



HAL
open science

Conception de Liquides Ioniques Biosourcés, de nouveaux solvants verts pour des Applications Extractives et Réactionnelles (LIBIOS ; Liquides Ioniques BIOSourcés)

Doféré Yeo, Patrick Martin, Nicolas Joly, Vincent Lequart

► **To cite this version:**

Doféré Yeo, Patrick Martin, Nicolas Joly, Vincent Lequart. Conception de Liquides Ioniques Biosourcés, de nouveaux solvants verts pour des Applications Extractives et Réactionnelles (LIBIOS ; Liquides Ioniques BIOSourcés). Congrès National de la Recherche des IUT, Université de Haute-Alsace (UHA) Mulhouse - Colmar [Université de Haute-Alsace (UHA)], Mar 2024, Mulhouse, France. hal-04619721

HAL Id: hal-04619721

<https://hal.science/hal-04619721v1>

Submitted on 21 Jun 2024

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.

Conception de Liquides Ioniques Biosourcés, de nouveaux solvants verts pour des Applications Extractives et Réactionnelles (LIBIOS ; Liquides Ioniques BIOSourcés)

Doféré YEO¹

dofere.yeo@univ-artois.fr

Dr Vincent LEQUART

vincent.lequart@univ-artois.fr

Pr. Nicolas JOLY¹

nicolas.joly@univ-artois.fr

Pr. Patrick MARTIN¹

patrick.martin@univ-artois.fr

¹Unité Transformations & Agroressources, ULR 7519 Site Artois

(IUT de Béthune, Université d'Artois)

Thèmes - Chimie Organique – chimie biosourcée – Environnement

Résumé -

Ce sujet de thèse LIBIOS (Liquides Ioniques BIOSourcés) répond à la problématique de l'utilisation massive de solvants organiques d'origine pétrolière dont les toxicités (éco- et cyto-) sont actuellement avérées. Dans une approche REACH (Registration Evaluation Authorization Restriction of Chemicals), des liquides ioniques seront préparés à partir de la biomasse, matières premières renouvelables, et ceci en répondant aux principes de la chimie verte. Ces liquides ioniques éco-conçus, "solvants verts", seront utilisés pour : i) Extraire des composés bioactifs (polyphénols) à partir de biomasses végétales, ii) Étudier la solubilisation et donc la transformation de biopolymères en vue de préparer par exemple des agromatériaux innovants, iii) Faciliter l'extraction sélective de polymères lors du recyclage comme dans le cas des textiles usagés, Des études toxicologiques et ACV (Analyse de Cycle de Vie) font partie intégrante de ce projet de thèse en visant un recyclage optimum et pour avoir des procédés en continu.

Mots clés - solvants verts, liquides ioniques, biosourcé, extraction

Introduction

Les solvants organiques conventionnels (solvants organiques volatils et pétrosourcés) offrent la possibilité de bien contrôler, voire d'influencer les réactions chimiques. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines du quotidien (dégraissage, nettoyage, décapage, imprimerie, adhésifs, industries chimiques et pharmaceutiques). Cependant la plupart d'entre eux présentent des effets nocifs sur l'homme et son environnement. Face à cette problématique et en lien avec de nombreuses normes comme REACH (Registration Evaluation Authorization Restriction of Chemicals), en Europe ou Clean Air Act aux USA, de nouveaux solvants qualifiés de solvants verts, écologiques, biodégradables ou durables sont apparus. Ces derniers ont des propriétés analogues à celles des solvants organiques volatils mais avec des effets nocifs moindres pour la biosphère. Dans cette problématique, la conception de liquides ioniques biosourcés (LIBIOS) à partir de matières premières renouvelables, comme la biomasse végétale, s'inscrit dans cette proposition, notamment grâce à leurs propriétés physico-chimiques uniques et modifiables à souhait.

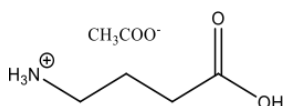


Figure 1 : Structure d'un liquide ionique biosourcé

Cette adaptabilité leur confère un grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications tels que la catalyse⁽¹⁻³⁾, l'énergie et l'électrochimie⁽⁴⁾, les procédés de séparations et d'extractions⁽⁵⁻⁷⁾, des applications biomédicales et pharmaceutiques⁽⁸⁾.

