

## ADS DE CHIMIE

### THÈME : LES SOLVANTS VERTS

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

### DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les solvants biosourcés, Opportunités et limitations », p 91 à 94, l'Actualité Chimique n°427-428, mars-avril 2018.

Article n°2 : « Des solides poreux comme macroligands solides. Un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène », p 1 à 7, Techniques de l'ingénieur, 10 août 2016.

### ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

### TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les solvants verts » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

## Les solvants biosourcés

### Opportunités et limitations

**Résumé** Les solvants occupent une place importante dans notre société et sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment en chimie ou pour la formulation de produits d'hygiène et d'entretien, de peintures, d'actifs phytosanitaires, etc. Dans le cadre d'un développement plus durable de notre société, la synthèse de solvants biosourcés, principalement à partir de ressources non alimentaires, et leur utilisation en formulation améliorée font aujourd'hui l'objet de nombreux travaux. Cet article donne une vision critique des potentialités offertes par l'utilisation de ces solvants biosourcés en chimie, en abordant également les contraintes et les limitations associées.

**Mots-clés** Chimie durable, solvants biosourcés, industrie du futur, innovation, formulation, développement.

**Abstract** Bio-based solvents: opportunities and limitations

Solvents occupy an important place in our society and are used in many fields of our daily life, particularly in chemistry or for the formulation of personal care ingredients, detergents, crop protection agents, paints, etc. With the progressive transition of our society to a more sustainable development, the production of bio-based solvents, particularly from non-edible raw materials, and their utilization to obtain improved formulations, is the topic of numerous investigations. This article provides a critical view on the potentialities offered by these bio-based solvents in the field of chemistry and also covers the associated constraints and limitations.

**Keywords** Sustainable chemistry, bio-based solvents, industry of the future, innovation, formulation, development.

Les solvants occupent une place stratégique dans notre société [1]. Dans le domaine des procédés chimiques, ils permettent par exemple de faciliter le contact entre les réactifs, de modifier les performances d'une transformation chimique en stabilisant ou déstabilisant son état de transition, d'augmenter les transferts de matière, de mieux maîtriser les transferts de chaleur, de faciliter la purification des produits de réaction, etc. Les solvants se retrouvent aussi en tant que composant important dans la formulation des peintures, des colles, des vernis, des produits d'hygiène et d'entretien, des phytosanitaires, des parfums, des cosmétiques... Le marché annuel des solvants représente environ vingt millions de tonnes et génère un chiffre d'affaires de plus de dix milliards d'euros. Le quart de la production mondiale est réalisée en Europe [2].

La transition de notre société vers un mode de développement plus durable révolutionne le secteur industriel des solvants qui est aujourd'hui en pleine mutation. Si l'impact environnemental des solvants utilisés en chimie est généralement limité grâce à la mise en place de procédés de recyclage (l'exposition des travailleurs aux solvants restant toutefois toujours un problème dans certains cas), cela devient plus critique lorsqu'ils sont, *in fine*, destinés à être dispersés dans la nature (peinture, colle, cosmétique, détergence, parfumerie...). La mise en place de la législation REACH en Europe [3], ainsi que des évolutions dans la réglementation, ont permis, permettent et permettront une évolution du marché des solvants en privilégiant des produits plus vertueux. Les exemples les plus illustratifs en sont certainement le remplacement des solvants chlorés, de la N-méthyl-2-pyrrolidinone et du diméthylformamide par des solvants plus respectueux de l'environnement et de la santé. L'hexane, utilisé à grand échelle pour l'extraction des huiles végétales, soulève également de nombreux débats. L'évolution va aussi vers l'introduction de formulations plus concentrées, c'est-à-dire avec moins de solvants, ou de formulations plus complexes permettant d'utiliser l'eau comme solvant.

### Du solvant biosourcé au solvant durable

Limiter l'impact des solvants sur l'environnement et la santé est devenu une priorité pour notre société. Substituer un solvant utilisé industriellement depuis des années par un « solvant durable » n'est pas chose aisée, chaque solvant ayant ses propres propriétés de solvation, mais aussi ses propres caractéristiques physico-chimiques comme le point d'ébullition, le point éclair, etc. Parmi les solutions explorées, la production de solvants biosourcés est devenue un axe de recherche prioritaire et soutenu financièrement depuis de nombreuses années à l'échelle nationale, européenne et internationale. Les solvants biosourcés ont aussi fait l'objet de travaux en vue de l'élaboration d'une norme européenne (CEN/TS 16766:2015). Ils peuvent être produits plus ou moins directement à partir de ressources agricoles (huiles, sucres) ou de déchets de l'agriculture ou de l'industrie forestière, de manière à ne pas rentrer en compétition avec les productions alimentaires de biomasse. Le prix marché de ces solvants (généralement aux alentours de 1-3 €/kg) est bien entendu un critère important et doit être impérativement en phase avec les propriétés visées pour offrir un meilleur ratio coût/performance. Pour un bénéfice durable, deux principaux critères doivent être respectés pour pénétrer le marché, voire en créer de nouveaux [4] :

- Le solvant biosourcé doit impérativement faire progresser l'application visée, c'est-à-dire apporter un bénéfice systémique et indéniable. Il doit apporter une innovation scientifique et/ou une solution technique pour répondre à un réel besoin. C'est une condition importante qui doit lui permettre de se différencier des solvants d'origine fossile.

