, les ronds bleus correspondent à ceux du FPA.

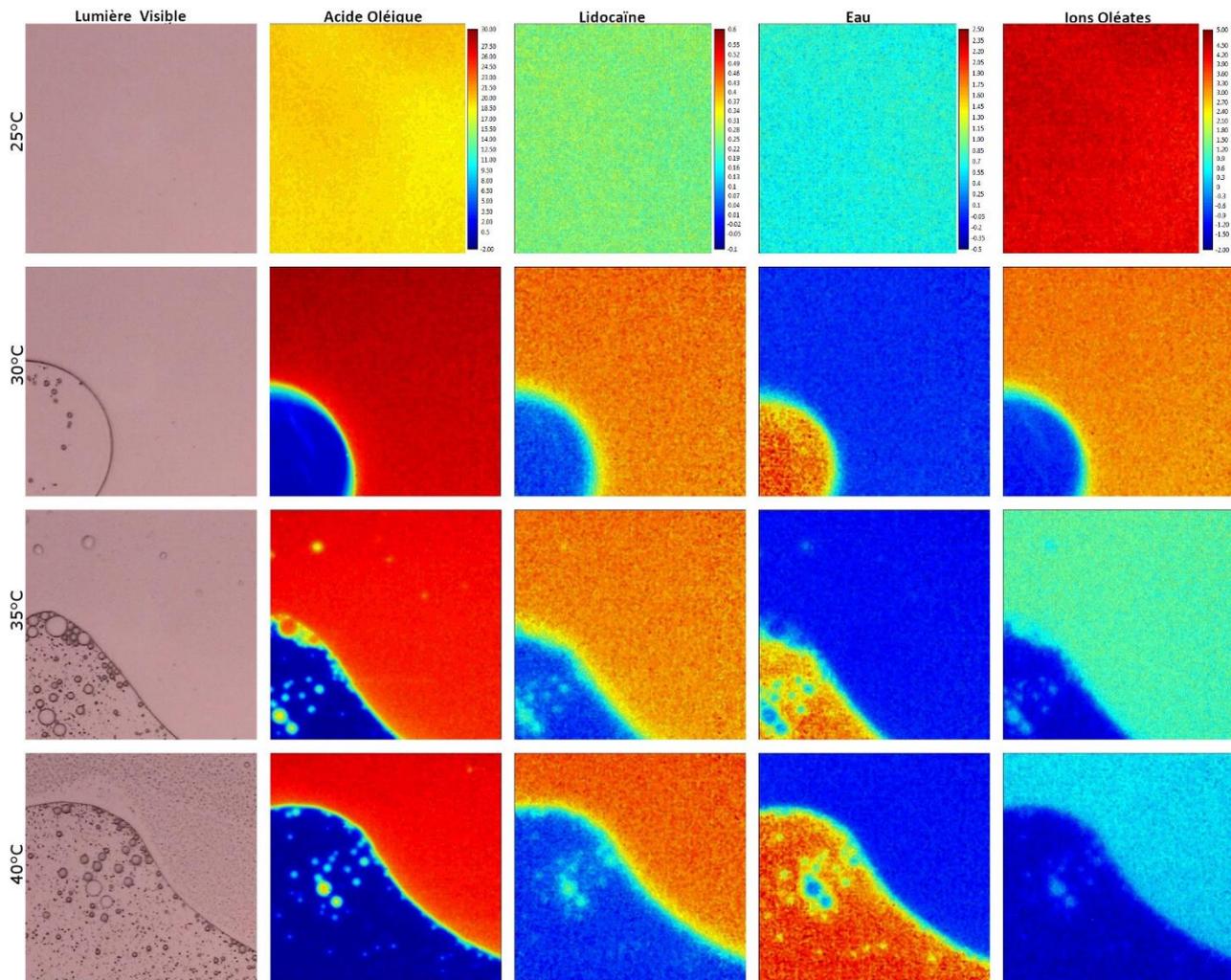


Figure A4-3 : Images du mélange DES (AO : LD) (45 : 55)-H₂O 50-50 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 µm x 350 µm de l'échantillon.

- Mélange DES (AO : LD) (55 : 45)-H₂O 50-50 masse%

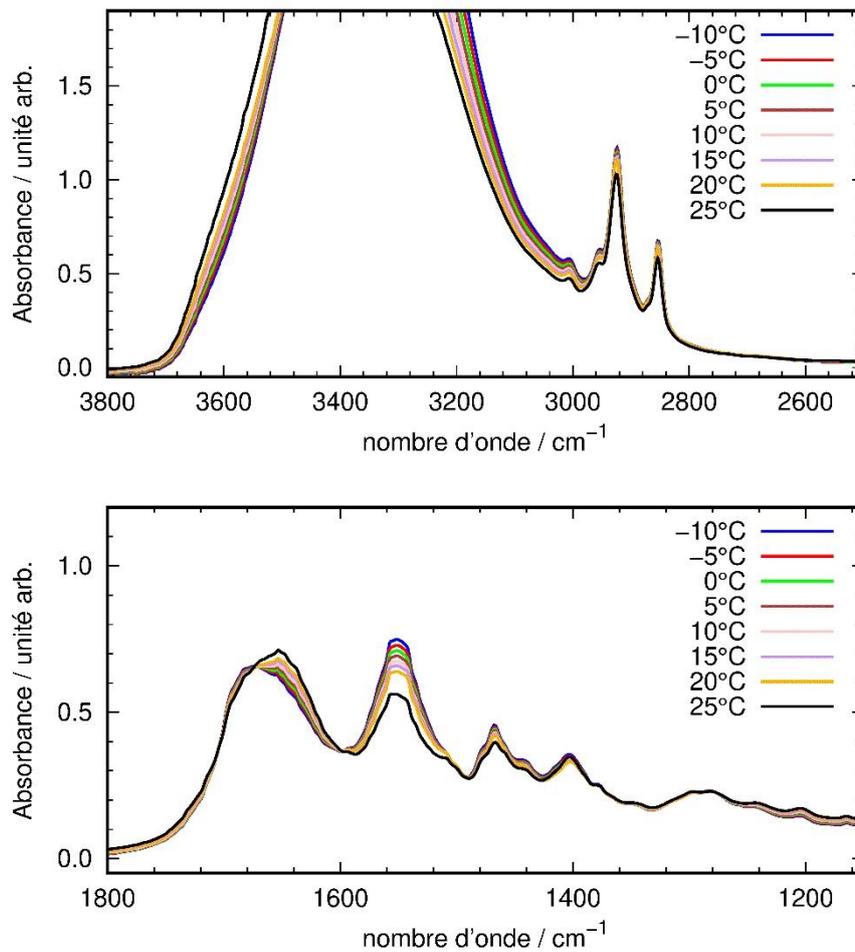


Figure A4-4 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (55 : 45)-H₂O 50-50 masse%. La gamme spectrale est de 3800 à 2600 cm^{-1} en haut et de 1800 à 1200 cm^{-1} en bas.

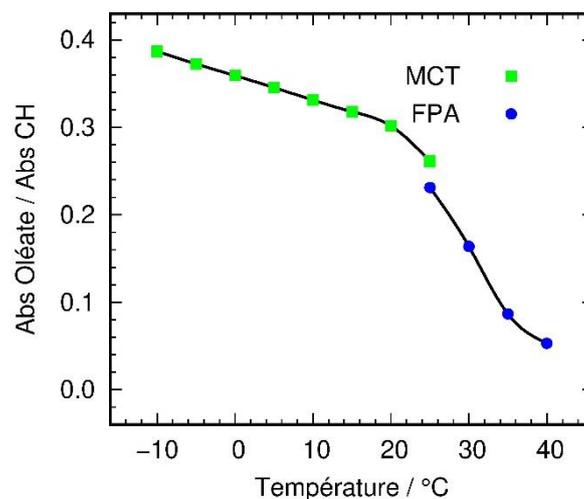


Figure A4-5 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (55 : 45)-H₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température. La quantité d'ions oléates a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge. Les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT, les ronds bleus correspondent à ceux du FPA.