Objectifs & Méthodologie

L'objectif principal de cette thèse est de concevoir de nouveaux liquides ioniques biosourcés à partir de biomasses végétales non concurrentielles à l'alimentaire, afin de les utiliser comme solvants verts pour l'extraction de composés bioactifs et dans des réactions éco-responsables de synthèse organique. Le recyclage, la biodégradabilité, l'écotoxicité et la cytotoxicité de ces LIBIOS seront également étudiés pour pouvoir satisfaire au maximum de principes de la chimie verte (Figure 2).



Les 12 principes de la chimie verte (Paul T. Anastas et John C. Warner, Green Chemistry : Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998)

Figure 2 : Les 12 principes de la chimie verte

Le premier axe d'étude retenu consistera à concevoir des liquides ioniques à partir de molécules/entités issues de bioressources, puis de les caractériser pour déterminer leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques (viscosité, température de transition vitreuse, température de dégradation, ...).

Un liquide ionique comporte 2 entités, l'une anionique qui porte une charge négative et l'autre cationique qui porte une charge positive. Pour la synthèse des LIBIOS entièrement biosourcés, la partie anionique sera constituée d'acides (lactique, succinique, levulinique, glycolique, acétique etc) et la partie cationique de dérivés d'acides γ -aminobutyrique et 11-aminoundécanoïque (Figure 3). L'intérêt est de sélectionner les LIBIOS ayant les meilleures propriétés (faible viscosité, bonne stabilité thermique, ...) et d'optimiser leurs procédés d'obtention.

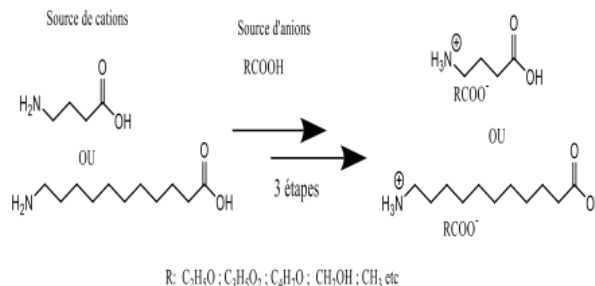


Figure 3 : Schéma générale de synthèse des LIBIOS

Le deuxième axe s'attachera à déterminer les champs d'applications. Le premier champ d'application consistera à extraire des composés bioactifs (tels que les composés phénoliques) à partir de la pelure d'oignon⁽⁹⁾ en utilisant d'une part les LIBIOS conçus et d'autre part des solvants pétrosourcés en comparaison. Ensuite sera comparée l'efficacité de l'extraction d'un point de vue rendement, sélectivité, temps d'extraction et difficultés de

recupérations des molécules cibles. Dans le deuxième champ d'applications, les LIBIOS seront utilisés comme alternatives aux solvants industriels pétrosourcés dans des réactions de synthèse organique, par comparaison à des solvants organiques usuels tels que le toluène ou des solvants chlorés. Le troisième axe d'étude consistera à appliquer ces éco-solvants à la solubilisation et la modification chimique, de polymères naturels tels que la cellulose, le xanthane, l'amidon ou encore la lignine. L'intérêt d'utiliser ces LIBIOS par la suite pour extraire ces biopolymères à partir de la biomasse végétale sera abordé. En parallèle des côtés applicatifs, la cytotoxicité et l'écotoxicité des meilleurs LIBIOS seront évaluées pour estimer leur impact sur l'environnement.

La majeure partie des travaux sera réalisée au sein de l'UTA, avec des collaborations notamment sur les aspectstoxicité en relation avec des collègues d'autres IUT du domaine biologie.

Méthode mise en place pour la préparation des liquides ioniques (LI)

La neutralisation acido-basique est une méthode de synthèse des LI réalisée en une seule étape « one pot », économique et sans formation de produit secondaire. Nous avons donc décidé de tester dans un premier temps cette méthode pour la préparation de nos LI. Dans cette étude, l'acide γ -aminobutyrique, l'acide 11-aminoundécanoïque, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique ont été testés dans des réactions équimolaires, à la fois en milieu aqueux à température ambiante (TA) et à 60°C ainsi que dans le méthanol pour la préparation des LI (Figure 4).