- Un solvant biosourcé n'est pas une assurance d'avoir un solvant durable. Il est donc nécessaire d'évaluer le cycle de vie du solvant considéré en le comparant à la solution fossile actuelle pour en mesurer le bénéfice. L'ensemble de la chaîne de valeur doit être prise en compte : filières d'approvisionnement

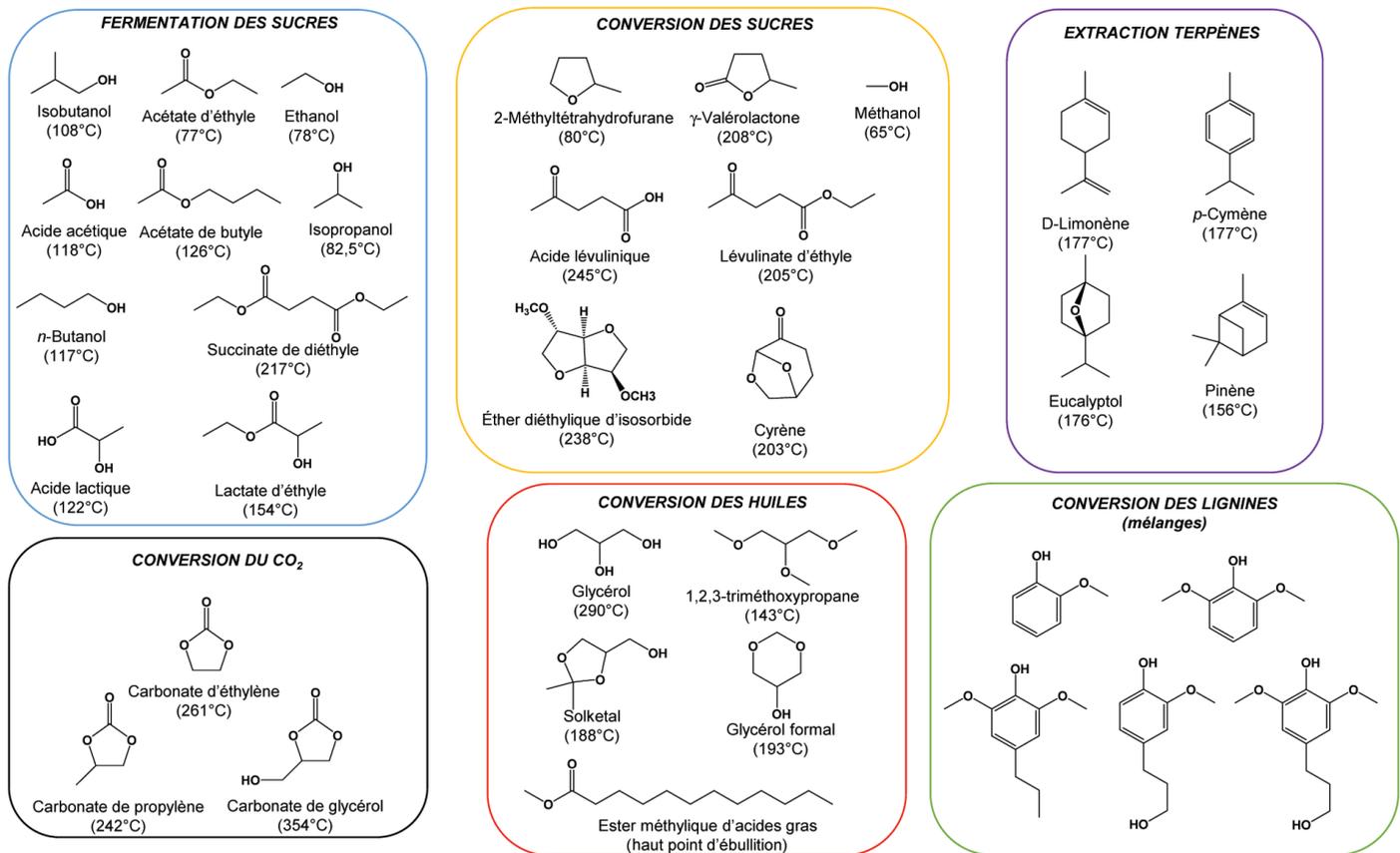


Figure 1 - Les principaux solvants biosourcés étudiés et leurs points d'ébullition.

des matières premières, processus de transformation ou d'extraction, recyclage en fin de vie, stockage, toxicité, biodégradabilité, stabilité chimique, etc.

Actuellement, un grand nombre de publications et de brevets traite des solvants biosourcés. Les principaux solvants qui y sont décrits sont donnés dans la figure 1 [2] ; ils peuvent être classés en six grandes catégories selon leur origine et leurs procédés de synthèse/d'extraction :

- **Catégorie 1** : les solvants issus de la fermentation des sucres. Cette approche permet d'obtenir des acides carboxyliques ou des alcools qui peuvent ensuite être estérifiés pour conduire à une large famille de solvants. À titre d'exemples, on peut citer l'éthanol, le butanol, le lactate d'éthyle, le succinate de diméthyle, l'acétate d'éthyle, qui sont actuellement produits à l'échelle industrielle.

- **Catégorie 2** : les solvants issus de la conversion catalytique ou thermochimique des sucres, parmi lesquels on retrouve le furfural, les esters d'acide lévulinique, la  $\gamma$ -valérolactone, le méthyl- et le diméthyltetrahydrofurane (MeTHF), le pentanediol, le diméthyl isosorbide (DMI), le lévoglucosénone (cyrène), etc. Certains d'entre eux sont déjà disponibles industriellement comme le MeTHF ou le DMI.

- **Catégorie 3** : les solvants issus de la conversion catalytique de la lignine. Ces procédés, aujourd'hui exploratoires, consistent à réaliser une hydrogénolyse catalytique de la lignine en milieu alcoolique conduisant à la formation d'alkylphénol. Dans ce cas, il ne s'agit pas de solvants purs mais de mélanges. À notre connaissance, ces solvants ne sont pas encore disponibles à l'échelle industrielle.