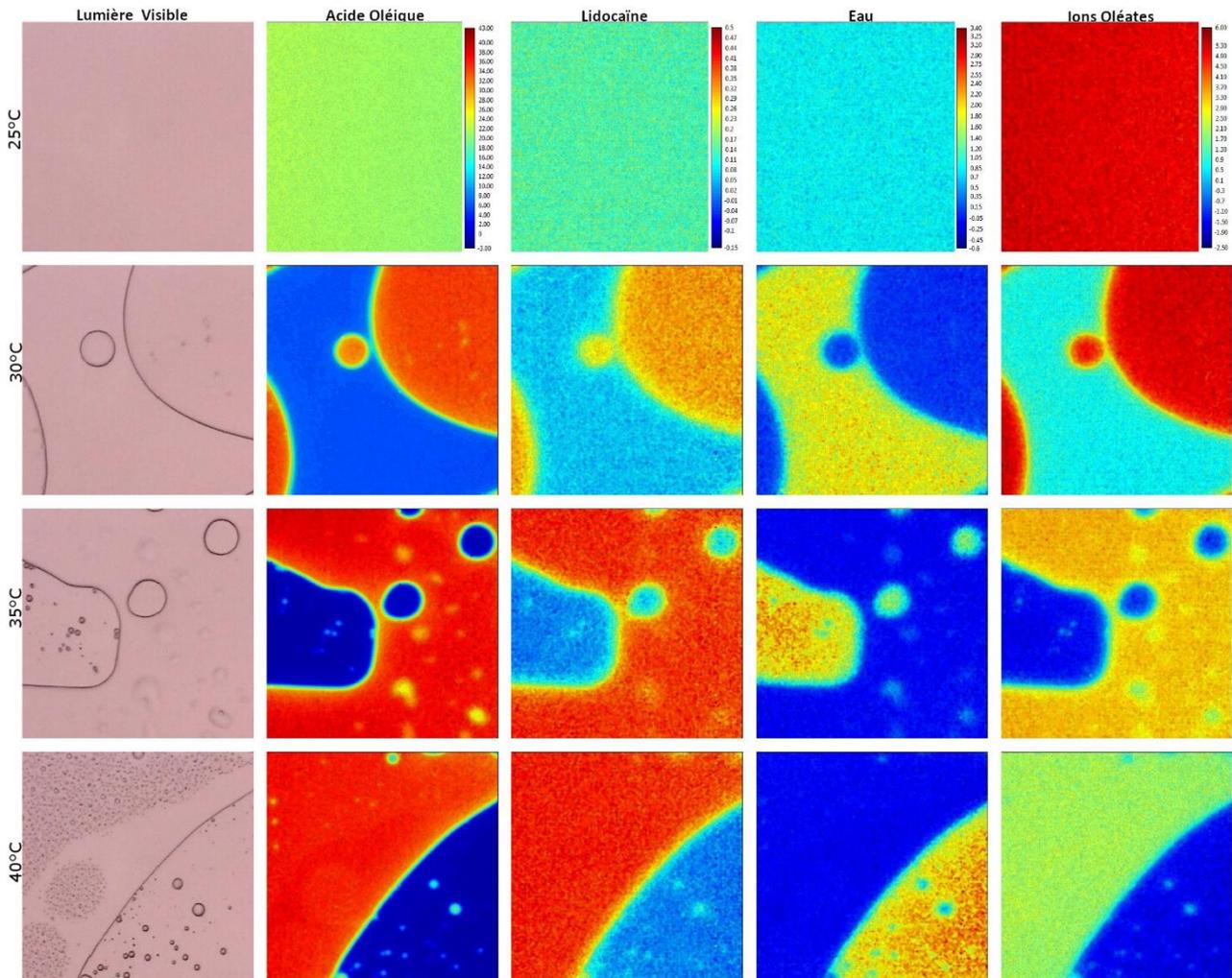


Figure A4-6 : Images du mélange DES (AO : LD) (55 : 45)-H₂O 50-50 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 µm x 350 µm de l'échantillon.

- Mélange DES (AO : LD) (60 : 40)-H₂O 50-50 masse%

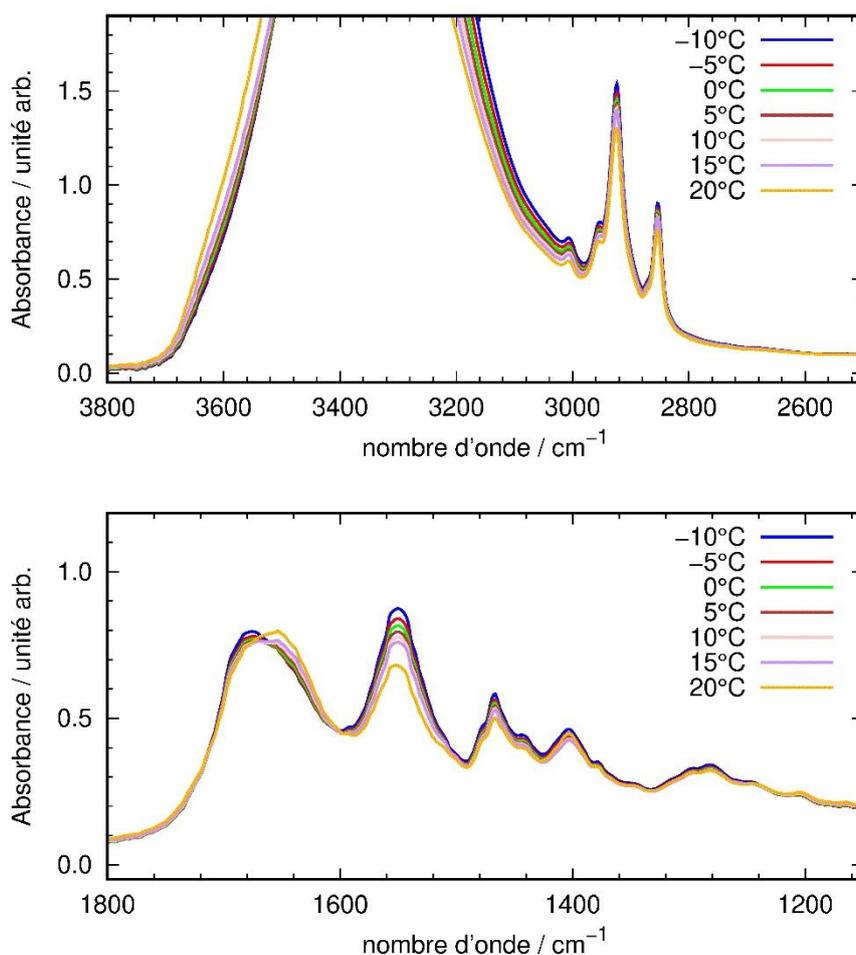


Figure A4-7 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (60 : 40)-H₂O 50-50 masse%. La gamme spectrale est de 3800 à 2600 cm⁻¹ en haut et de 1800 à 1200 cm⁻¹ en bas.

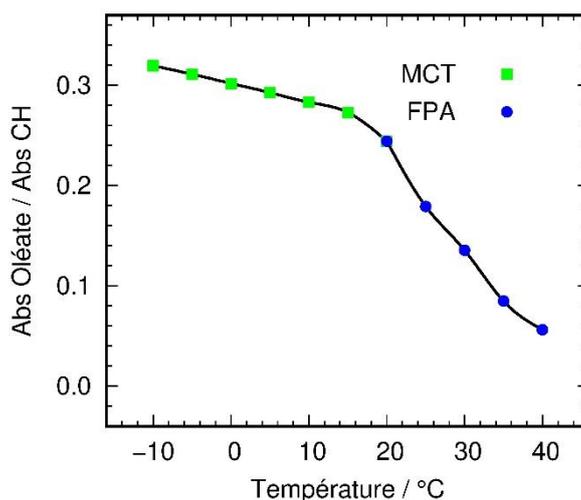


Figure A4-8 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (60 : 40)-H₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température. La quantité d'ions oléates a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge. Les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT, les ronds bleus correspondent à ceux du FPA.

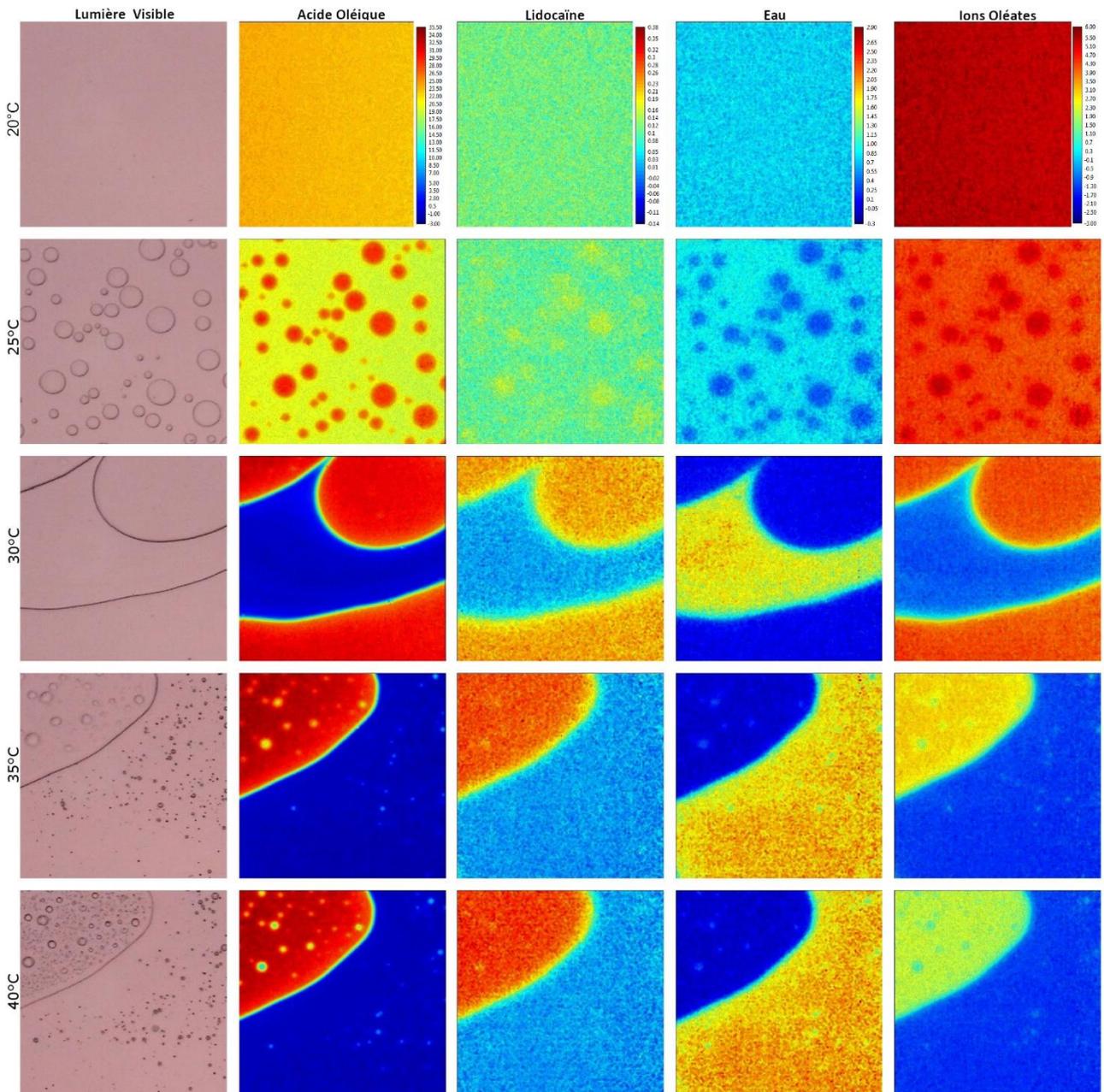


Figure A4-9 : Images du mélange DES (AO : LD) (60 : 40)-H₂O 50-50 masse% prises à 20, 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 µm x 350 µm de l'échantillon.

- Mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 75-25 masse%

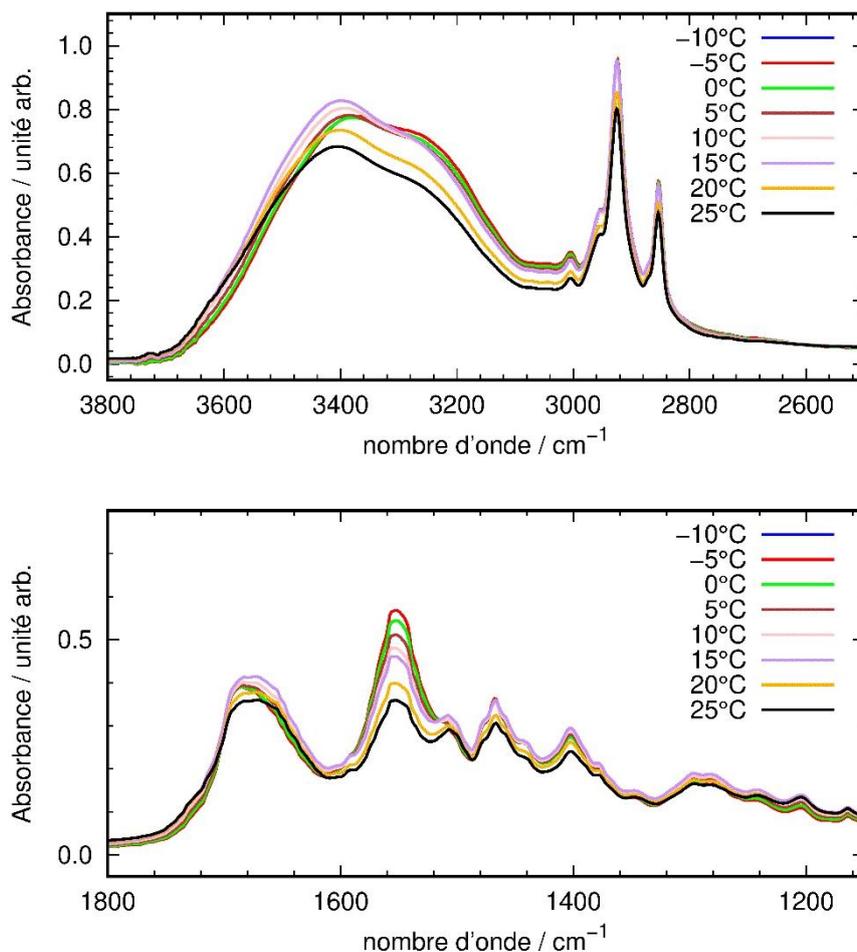


Figure A4-10 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 75-25 masse%. La gamme spectrale est de 3800 à 2600 cm⁻¹ en haut et de 1800 à 1200 cm⁻¹ en bas.

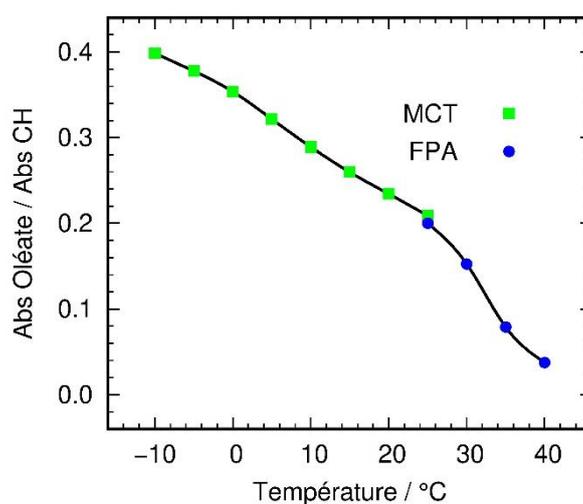


Figure A4-11 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 75-25 masse% exprimé en fonction de la température. La quantité d'ions oléates a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge. Les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT, les ronds bleus correspondent à ceux du FPA.

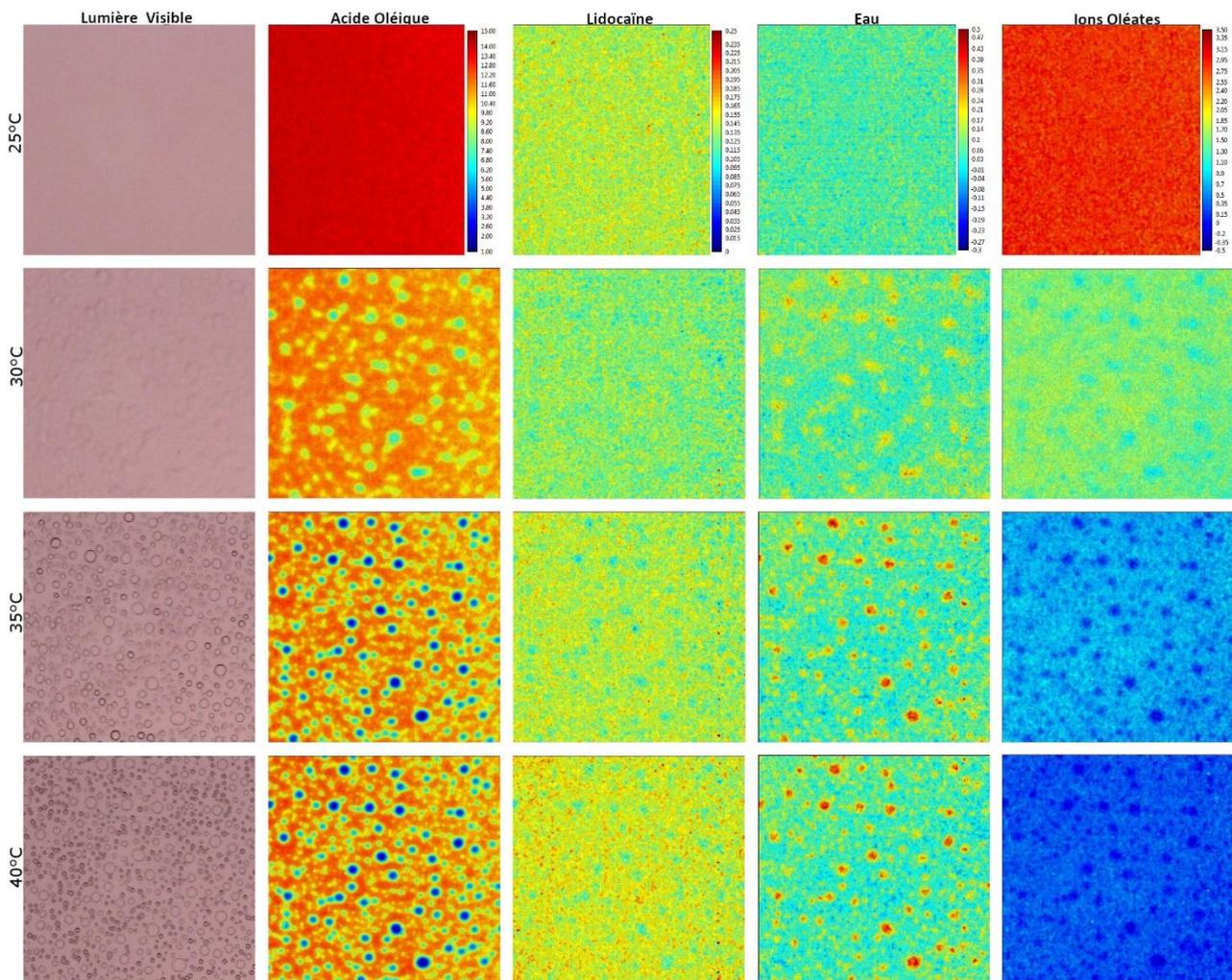


Figure A4-12 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 75-25 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 µm x 350 µm de l'échantillon.

- Mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 25-75 masse%

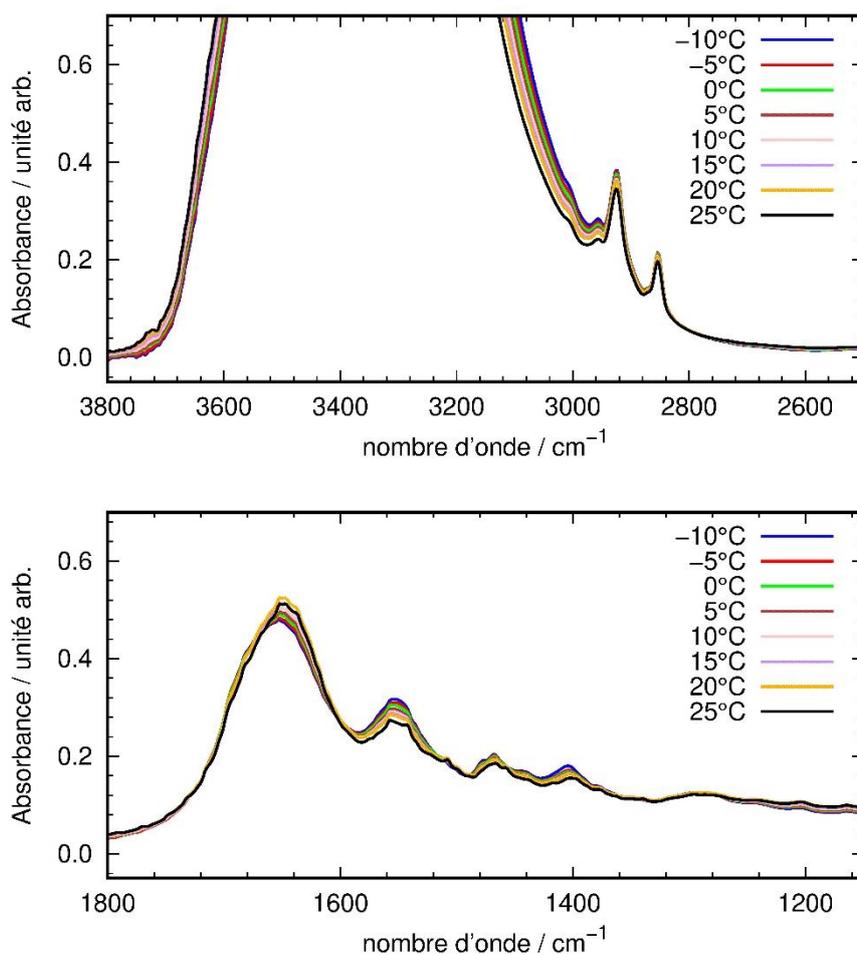


Figure A4-13 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – H₂O 25-75 masse%. La gamme spectrale est de 3800 à 2600 cm⁻¹ en haut et de 1800 à 1200 cm⁻¹ en bas.

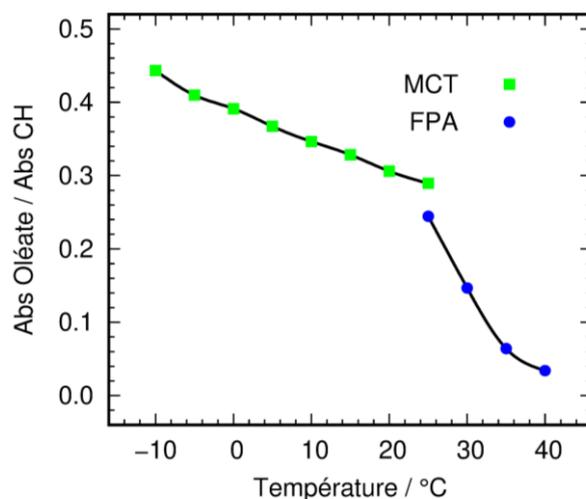


Figure A4-14 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – H₂O 25-75 masse% exprimé en fonction de la température. La quantité d'ions oléates a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge. Les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT, les ronds bleus correspondent à ceux du FPA.

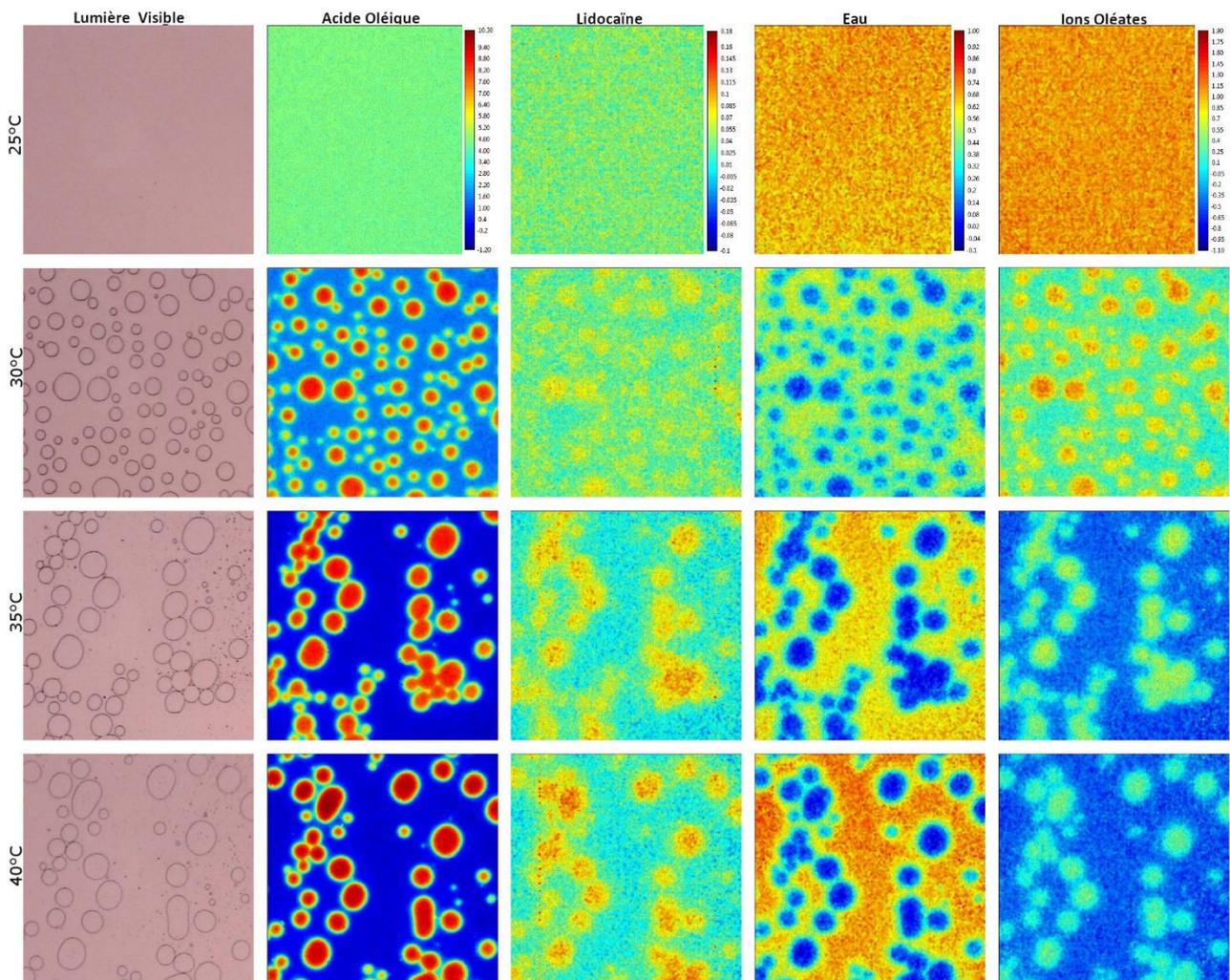


Figure A4-15 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 25-75 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 µm x 350 µm de l'échantillon.

- Mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 50-50 masse%, avec AO pur à 85%

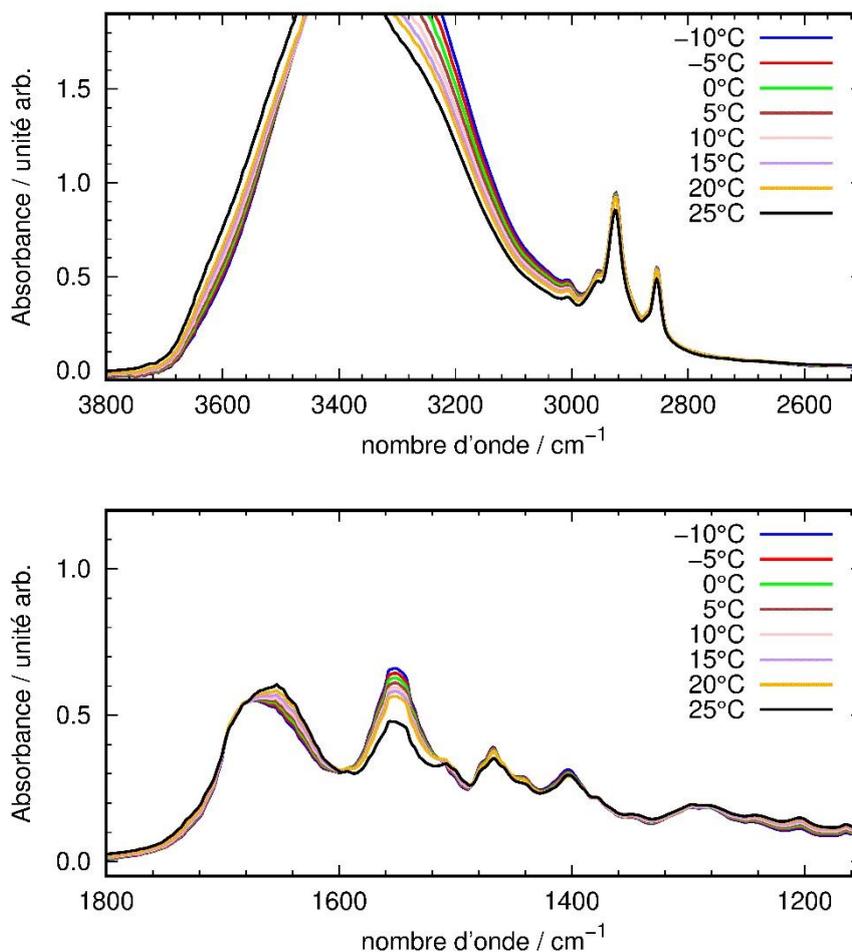


Figure A4-16 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – H₂O 50-50 masse%, avec AO pur à 85 %. La gamme spectrale est de 3800 à 2600 cm⁻¹ en haut et de 1800 à 1200 cm⁻¹ en bas.