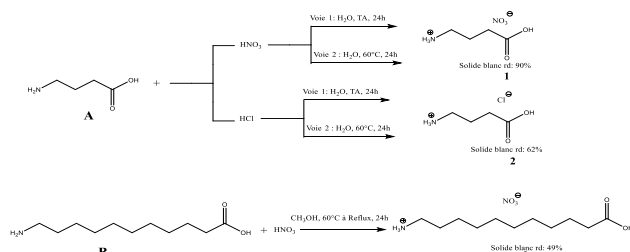


Figure 4 : Schéma de synthèse des LI par neutralisation acido-basique

L'analyse des spectres infrarouges (IR) effectués ne permet de confirmer la structure des composés 1, 2 et 3. Une analyse RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) sera nécessaire. Les températures de fusion mesurées pour ces composés dépassent 100°C avec respectivement 177°C pour 1, 197°C pour 2 et 192°C pour 3, excluant ainsi leur classification en tant que LI. Ce constat nous a amené à envisager une nouvelle méthode de synthèse en deux étapes : une estérification de la fonction acide carboxylique suivie d'une métathèse (réaction d'échange d'anions). Selon la revue de la littérature, l'estérification permet de réduire la capacité de formation de liaison hydrogène et par conséquent de diminuer la température de fusion⁽¹⁰⁾, caractéristique essentielle recherchée ici. Cette procédure est en cours de réalisation au laboratoire.

Conclusion

L'objectif de cette thèse est de concevoir, à partir de bioressources, de nouveaux solvants verts que sont les liquides ioniques (LIBIOS) ayant des efficacités proches voire supérieures à de celles des solvants organiques conventionnels pétrosourcés, en atténuant les effets néfastes sur l'homme et son l'environnement. Ces nouveaux solvants pourront être utilisés dans différents domaines d'applications tels que l'industrie des tensioactifs, de la cosmétique, de la pharmacie pour l'extraction de composés bioactifs, le prétraitement de la biomasse lignocellulosique, la biocatalyse, ...

Remerciements

Les auteurs souhaitent exprimer leur profonde gratitude à la Région Hauts-de-France et à l'Université d'Artois pour le financement de cette thèse, ainsi qu'à l'IUT de Béthune hébergeant l'Unité Transformation & Agrossources.

Références

- [1]. Guglielmero L, Mezzetta A, Pomelli CS, Chiappe C, Guazzelli L. Evaluation of the effect of the dicationic ionic liquid structure on the cycloaddition of CO₂ to epoxides. *J CO₂ Util.* 2019;34:437-445.
- [2]. Padvi SA, Dalal DS. Task-specific Ionic Liquids as a Green Catalysts and Solvents for Organic Synthesis. *Curr Chem.* 2020;7(1):105-119.
- [3]. Qiao Y, Ma W, Theyssen N, Chen C, Hou Z. Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. *Chem Rev.* 2017;117(10):6881-6928.
- [4]. Watanabe M, Thomas ML, Zhang S, Ueno K, Yasuda T, Dokko K. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *ChemRev.* 2017;117(10):7190-7239.
- [5]. Skoronski E, Fernandes M, Malaret FJ, Hallett JP. Use of phosphonium ionic liquids for highly efficient extraction of phenolic compounds from water. *Sep Purif Technol.* 2020;248:117069.
- [6]. Ventura SPM, e Silva FA, Quental MV, Mondal D, Freire MG, Coutinho JAP. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. *Chem Rev.* 2017;117(10):6984-7052.
- [7]. Wu D, Cai P, Zhao X, Kong Y, Pan Y. Recent progress of task-specific ionic liquids in chiral resolution and extraction of biological samples and metal ions. *J Sep Sci.* janv 2018;41(1):373-384.
- [8]. Agatemor C, Ibsen KN, Tanner EEL, Mitragotri S. Ionic liquids for addressing unmet needs in healthcare. *Bioeng Transl Med.* 2018; 3(1):7-25.
- [9]. Munir MT, Kheirkhah H, Baroutian S, Quek SY, Young BR. Subcritical water extraction of bioactive compounds from waste onion skin. *J Clean Prod.* 2018;183:487-494.
- [10]. Tao G hong, He L, Sun N, Kou Y. New generation ionic liquids: cations derived from amino acids. *Chem Commun.* 2005;(28):3562.