- **Catégorie 4** : le couplage du  $\text{CO}_2$  avec des alcools ou des oléfines qui conduit à une large gamme de carbonates cycliques, parmi lesquels on peut citer le méthyl- et le diéthylcarbonate ou bien encore le carbonate de glycérol régulièrement

mentionné dans la littérature. Bien que ces solvants soient aujourd'hui disponibles à grande échelle, leur synthèse industrielle ne se fait pas au départ du  $\text{CO}_2$  en raison des faibles rendements de réaction (thermodynamique très défavorable).

- **Catégorie 5** : les terpènes qui sont essentiellement extraits de la biomasse, comme par exemple le limonène (aussi appelé dipentène) ou le pinène (essence de térébenthine).

- **Catégorie 6** : les solvants dérivés de la chimie des huiles végétales, tels que le glycérol et ses dérivés (esters, éthers, acétals comme la gamme Augeo<sup>TM</sup> de Solvay), les esters gras comme les EMHV (esters méthyliques d'huile végétale), etc. Ils sont déjà utilisés au niveau industriel dans les peintures, les détergents, etc.

### Les freins au développement

Bien que le nombre d'articles et de brevets concernant la synthèse de solvants biosourcés augmente de manière exponentielle depuis une vingtaine d'années, l'émergence de solvants biosourcés sur le marché reste difficile, et ce pour au moins deux raisons principales.

Tout d'abord, depuis plusieurs décennies, la chimie a développé des technologies très performantes pour synthétiser une multitude de solvants à partir de ressources fossiles. La transposition directe de ces technologies à la biomasse n'est pas aisée et, dans de nombreux cas, il est difficile d'atteindre les spécifications industrielles en termes de sélectivité, rendement, productivité, etc [5]. La synthèse de solvants biosourcés à partir de sucres est un exemple typique, quelle que soit la voie privilégiée, chimique, fermentaire ou thermochimique. Dans la plupart des cas, des sélectivités et des rendements de l'ordre de 70-100 % sont obtenus, ce qui est en soit un bon résultat. Malheureusement, afin d'atteindre ces spécifications,

les réactions sont réalisées en milieux très dilués (concentration en sucre typiquement inférieure à 1-5 % en poids). Souvent associées à une désactivation des (bio)catalyseurs, il en résulte dans la plupart des cas une productivité trop faible pour un déploiement compétitif au niveau industriel. C'est d'ailleurs l'une des raisons expliquant pourquoi les coûts de production des molécules biosourcées, dont les solvants, sont généralement supérieurs à ceux des molécules d'origine fossile.

La deuxième raison provient indirectement de la législation européenne REACH qui impose l'enregistrement de toute substance produite ou importée à plus d'une tonne par an auprès de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA). Quelques 14 000 produits ont ainsi été enregistrés depuis 2006, et en 2018, pour la dernière échéance de REACH, ce sont plus de 25 000 substances, incluant les solvants, qui seront enregistrées. Si cette législation permet de mettre sur le marché des solvants toujours plus respectueux de l'environnement et de la santé, les coûts d'enregistrement sont souvent très élevés et les délais d'autorisation de mise sur le marché sont longs. Pour cette raison, de nombreuses stratégies visent à produire des solvants déjà existants sur le marché dans une logique de substitution des ressources fossiles par des ressources renouvelables, plutôt que de réellement concevoir de nouveaux solvants. La probabilité de succès est faible car les prix ciblés sont bas. Cela permettra certes d'abaisser l'empreinte CO<sub>2</sub> des solvants disponibles sur le marché mais cette stratégie n'a que peu d'effet sur l'impact du solvant, qui restera le même au final.

La mise sur le marché de solvants biosourcés se heurte donc à la fois à des problèmes scientifiques ou technologiques, mais également à des enjeux financiers importants.

### Focus sur les eutectiques

En 2004, une nouvelle catégorie de solvants biosourcés a été proposée et mérite un focus plus particulier dans cet article : il s'agit des solvants eutectiques profonds (« deep eutectic solvent », DES) [6]. Ils sont obtenus en mélangeant mécaniquement deux composés, généralement d'origine renouvelable, qui ont la particularité de s'associer, souvent par liaison hydrogène ou par interaction de type van der Waals, pour former un eutectique. Cet eutectique est liquide à des températures proches de l'ambiante. Le cas le plus illustratif est très certainement celui du mélange entre le chlorure de choline ( $T_{\text{fusion}} = 302\text{ °C}$ ) et l'urée ( $T_{\text{fusion}} = 133\text{ °C}$ ) (figure 2). Lorsque ces deux composés sont mélangés dans un ratio chlorure de choline/urée de 1/2, il se forme un eutectique dont le point de fusion est de 12 °C.

Il existe aujourd'hui une multitude de combinaisons possibles pour l'obtention de DES. Pour des raisons « écologiques », le choix se porte très souvent sur l'utilisation de sucres ou glycérol, qui, en mélange avec des acides carboxyliques naturels (acide malique, succinique, tartrique, etc.), forment une large librairie d'eutectiques ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Bien que très récemment décrits, ces DES sont l'objet de nombreuses études dans le domaine de la synthèse de matériaux, mais également en électrochimie, dans le domaine de la catalyse ou de la synthèse organique [6]. L'avantage de ces systèmes provient de leur synthèse qui consiste à simplement mélanger deux composés dans les bonnes proportions afin d'obtenir un liquide. Ces milieux sont généralement visqueux, mais leur viscosité décroît très rapidement en présence de faibles quantités d'eau. La communauté scientifique