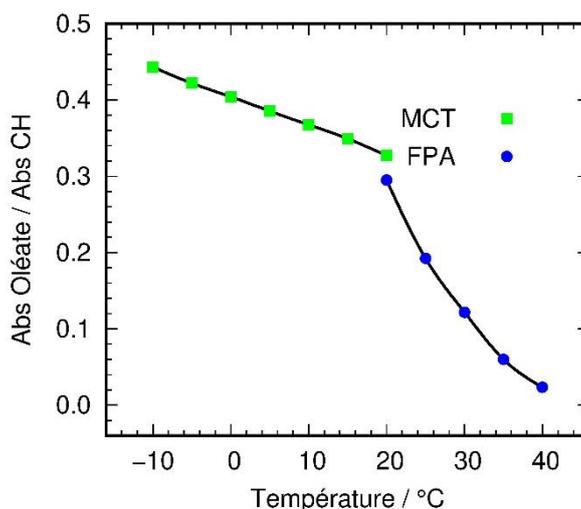


Figure A4-17 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 50-50 masse%, avec AO pur à 85 %, exprimé en fonction de la température. La quantité d'ions oléates a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge. Les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT, les ronds bleus correspondent à ceux du FPA.

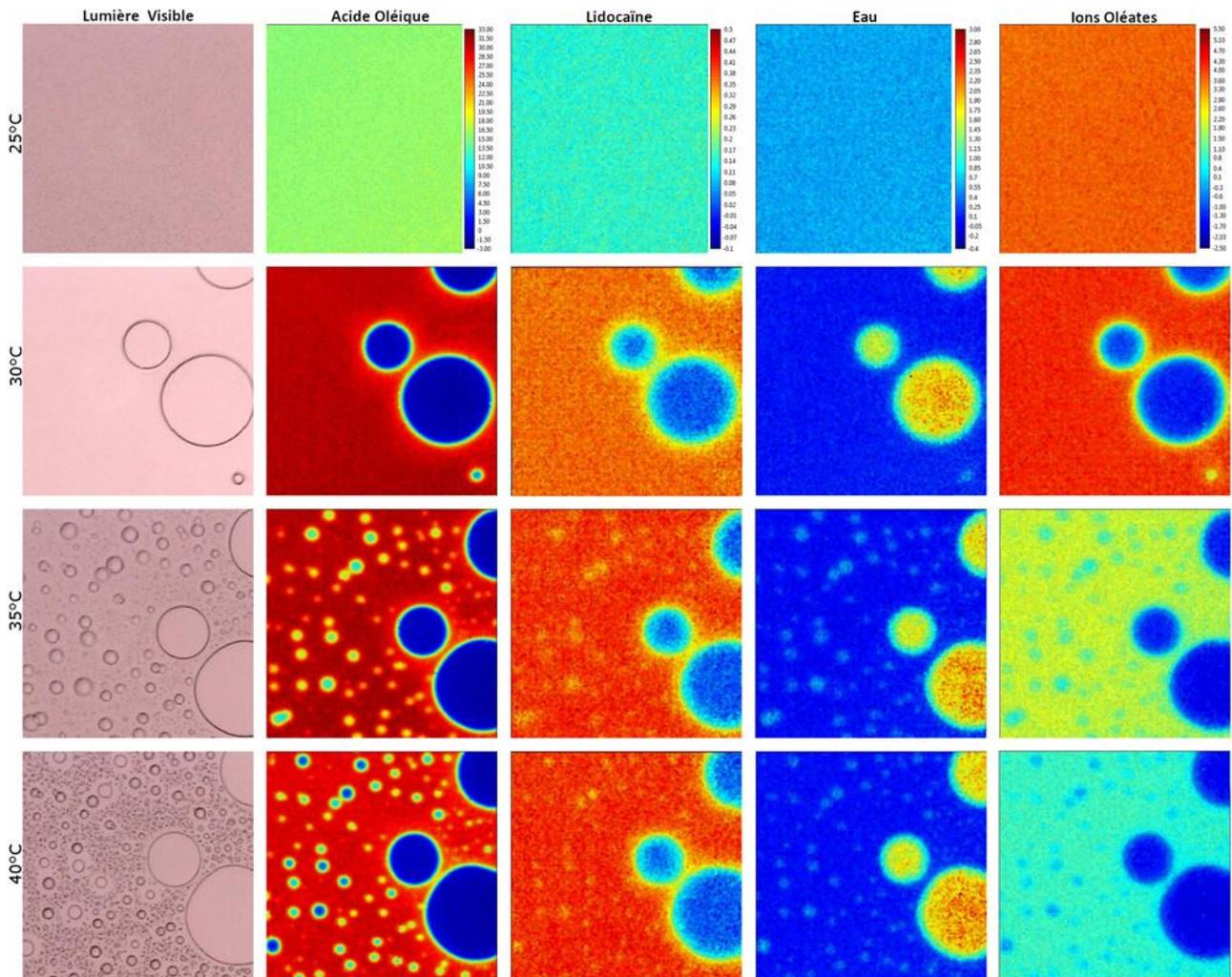


Figure A4-18 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-H₂O 50-50 masse%, avec AO pur à 85 %, prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 µm x 350 µm de l'échantillon.

- Mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-D₂O 50-50 masse%

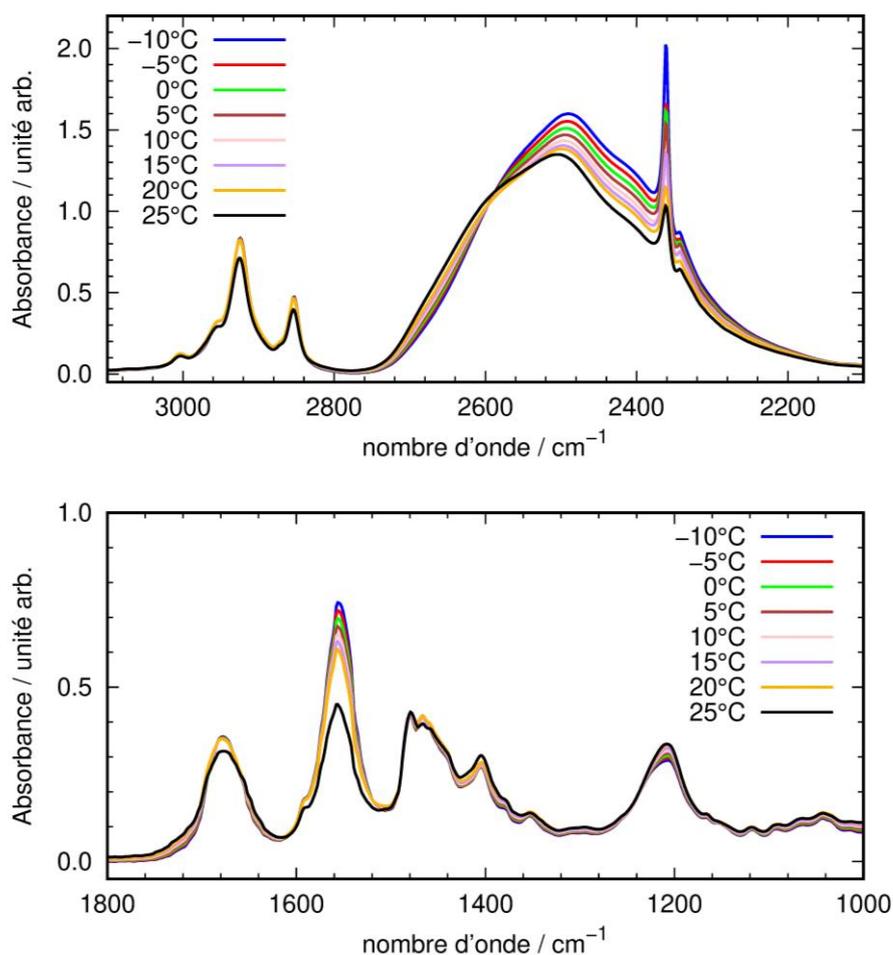


Figure A4-19 : Spectres infrarouge obtenus par le détecteur MCT de -10 à 25 °C pour le mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-D₂O 50-50 masse%. La gamme spectrale est de 3100 à 2100 cm⁻¹ en haut et de 1800 à 1000 cm⁻¹ en bas.

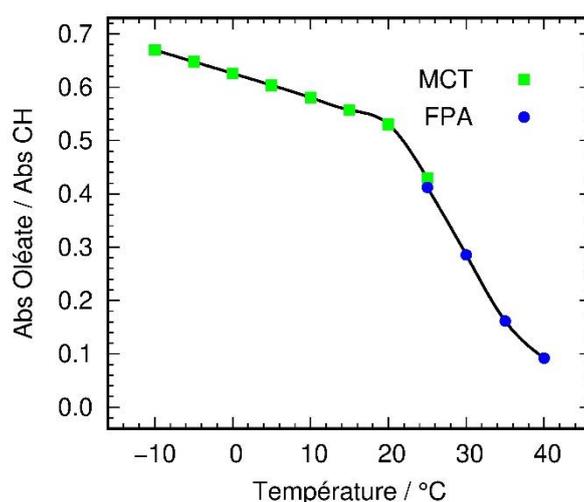


Figure A4-20 : Evolution de la quantité d'ions oléates dans le mélange DES (AO : LD) (50 : 50) – D₂O 50-50 masse% exprimé en fonction de la température. La quantité d'ions oléates a été déterminée à l'aide des mesures de spectroscopie infrarouge. Les carrés verts représentent les résultats obtenus grâce au détecteur MCT, les ronds bleus correspondent à ceux du FPA.