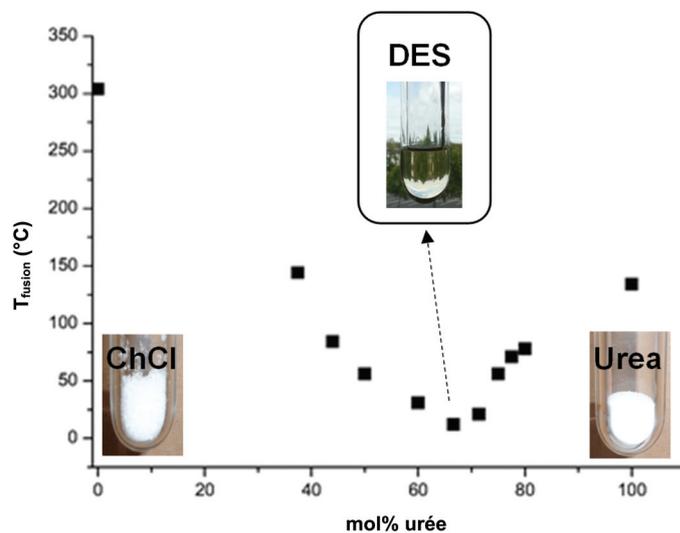


Figure 2 - Exemple d'un solvant eutectique profond (DES) à base de chlorure de choline et d'urée.

à aujourd'hui très peu de recul sur le potentiel offert par ces nouveaux solvants et l'utilisation des DES en chimie reste un nouveau champ de recherche à explorer.

### Patience et longueur de temps...

Remplacer un solvant actuel par un solvant biosourcé n'est possible que si ce dernier présente les propriétés physico-chimiques requises pour répondre au cahier des charges à un coût acceptable. Parmi les propriétés requises, comme le point éclair, la toxicité, il y a bien sûr en premier lieu la fonction applicative comme la solubilisation du/des soluté(s) par le solvant. L'approche semi-empirique de Hansen mise au point à partir de l'étude de la solubilisation des polymères dans les solvants permet de définir une sphère de solubilité en fonction de trois indices appelés paramètres de Hansen, représentant la capacité du solvant à établir des interactions à partir des forces de dispersion, des interactions entre dipôles et des liaisons hydrogène [7]. Différents logiciels sont accessibles pour avoir accès à ces indices (méthodes basées sur les contributions de groupes). Des approches basées sur la chimie quantique comme COSMO RS (« conductor-like screening method for real solvent ») sont aujourd'hui plus précises [8].

Les solvants sont généralement classés en fonction de leur polarité et polarisabilité ( $\pi^*$ ), de la mesure de leur basicité ou de leur capacité à accepter des liaisons hydrogène ( $\beta$ ), et de leur acidité ou de leur capacité à être donneur de liaisons hydrogène ( $\alpha$ ). Par exemple, les solvants protiques ont un coefficient  $\alpha$  supérieur à 0,5, alors qu'à l'inverse, le coefficient  $\alpha$  est inférieur à 0,5 pour les solvants aprotiques.

La figure 3 illustre la classification des solvants protiques et aprotiques usuels en fonction de leurs paramètres  $\pi^*$  et  $\beta$ , qu'ils soient pétrosourcés ou biosourcés [9]. Il apparaît très clairement des quatre graphes présentés que certaines zones ne sont pas couvertes par les solvants biosourcés, c'est-à-dire qu'il n'existe pas aujourd'hui de solutions pour remplacer certains solvants indésirables. Par exemple, dans le cas des solvants aprotiques, il manque encore des candidats pour remplacer les amines, l'hexaméthylphosphoramide, les solvants halogénés et certains solvants aromatiques. Il en est de même pour les solvants protiques pour lesquels des solvants alternatifs ne sont pas disponibles, par exemple pour remplacer des solvants tels que l'acide trifluoroacétique, les alcools halogénés et certains dérivés phénoliques.



# Solvants verts

par **Bruno ANDRIOLETTI**

Professeur des Universités  
Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS – UMR CNRS 5246)  
Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

1. <b>La problématique « solvants »</b> .....	CHV 4 000 - 2
2. <b>Solvants pour une chimie plus respectueuse de l'environnement</b> .....	— 3
2.1 L'eau : un solvant idéal ? .....	— 3
2.2 Les fluides supercritiques .....	— 4
2.3 Les liquides ioniques .....	— 4
2.4 Les <i>Deep Eutectic Solvents</i> (DES) .....	— 4
2.5 Les solvants perfluorés .....	— 4
2.6 Les solvants « commutables » ( <i>switchable solvents</i> ) .....	— 5
2.7 Les solvants biosourcés .....	— 5
2.8 Les solvants de « seconde vie » .....	— 6
3. <b>Conclusion</b> .....	— 6
4. <b>Glossaire</b> .....	— 7
<b>Pour en savoir plus</b> .....	Doc. CHV 4 000

L'omniprésence des solvants (organiques et aqueux) en chimie de spécialité génère une quantité de déchets considérable et requiert le développement de procédés d'extraction souvent coûteux et chronophages. De plus, la mise en place d'une réglementation de plus en plus contraignante conduit le monde industriel et académique à repenser la « problématique solvant ». Ainsi cette conjoncture offre à l'homme du métier une possibilité d'ouverture et d'évolution vers une chimie plus durable et plus respectueuse de l'environnement via la recherche de procédés ou de solvants alternatifs.

Si des approches sans solvants sont aujourd'hui réétudiées, la plupart du temps la substitution des solvants s'impose. À ces fins, des outils d'aide à la décision (méthode de Hansen-HSP, approches *in silico* type COSMO-RS) ont été développés, mais l'expertise de l'expérimentateur reste un passage obligé.

De très nombreuses alternatives sont aujourd'hui présentes sur le marché ou en cours de développement. Cependant, compte tenu du coût lié au changement d'un procédé, le choix de « LA » solution de remplacement s'avère souvent crucial et difficile. Néanmoins, cette notion de coût doit être analysée avec discernement, et notamment comparée aux coûts réels (et futurs) liés au retraitement et/ou à la destruction des solvants dans les procédés actuels.