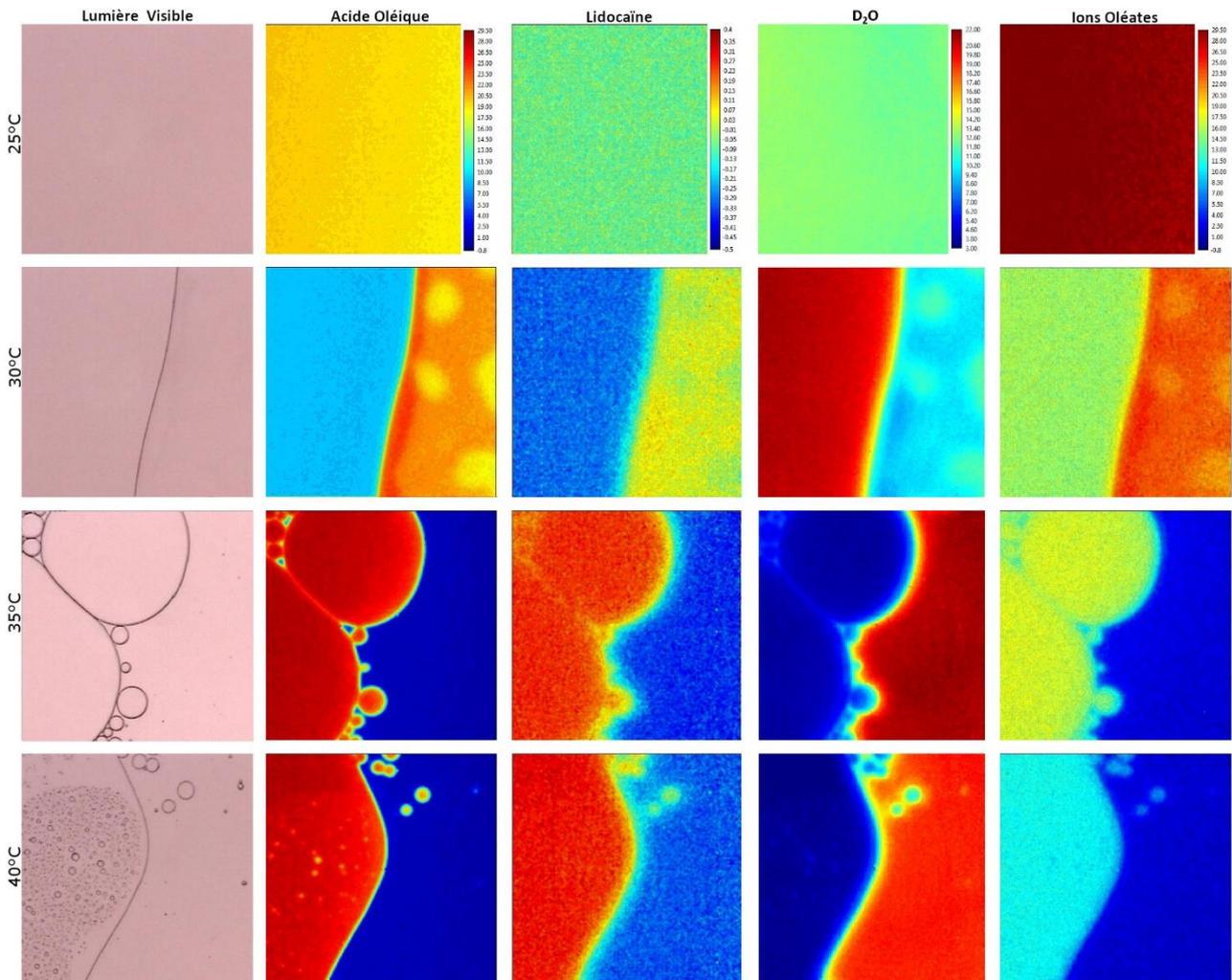


Figure A4-21 : Images du mélange DES (AO : LD) (50 : 50)-D₂O 50-50 masse% prises à 25, 30, 35 et 40 °C (du haut vers le bas). La première colonne correspond aux images du mélange sous lumière visible. Les quatre autres colonnes, de gauche à droite, correspondent aux images chimiques de l'acide oléique, de la lidocaïne, de l'eau et des ions oléates. Ces images chimiques ont été obtenues par l'intégration des bandes spécifiques du spectre infrarouge. La taille des images correspond à une surface de 350 µm x 350 µm de l'échantillon.

ANNEXES – Chapitre 5

Tableau A5-1 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)-MEA-H₂O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO₂. Les résultats ont été obtenus lorsqu'un échantillon de 0,5 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min de 25 à 80 °C. Le taux de charge indiqué par « max » indique un α supérieur à 0,7. Les mélanges liquides homogènes sont indiqués par le symbole « / ». Lorsque le système est biphasique à basse température puis devient homogène en chauffant, le terme « UCST » est employé.

Entrées	DES (AO : LD)	Amine	Composition (masse%)			Sans CO ₂	α	Avec CO ₂
			DES	Amine	H ₂ O			
1	1 : 1	MEA	40	10	50	/	Max	UCST
2			30	20	50	/	Max	UCST
3			20	30	50	/	Max	UCST
4			10	40	50	/	Max	UCST
5	2 : 1	MEA	40	10	50	/	Max	UCST
6			30	20	50	/	Max	/
7			20	30	50	/	Max	/
8			10	40	50	/	Max	/

Tableau A5-2 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)-Pipéridine-H₂O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO₂. Les résultats ont été obtenus lorsqu'un échantillon de 0,5 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min de 25 à 80 °C. Le taux de charge indiqué par « max » indique un α supérieur à 0,7. Les mélanges liquides homogènes sont indiqués par le symbole « / ». Lorsqu'un système est biphasique solide-liquide, il est noté « S-L », à contrario un système biphasique liquide-liquide est appelé « L-L ». Lorsque le système est biphasique à basse température puis devient homogène en chauffant, le terme « UCST » est employé.

Entrées	DES (AO : LD)	Amine	Composition (masse%)			Sans CO ₂	α	Avec CO ₂
			DES	Amine	H ₂ O			
1	1 : 1	Pipéridine	25	25	50	/	0,35	UCST
2			25	25	50	/	Max	S-L < 50 °C Puis L-L > 50 °C Puis liquide à 80 °C
3			10	40	50	/	0,44	/
4			10	40	50	/	Max	S-L < 50 °C Puis liquide > 50 °C
5	2 : 1	Pipéridine	25	25	50	/	0,24	/
6			25	25	50	/	Max	UCST
7			10	40	50	/	0,43	/
8			10	40	50	/	Max	UCST

Tableau A5-3 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- 2-MP_d-H₂O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO₂. Les résultats ont été obtenus lorsqu'un échantillon de 0,5 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min de 25 à 80 °C. Les mélanges liquides homogènes sont indiqués par le symbole « / ». Lorsqu'un système est biphasique solide-liquide, il est noté « S-L », à contrario un système biphasique liquide-liquide est appelé « L-L ».

Entrées	DES (AO : LD)	Amine	Composition (masse%)			Sans CO ₂	α	Avec CO ₂
			DES	Amine	H ₂ O			
1	1 : 1	2MP _d	10	40	50	/	0,30	/
2			20	30	50	/	0,25	S-L < 30 °C Puis L-L > 30 °C
3			30	20	50	/	< 0,1	S-L < 30 °C Puis L-L > 30 °C
4			40	10	50	Liquide trouble	< 0,1	TC 30 °C
6	2 : 1	2MP _d	10	40	50	/	0,39	L-L ≥ 25 °C
			20	30	50	/	0,33	L-L ≥ 25 °C
9			25	25	50	/	0,29	L-L ≥ 25 °C
10			30	20	50	/	0,26	L-L ≥ 25 °C
12			40	10	50	Gel blanc	< 0,1	Gel trouble

Tableau A5-4 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- 4-MP_d-H₂O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO₂. Les résultats ont été obtenus lorsqu'un échantillon de 0,5 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min de 25 à 80 °C. Le taux de charge indiqué par « max » indique un α supérieur à 0,7. Les mélanges liquides homogènes sont indiqués par le symbole « / ». Lorsqu'un système est biphasique solide-liquide, il est noté « S-L », à contrario un système biphasique liquide-liquide est appelé « L-L ». Lorsque le système est biphasique à basse température puis devient homogène en chauffant, le terme « UCST » est employé.

Entrées	DES (AO : LD)	Amine	Composition (masse%)			Sans CO ₂	α	Avec CO ₂
			DES	Amine	H ₂ O			
1	1 : 1	4MP _d	25	25	50	/	0,25	/
2			25	25	50	/	Max	S-L < 40 °C Puis liquide à T > 40 °C
3			10	40	50	/	0,44	/
4			10	40	50	/	Max	/
5	2 : 1	4MP _d	25	25	50	/	0,70	/
6			25	25	50	/	Max	UCST
7			10	40	50	/	0,15	/
8			10	40	50	/	Max	/

Tableau A5-5 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- NEP_d-H₂O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO₂. Les résultats ont été obtenus lorsqu'un échantillon de 0,5 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min de 25 à 80 °C. Les mélanges liquides homogènes sont indiqués par le symbole « / ». Lorsqu'un système est biphasique solide-liquide, il est noté « S-L », à contrario un système biphasique liquide-liquide est appelé « L-L ».