Afin d'aider l'utilisateur dans ses choix, nous dressons ici un panorama des principales solutions de remplacement et discutons de la pertinence de chacune d'entre elles en termes environnementaux mais également économiques. Les avantages/inconvénients de chacune de ces approches seront discutés.

# 1. La problématique « solvants »

De nombreuses études s'accordent sur le fait que malgré des contraintes environnementales croissantes, le marché des solvants est en progression constante et devrait atteindre 31,63 milliards de dollars à l'horizon 2020, avec un taux de croissance de 3,3 % par an de 2014 à 2020 [1]. Ces chiffres correspondent à un volume de solvants qui atteindra 22,9 Mt en 2020 (contre 18,3 Mt en 2013). Ce marché est notamment porté par la forte demande de l'industrie des peintures et du revêtement, notamment dans les pays émergents.

Pourtant, l'utilisation massive de solvants contribue massivement au mauvais impact environnemental de la chimie de spécialité et de la chimie fine (tableau 1).

Afin de modérer cet impact, de nombreuses approches sont envisageables. À titre d'exemple, le développement de procédés en milieu concentré, voire sans solvant, est particulièrement séduisant. Ainsi, des stratégies de synthèse en phase gaz, en masse (état fondu) voire même à l'état solide (mécanochimie) sont aujourd'hui revisités.

Lorsque l'utilisation de solvants s'avère indispensable pour des raisons de processabilité (viscosité, agitation, extraction...) ou de sécurité (pour contrôler l'exothermie d'une réaction par exemple), il convient alors de travailler en milieu relativement concentré, mais également d'utiliser le solvant le plus éco-compatible.

Au cours des vingt dernières années, un nombre considérable d'études a été consacré au développement de « solvants verts ». Cette terminologie très générale a parfois été utilisée abusivement et a parfois même été galvaudée. Qu'est-on en droit d'attendre derrière le terme « solvant vert » ? Capello et al. furent parmi les premiers à définir le concept de solvant vert [2]. En effet, en 2007, ils rappellent qu'à travers le concept de solvant vert, l'utilisateur a

pour objectif de diminuer l'impact environnemental imputable à l'utilisation de solvants lors d'une transformation chimique. Sur cette base, de très nombreuses approches sont envisageables et seront discutées dans la suite de cet article [3].

Si la nécessité de remplacer les solvants présentant un profil « Hygiène, Sécurité, Environnement, HSE » défavorable est relativement récente, la prise de conscience est plus ancienne comme en atteste une longue série de réglementations qui ont été promulguées au cours des vingt-cinq dernières années. Ainsi, dès 1990, les États-Unis adoptaient un amendement au « Clear Air Act » qui limitait la teneur des polluants dans l'atmosphère sur l'ensemble du territoire américain. Neuf ans plus tard, l'Union européenne promulguait la directive européenne COV (1999/13/CE) suivie dès 2001 de la National Emission Ceiling (NEC) qui définit des plafonds d'émissions pour les  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  et composés organiques volatils (COV). Enfin, la réglementation la plus exigeante est sans aucun doute la réglementation REACH adoptée en juin 2007 qui requiert la justification de l'innocuité des produits commercialisés.

Le caractère contraignant de la réglementation REACH, ainsi qu'une prise de conscience dans un environnement de chimie « éco-responsable » et une demande sociétale croissante sont sans aucun doute les déclencheurs de très nombreuses approches de substitution récentes. Remarquablement, des rapprochements par branche ont permis la publication de « guides de solvants » destinés à aider à la substitution. À titre d'exemple, l'industrie pharmaceutique s'est structurée autour de cette thématique et l'idée de « guides de sélection des solvants » est apparue dès 2008 puis a été reprise par la suite par Pfizer, et Sanofi entre autres [4][5].

Malgré ces efforts, le remplacement des solvants les plus toxiques s'avère souvent extrêmement complexe. Un exemple représentatif concerne la famille des solvants polaires aprotiques utilisés à grande échelle dans de très nombreuses transformations. En effet, une majorité des solvants appartenant à cette famille sont toxiques. Ainsi, l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) est CMR 2B, la N-méthylpyrrolidone (NMP) est CMR 2, le diméthylformamide est un composé CMR 2B, le diméthylacétamide est R1B, quant au diméthylsulfoxyde (DMSO), s'il ne fait pas partie des composés CMR, sa faculté à vectoriser à travers la peau des produits chimiques et sa réactivité chimique limitent parfois son emploi (figure 1).

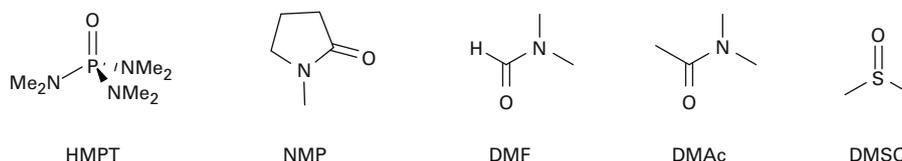
**Composé CMR :** l'acronyme CMR est issu de la réglementation sur la prévention des risques chimiques, et caractérise une substance chimique qui, à moyen ou long terme, peut induire des effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction.

Afin d'assister l'utilisateur dans sa démarche, des outils d'aide à la décision pouvant être particulièrement utiles ont été développés et apparaissent très complémentaires à l'approche « essai-erreur » souvent utilisée. Sans vouloir être exhaustif dans un domaine qui a déjà été largement documenté par ailleurs [CHV 4020], nous citerons en particulier la méthode HSP (Hansen Solubility Parameters) dite méthode de Hansen qui permet de caractériser une substance à

**Tableau 1 – Facteurs environnementaux moyens dans l'industrie chimique**

Secteur	Tonnage annuel	Facteur E(*)
Raffinerie	$10^6$ - $10^8$	~ 1
Chimie lourde	$10^4$ - $10^6$	< 1-5
Chimie fine	$10^2$ - $10^4$	5-50
Industrie pharmaceutique	$10$ - $10^3$	25-100

(\*)  $E = \sum_i M_{\text{déchet } i} / M_{\text{produit désiré}}$  avec  $M_{\text{déchet } i}$  la masse de déchet  $i$  produit et  $M_{\text{produit désiré}}$  la masse de produit.