Entrées	DES (AO : LD)	Amine	Composition (masse%)			Sans CO ₂	α	Avec CO ₂
			DES	Amine	H ₂ O			
1	1 : 1	NEP _d	40	10	50	L-L ≥ 25 °C	< 0,1	L-L ≥ 25 °C
2			30	20	50	TC 60 °C	0,31	TC 40 °C
3			20	30	50	/	0,22	L-L ≥ 25 °C
4			10	40	50	TC 60 °C	0,21	L-L ≥ 25 °C
6	2 : 1	NEP _d	40	10	50	/	0,14	/
7			30	20	50	/	0,33	TC 30 °C
8			20	30	50	TC 70 °C	0,18	L-L ≥ 25 °C
9			10	40	50	TC 80 °C	0,19	L-L ≥ 25 °C

Tableau A5-6 : Evolution des mélanges de DES (AO : LD)- NMP_d-H₂O à la composition massique 15-15-70 avant et après sorption du CO₂. Les résultats ont été obtenus lorsqu'un échantillon de 0,5 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min de 25 à 80 °C. Les mélanges liquides homogènes sont indiqués par le symbole « / ». Lorsqu'un système est biphasique solide-liquide, il est noté « S-L », à contrario un système biphasique liquide-liquide est appelé « L-L ».

Entrées	DES (AO : LD)	Amine	Composition (masse%)			Sans CO ₂	α	Avec CO ₂
			DES	Amine	H ₂ O			
1	1 : 1	NMP _d	40	30	50	S-L < 40 °C	0,31	Gel puis TC 60 °C
2			35	15	50	/	0,35	Gel puis TC 50 °C
3			30	20	50	/	0,26	S-L < 40 °C Puis L-L > 40 °C
4			25	25	50	/	0,25	L-L ≥ 25 °C
5			20	30	50	/	0,13	L-L ≥ 25 °C
6			15	35	50	/	0,17	L-L ≥ 25 °C
7			10	40	50	/	< 0,1	L-L ≥ 25 °C
8	2 : 1	NMP _d	40	30	50	/	0,18	Gel
10			30	20	50	/	0,19	/
11			25	25	50	/	0,19	TC à 60 °C
12			20	30	50	/	< 0,1	TC à 30 °C
13			15	35	50	/	< 0,1	L-L ≥ 25 °C
14			10	40	50	/	< 0,1	L-L ≥ 25 °C

Tableau A5-7 : Températures critiques des mélanges de DES(AO : LD) (2 : 1)-NMP_d-H₂O à différentes proportions massiques, après sorption du CO₂ au taux de charge $\alpha = 0,40$. Les résultats ont été obtenus à l'aide de mesures au microscope optique, lorsque 2 à 3 gouttes d'échantillon qui étaient déposées entre une lame et une lamelle en verre ont été chauffées de 20 à 80 °C à une vitesse de 1 °C/min. L'incertitude sur les TC est de (+/- 1 °C).

Entrées	Composition du solvant			TC (°C)
	DES (masse%)	NMP _d (masse%)	H ₂ O (masse%)	
1	20	10	70	34
2	15	15	70	43
3	10	20	70	24

Tableau A5-8 : Températures critiques des mélanges de DES(AO :LD)-NMP_d-H₂O 15-15-70 à différents ratios de DES, après sorption du CO₂ au taux de charge $\alpha = 0,40$. Les résultats ont été obtenus de deux manières. 1) Lorsqu'un échantillon de 2 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min. 2) A l'aide de mesures au microscope optique, lorsque 2 à 3 gouttes d'échantillon qui étaient déposées entre une lame et une lamelle en verre ont été chauffées de 20 à 80 °C à une vitesse de 1 °C/min. L'incertitude sur les TC est de (+/- 1 °C).

Entrées	Composition du DES OA :LD (mol%)	TC (°C) Bain thermostaté	TC (°C) Microscope
1	50 : 50	< 25	< 25
2	60 : 40	31	26
3	67 : 33	43	43
4	71 : 29	51	52
5	75 : 25	55	56
6	80 : 20	69	68

Tableau A5-9 : Températures critiques du mélange de DES(AO :LD)(2 :1)-NMP_d-H₂O 15-15-70 à 7 taux de charges, α , différents. Les résultats ont été obtenus de deux manières. 1) Lorsqu'un échantillon de 2 mL a été chauffé dans un bain thermostaté à la vitesse de 0,25 °C/min. 2) A l'aide de mesures au microscope optique, lorsque 2 à 3 gouttes d'échantillon qui étaient déposées entre une lame et une lamelle en verre ont été chauffées de 20 à 80 °C à une vitesse de 1 °C/min. L'incertitude sur les TC est de (+/- 1 °C).

Entrées	Taux de charge α	TC (°C) Bain thermostaté	TC (°C) Microscope
1	0,19	65	70
2	0,25	56	56
3	0,37	51	51
4	0,40	43	43
5	0,47	33	34
6	0,48	28	28
7	0,53	27	27

ANNEXES – Chapitre 6

Tableau A6-1 : pH des solutions aqueuses contenant 100 ppm de colorants (appelée solutions mères) et de l'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions.

Colorants	pH mesuré à 22°C
Rhodamine B	4,3
Bleu de méthylène	6,8
Fuchsine	6,5
Orange de méthyle	6,8
Sel de sodium bleu de thymol	6,8
Eau distillée	5,9

Tableau A6-2 : Taux d'extractions et écarts types obtenus après les extractions par le DES 1 (99 %), le DES 1 (85 %), AO (99 %) et AO (85 %) de cinq colorants présents en phase aqueuse (100 ppm).

Entrées (n°)	Colorants	TE (%)			
		DES 1 avec AO à 99%	DES 2 avec AO à 85%	AO à 99%	AO à 85%
1	Rhodamine B	96,8 ± 0,9	98,4 ± 0,7	99,7 ± 0,0	99,7 ± 0,0
2	Bleu de méthylène	98,8 ± 0,6	99,1 ± 0,0	66,9 ± 3,4	35,5 ± 1,2
3	Fuchsine	98,7 ± 0,1	99,7 ± 0,1	77,2 ± 0,9	75,4 ± 4,3
4	Orange de méthyle	87,9 ± 0,3	95,9 ± 1,2	0,0 ± 0,5	4,5 ± 0,1
5	Sel de sodium bleu de thymol	96,4 ± 0,9	99,5 ± 0,4	1,5 ± 0,6	10,1 ± 1,0

Tableau A6-3 : Taux d'extractions et écarts types obtenus après les extractions par les DES 1 (99 %), DES 2 et DES 3 de cinq colorants présents en phase aqueuse (100 ppm).

Entrées (n°)	Colorants	TE (%)		
		DES 1	DES 3	DES 4
1	Rhodamine B	96,8 ± 0,9	99,6 ± 0,1	99,4 ± 0,1
2	Bleu de méthylène	98,8 ± 0,6	91,6 ± 0,9	1,6 ± 0,3
3	Fuchsine	98,7 ± 0,1	99,8 ± 0,1	96,5 ± 0,4
4	Orange de méthyle	87,9 ± 0,3	99,0 ± 0,1	99,9 ± 0,1
5	Sel de sodium bleu de thymol	96,4 ± 0,9	≥ 99,9	≥ 99,9

Tableau A6-4 : Taux d'extractions et écarts types obtenus après les extractions par les DES 1 (99 %) et DES 1 – NMP_d de cinq colorants présents en phase aqueuse (100 ppm).

Entrées (n°)	Colorants	TE (%)	
		DES 1	DES 1 - NMP _d
1	Rhodamine B	96,8 ± 0,9	97,3 ± 0,1
2	Bleu de méthylène	98,8 ± 0,6	95,4 ± 1,4
3	Fuchsine	98,7 ± 0,1	98,9 ± 0,5
4	Orange de méthyle	87,9 ± 0,3	96,7 ± 0,3
5	Sel de sodium bleu de thymol	96,4 ± 0,9	98,5 ± 0,4

Tableau A6-5 : Compositions des phases aqueuses et organiques des cinq systèmes étudiés dans les extractions. Les systèmes ont été préparés avec de l'eau distillée ne contenant pas de colorants, puis les phases ont été prélevées dans les mêmes conditions que les extractions. Deux séries de mesures ont été réalisées afin de vérifier la répétabilité. La phase aqueuse a été analysée par HPLC/MS et la phase organique par titration au Karl Fischer. L'écart-type a été calculé pour chaque mesure.

Entrées (n°)	Solvant	Type d'analyse	Espèces analysées	Quantités dans la phase aqueuse (masse%)	Quantités dans la phase organique (masse%)
1	DES 1	HPLC	AO	0,8 ± 0,2	-
		HPLC	LD	0,83 ± 0,09	-
		Karl-Fischer	Eau	-	8,1 ± 0,2
2	DES 2	HPLC	AO	0,36 ± 0,09	-
		HPLC	LD	0,58 ± 0,06	-
		Karl-Fischer	Eau	-	13 ± 2
3	DES 3	HPLC	AO	0,006 ± 0,004	-
		HPLC	LD _{bu}	0,027 ± 0,002	-
		Karl-Fischer	Eau	-	1,88 ± 0,02
4	DES 4	HPLC	AO	0,0006 ± 0,0001	-
		HPLC	LD _{iso}	0,041 ± 0,003	-
		Karl-Fischer	Eau	-	1,51 ± 0,07
5	DES 1-NMP _d	HPLC	AO	0,8 ± 0,6	-
		HPLC	LD	1,2 ± 0,7	-
		HPLC	NMP _d	13,5 ± 0,3	-
		Karl-Fischer	Eau	-	67 ± 8