**Figure 1 – Structure de solvants polaires aprotiques courants**

l'aide de 3 coordonnées ( $\delta_h$ ,  $\delta_d$ , et  $\delta_p$ ) et ainsi envisager une substitution par une espèce présentant des paramètres proches [6]. Plus complète et plus récente, l'approche COSMO-RS permet de prédire la solubilité d'un substrat dans un solvant en déterminant le potentiel chimique d'une espèce en solution [7].

## 2. Solvants pour une chimie plus respectueuse de l'environnement

### 2.1 L'eau : un solvant idéal ?

Dès 2005, R. A. Sheldon déclarait que « *The best solvent is no solvent* » et que si un solvant était indispensable, l'eau était particulièrement appropriée. Mais est-ce vraiment le cas ?

Les propriétés physico-chimiques de l'eau sont particulièrement attractives et ont déjà été largement exploitées [K1210]. En revanche, l'eau reste relativement peu utilisée comme milieu réactionnel pour la transformation de molécules organiques [8]. La raison principale a trait à la faible solubilité des molécules organiques dans l'eau (à l'exception notable de nombreuses molécules issues de la biomasse). Ainsi, pour la grande majorité des transformations chimiques, des additifs ou des conditions réactionnelles particulières doivent être mise en œuvre pour utiliser l'eau comme solvant.

Une des approches les plus simples à envisager est la réalisation de transformations en milieux biphasiques. Cependant, une telle stratégie se révèle immédiatement moins intéressante d'un point de vue environnemental puisque 1) souvent l'utilisation d'un co-solvant organique s'impose, 2) l'utilisation d'agents de transfert de phase ou de tensioactifs peut être nécessaire. Malgré ces handicaps, des résultats remarquables ont été obtenus, y compris au niveau industriel. À titre d'exemple, nous rappellerons le procédé Rhône Poulenc/Ruhrchemie qui permet l'hydroformylation du propène dans l'eau en utilisant une phosphine hydrosoluble, la TPPTS (tris (3-sulfophényl) phosphine) développée par E. Kuntz avec une très bonne sélectivité branché/linéaire de 94/6 en milieu biphasique [9][10]. Ce résultat remarquable a notamment ouvert la voie à d'autres transformations métallo-catalysées, comme des réactions de carbonylation [11][12] ou d'oxydation [13].

Plus récemment encore, B. Lipshutz a étendu cette approche en réalisant dans l'eau des couplages pallado-catalysés de type Negishi alors que les organozinciques sont réputés extrêmement sensibles à l'eau ! Ce tour de force a été rendu possible par l'utilisation de tensioactifs qui créent des micelles où se concentrent les espèces organiques [14]. Dans ce dernier exemple, la notion de confinement des espèces réactives dans la micelle apparaît comme clé. Cette notion d'effet positif dû au confinement des molécules organiques dans l'eau avait par ailleurs déjà été envisagée, même en l'absence de tensioactifs. En effet, dès 1980, R. Breslow avait observé une forte accélération de réactions de Diels-Alder dans l'eau et avait évoqué un effet « hydrophobe » qui a depuis été confirmé [15].

D'autres types d'additifs ont également été proposés pour réaliser des transformations de produits organiques dans l'eau. Il s'agit des hydrotropes.

Dans un cadre de chimie verte, des hydrotropes biosourcés ont été développés comme les amyl xylosides qui ont notamment été utilisés pour améliorer l'extraction de la pipérine naturelle. Il a, entre autres, été proposé que l'hydrotrope s'adsorbe probablement sur la paroi cellulosique et induit une désorganisation de la membranaire cellulaire favorisant, de fait, l'extraction de la pipérine (figure 2) [16].

L'eau est également un milieu réactionnel particulièrement adapté pour la réalisation de réactions biocatalysées. Dans un contexte de développement durable, la biocatalyse connaît aujourd'hui un regain d'intérêt très marqué puisque la transformation d'une molécule biosourcée dans l'eau par voie biocatalytique dans des conditions douces peut apparaître comme le prototype d'une transformation idéale. Dans ce domaine, des résultats remarquables ont été obtenus récemment. Ainsi, nous pourrions signaler par exemple la synthèse de l'acide succinique par voie fermentaire qui s'avère économiquement aussi compétitive que la synthèse de son analogue pétrosourcé par voie chimique classique (figure 3).

Enfin, les propriétés physico-chimiques de l'eau peuvent également être profondément modifiées en modulant la température et/ou la pression du milieu réactionnel. En effet, la température et la pression critiques de l'eau sont  $T_c = 374\text{ °C}$  et  $P_c = 218\text{ bar}$ , respectivement. Au-delà de ces valeurs, l'eau est donc en phase supercritique avec des propriétés bien différentes de celle de l'eau à température et pression normales [17]. Même en dessous du point critique (conditions subcritiques), les propriétés physico-chimiques de l'eau évoluent d'une manière conséquente. À titre d'exemple, il est estimé qu'à  $300\text{ °C}$ , la constante diélectrique de l'eau n'est plus que de 21 (contre 78 à température ambiante) [18]. Ainsi, à haute pression (et température) le côté polaire de l'eau diminue, et l'eau est ainsi capable de solubiliser des espèces peu polaires. Néanmoins, la nécessité d'utiliser des équipements adaptés à un coût énergétique important limite aujourd'hui l'utilisation de l'eau dans ces conditions exigeantes.

L'autre aspect qui freine encore aujourd'hui l'utilisation de l'eau comme solvant « universel » a trait à la raréfaction de la ressource (notamment en Asie à cause du développement industriel) et à la difficulté de traiter l'eau. En effet, avant d'être rejetée dans la nature, l'eau doit être « saine » et la purification de l'eau est

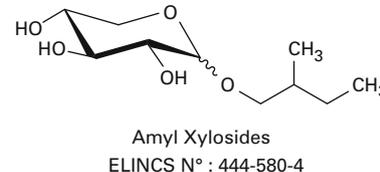


Figure 2 – Structure d'un hydrotrope

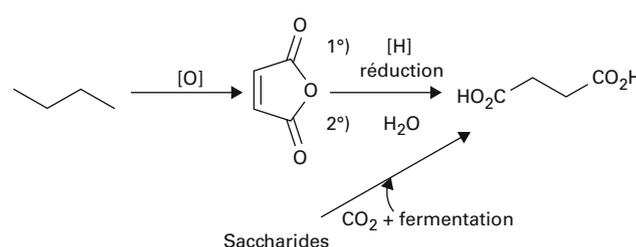


Figure 3 – Accès à l'acide succinique biosourcé vs pétrosourcé

**Composé hydrotrope :** un composé hydrotrope est un composé permettant la solubilisation d'une espèce lipophile dans l'eau. De structures proches de celles des tensioactifs (une tête polaire et une courte queue apolaire), les hydrotropes ne permettent pas en général une auto-agrégation spontanée.

d'autant plus onéreuse qu'elle est contaminée. Par ailleurs, l'incinération de l'eau polluée est difficilement envisageable sauf diluée à de faibles proportions dans des solvants organiques. Ainsi, si l'eau est utilisée comme solvant, il convient de développer en parallèle un système de recyclage qui permet de travailler en circuit fermé.

## 2.2 Les fluides supercritiques

En dehors de l'eau, tous les corps purs présentent une température et une pression critiques. À titre d'exemples, nous pouvons citer le dioxyde de carbone ( $T_c = 31,1\text{ °C}$  ;  $P_c = 73,8\text{ bar}$ ), le tétrafluoroéthane R134a ( $T_c = 101\text{ °C}$  ;  $P_c = 101,6\text{ bar}$ ), l'éthane ( $T_c = 32,2\text{ °C}$  ;  $P_c = 48,8\text{ bar}$ ) l'éthylène ( $T_c = 9,5\text{ °C}$  ;  $P_c = 50,8\text{ bar}$ ), et bien d'autres.

Compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques remarquables, les fluides supercritiques sont particulièrement attrayants et prometteurs. Néanmoins, leur utilisation reste encore limitée de par la nécessité d'avoir accès à un équipement adapté, et en raison du coût énergétique élevé qu'elle requiert. Une exception notable concerne le  $\text{scCO}_2$  [IN5]. Du fait de ses températures et pressions critiques basses et de sa non-dangerosité, l'utilisation de  $\text{scCO}_2$  a connu un développement rapide au cours de ces dernières années. Ainsi, nous pouvons par exemple citer l'utilisation de  $\text{scCO}_2$  comme solvant pour l'extraction de la caféine du café à l'échelle industrielle, pour l'extraction de principes actifs, pour la teinture de tissus (il faut 150 L d'eau pour teindre un t-shirt) et le développement de la séparation en phase supercritique (SFC) [CHV4015][19][J4950].

## 2.3 Les liquides ioniques

Par définition, les liquides ioniques sont des sels présentant un point de fusion inférieur à  $100\text{ °C}$ . Même si la découverte des premiers liquides ioniques remonte à plus d'un siècle [20], l'utilisation de liquides ioniques comme nouveau milieu réactionnel est bien plus récente. En effet, les premières contributions mentionnant l'utilisation de liquides ioniques comme solvants datent des années 1990 [21][22]. Les propriétés souvent mises en avant pour justifier l'utilisation des liquides ioniques comme solvant sont leur faible tension de vapeur, leur faible inflammabilité, leur stabilité thermique, le nombre gigantesque de combinaisons cations/anions et leur propension à dissoudre une très large quantité de substrats. Néanmoins, leur prix, leur toxicité éventuelle et la difficulté à les recycler (notamment lorsqu'une réaction produit des sels) constituent de sérieux handicaps.

Trois procédés industriels importants utilisent les liquides ioniques [AF6712]. Il s'agit du procédé Difasol<sup>TM</sup> [23] qui permet la dimérisation des butènes en octènes avec une bonne conversion (70 %) et une excellente sélectivité. Autre procédé en cours d'exploitation : la synthèse du 2,5-dihydrofurane à partir du monoépoxyde de butadiène qui est réalisé dans un iodure de phosphonium selon un procédé Eastman Chem Co [24]. Enfin, le procédé BASIL développé par BASF permet la synthèse de phosphites à partir de la dichlorophenylphosphine et d'un alcool en utilisant le 1-méthylimidazole comme base/liquide ionique [25].

Après avoir longtemps été présentés comme des solvants verts idéaux (cf. propriétés mentionnées ci-dessus), un regard plus critique vis-à-vis des liquides ioniques a permis de revenir à plus de modération. En effet, s'ils apparaissent sans aucun doute comme une alternative à considérer, deux aspects des liquides ioniques sont sujets à débat. D'une part, peut-on considérer comme vert un « solvant » dont la synthèse requiert un nombre important d'étapes de synthèse et de purification (et donc un mauvais facteur environnemental) ? À titre d'exemple, Zhang *et al.* ont démontré que la synthèse de  $[\text{bmim}]\text{BF}_4$  nécessitait plus de trente

étapes élémentaires tandis qu'une analyse du cycle de vie plaçait ce liquide ionique parmi les pires solvants [26] !