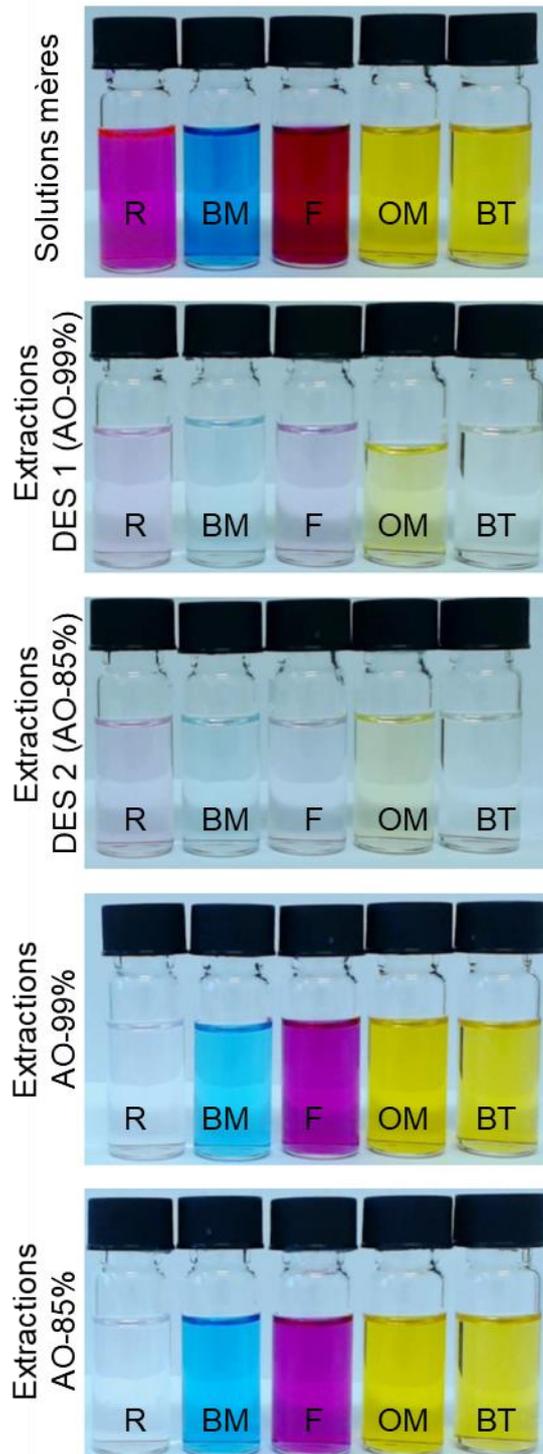


Figure A6-1 : Images des phases aqueuses avant et après extractions, diluées 4 fois par un mélange eau-éthanol. De haut en bas : solutions mères (100 ppm), extractions par le DES 1 (avec AO à 99 %), extractions par le DES 2 (avec AO à 85 %), extractions par AO à 99 % et 85 %. De gauche à droite : rhodamine B (R), bleu de méthylène (BM), fuchsine (F), orange de méthyle (OM) et sel de sodium bleu de thymol (BT).

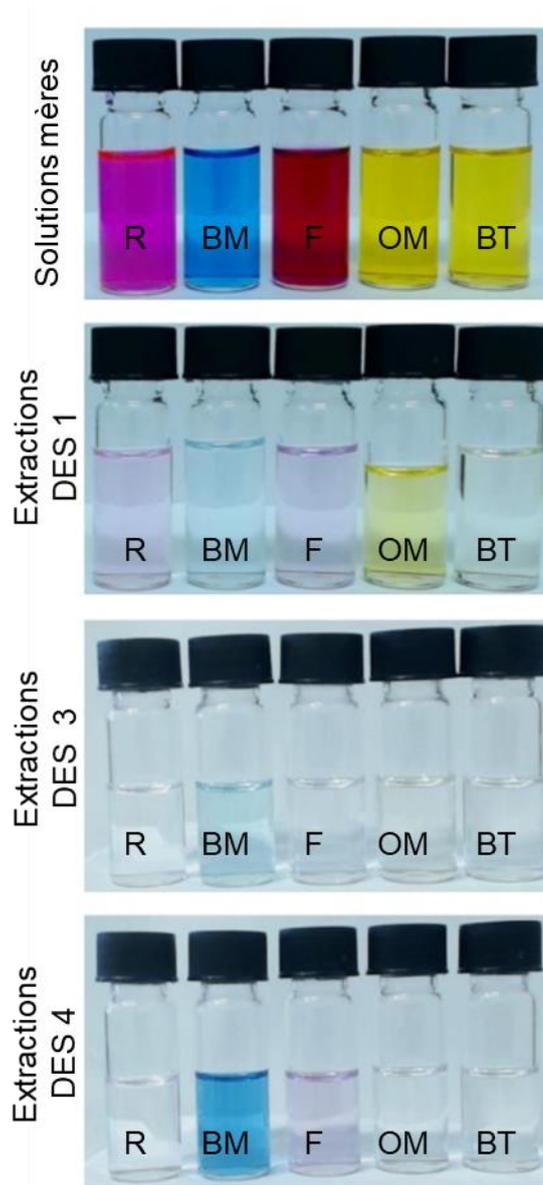


Figure A6-2 : Images des phases aqueuses avant et après extractions, diluées 4 fois par un mélange eau-éthanol. De haut en bas : solutions mères (100 ppm), extractions par le DES 1, extractions par le DES 3, extractions par le DES 4. De gauche à droite : rhodamine B (R), bleu de méthylène (BM), fuchsine (F), orange de méthyle (OM) et sel de sodium bleu de thymol (BT).

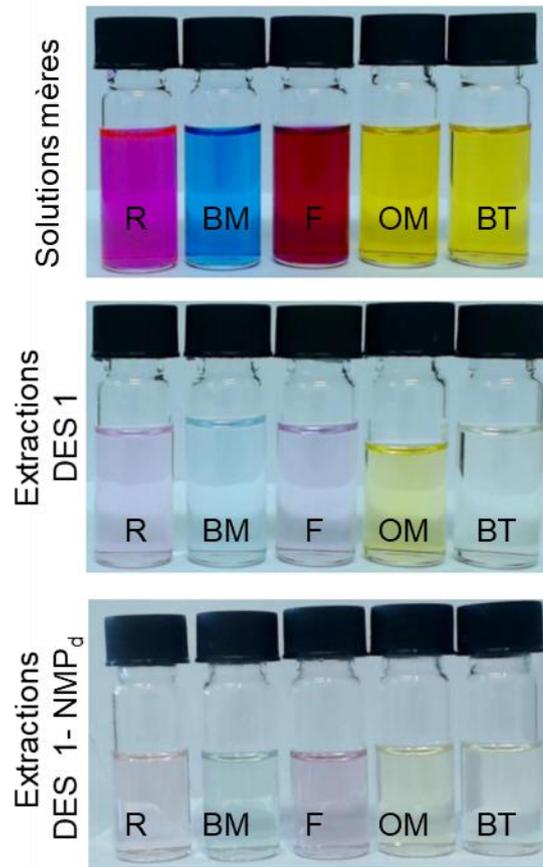


Figure A6-3 : Images des phases aqueuses avant et après extractions, diluées 4 fois par un mélange eau-éthanol. De haut en bas : solutions mères (100 ppm), extractions par le DES 1, extractions par le DES 1 – NMP_d. De gauche à droite : rhodamine B (R), bleu de méthylène (BM), fuchsine (F), orange de méthyle (OM) et sel de sodium bleu de thymol (BT).

Résumé

Les solvants eutectiques profonds (DES) forment une nouvelle famille de solvants qui a émergé ces dernières années. Les DES sont de plus en plus étudiés de par leur faible coût, leur faible toxicité et leurs propriétés qui devraient leur permettre de remplacer des solvants toxiques utilisés dans de nombreux domaines de la chimie. Lors de ma thèse, un premier travail a permis d'établir les diagrammes de phases solide-liquide de trois DES partiellement biosourcés. Par la suite, une comparaison entre ces DES et des mélanges idéaux a permis d'établir que ces systèmes peuvent être considérés comme solvants eutectiques « profonds ». Au cours de mes travaux, un premier solvant aqueux possédant une température de solution critique inférieure a été mis en évidence et l'origine de cette propriété remarquable a été élucidée. Au-delà des travaux sur la compréhension des DES, ces solvants ont été testés pour deux applications : le captage du dioxyde de carbone et l'extraction liquide-liquide de colorants.

Mots clés : Solvant Eutectique Profond (DES), Acide Oléique, Lidocaïne, Eau, Diagrammes de Phases Solide-Liquide, Température de Solution Critique Inférieure (LCST), Solvant démixant, Ionicté, Captage du CO₂, Extractions Liquide-Liquide, polluant, Colorant.

Abstract

Deep Eutectics Solvents (DES) is a new class of solvent which has emerged during the last decades. DES have been increasingly studied because of their low cost and low toxicity. Because of these properties, DES could potentially replace toxic solvents used in large area of chemistry. To reach this goal, a broader knowledge of these new systems has to be acquired. Therefore, in the first work of this thesis, solid-liquid phase diagrams of three partially renewable DES have been established. The comparison of these diagrams to an ideal mixing model is showing a negative deviation that allows to considered them as “deep” eutectics solvents. Following this work on the binary mixture, water was added to these DES. A first aqueous - DES mixture with a lower critical solution temperature (LCST) has been highlighted and the origin of this remarkable property has been elucidated. To complete the initial work aiming to get a deeper understanding of these new DES, these solvents have also been tested for two applications: carbon dioxide capture and liquid-liquid extractions of dyes.

Keywords : Deep Eutectic Solvent (DES), Oleic Acid, Lidocaine, Water, Solid-Liquid Phases Diagrams, Lower Critical Solution Temperature (LCST), Demixing Solvent, Ionicity, CO₂ Capture, Liquid-Liquid Extractions, Pollutant, Dye.