Une autre inquiétude concerne les sous-produits résultant de la synthèse ou de la dégradation des liquides ioniques. En effet, dès 2003, Rogers *et al.* ont montré que des impuretés potentiellement toxiques pouvaient être massivement présentes dans certains liquides ioniques et pouvaient ainsi compromettre leur utilisation dans certains domaines industriels (pharmacie par exemple) [27]. Nous avons par ailleurs démontré qu'à haute température, certains liquides ioniques pouvaient se dégrader et générer des espèces toxiques et/ou problématiques en vue de leur recyclage [28].

Un des autres aspects négatif des liquides ioniques concerne leur toxicité. Longtemps, cet aspect a été négligé. Ce n'est que récemment que des études poussées ont mis en évidence leur toxicité potentielle. À titre d'exemple, une étude de Romero *et al.* en 2008 révèle que ces nouveaux solvants peuvent s'avérer plus toxiques que des solvants conventionnels vis-à-vis des cellules, et que leur persistance dans l'environnement constituait également un point d'inquiétude [29]. D'autres études, essentiellement réalisées sur des imidazoliums ou des pyridiniums ont confirmé ces informations [30].

La prise en compte de ces inconvénients a permis de nouvelles avancées dans l'utilisation de sels comme milieu réactionnel alternatif. Ainsi, des liquides ioniques issus de molécules naturelles ont été proposés. Sans vouloir être exhaustif, nous pouvons par exemple citer les sels de cholinium qui ont été utilisés avec succès pour solubiliser la cellulose microcristalline [31]. Avantagusement, les alcoates de cholinium sont peu onéreux, non toxiques et souvent biodégradables [32].

D'autres sels ont récemment reçu beaucoup d'attention : il s'agit des *Deep Eutectic solvents* (DES).

## 2.4 Les Deep Eutectic Solvents (DES)

Par définition, un DES consiste en un mélange eutectique d'un acide de Lewis ou de Brønsted avec une base [33]. Ainsi, si les propriétés physiques des DES rappellent celles des liquides ioniques, leurs propriétés chimiques diffèrent assez fortement. Comme les liquides ioniques, le cation et l'anion d'un DES peuvent être « naturels » et dériver de métabolites primaires comme les acides aminés, les sucres ou encore la choline. Dans ces cas, nous parlerons de DES naturels, ou NADES. Du fait de leur accès facile, de leur faible coût et d'une toxicité limitée (qui dépend néanmoins fortement de la nature de la paire cation-anion), les NADES ont récemment été proposés comme « solvants du XXI<sup>e</sup> siècle » par certains auteurs [34]. La versatilité des NADES a récemment été éprouvée dans divers domaines de la chimie. Ainsi, il a été montré que les NADES pouvaient avantageusement être utilisés comme milieu réactionnel tant en chimie organique classique qu'en biocatalyse. À titre d'exemple, il a été montré que des acylations de Friedel et Crafts ou des réactions de Perkin pouvaient être conduites de manière efficace dans un NADES [35][36]. De même, il a été montré que des DES pouvaient être utilisés pour réaliser la transestérification biocatalysée (lipase CALB) d'acides organiques avec une efficacité prometteuse pour la synthèse de biodiesel [37].

## 2.5 Les solvants perfluorés

Dans les années 1990, l'utilisation de solvants perfluorés a été plébiscitée notamment après la publication de Horváth et Rábai en 1994 dans le journal *Science* qui démontrait, entre autres, l'intérêt des solvants perfluorés en chimie organométallique et en catalyse en général [38][CHV1530]. Par la suite de nombreuses contributions ont confirmé cette observation [39][40]. En effet, les solvants perfluorés sont inertes, thermiquement stables et sont non mis-

cibles avec l'eau (ils sont peu polaires) et parfois avec les solvants organiques [41]. De fait, leur utilisation permet en général un isolement aisé des produits de réaction par extraction liquide-liquide, et un recyclage du catalyseur [42][43].

Si les solvants perfluorés permettent le développement de procédés relativement verts (isolement des produits), une analyse complète du cycle de vie vient cependant ternir le tableau. En effet, les solvants perfluorés sont généralement préparés à partir de leurs analogues hydrocarbonés par fluoration électrochimique ou chimique ( $\text{CoF}_3$ ). Comme nous avons déjà mentionné qu'une large proportion de solvants organiques ne peuvent être considérés comme « verts », il en est ainsi de même pour les analogues perfluorés. Par ailleurs, l'étape de fluoration étant onéreuse, les solvants perfluorés sont généralement beaucoup plus chers que les solvants non fluorés correspondants.

## 2.6 Les solvants « commutables » (switchable solvents)

Sous l'impulsion du professeur Philip Jessop au Canada, l'utilisation de solvants « commutables » a récemment pris de l'importance [44][45][46]. On pourrait définir un solvant commutable comme étant un solvant dont on peut changer les propriétés par action d'un additif. À titre d'exemple, on peut envisager de transformer un solvant apolaire en solvant polaire ou un solvant hydrophobe en solvant hydrophile. Dans un concept de développement durable, il est généralement souhaitable que cet effet soit réversible afin de favoriser le procédé de traitement. Ainsi, l'utilisation d'un gaz revêt un intérêt particulier puisqu'il peut aisément être déplacé. Dans cet esprit, le  $\text{CO}_2$  est particulièrement intéressant. Peu cher, peu toxique et inerte, il a récemment été utilisé avec succès en combinaison avec l'eau ou un solvant organique pour en changer les propriétés. Les deux exemples de la figure 4 illustrent ces propriétés.

Dans le premier exemple (figure 4a), le bullage de  $\text{CO}_2$  dans le mélange hétérogène conduit à une augmentation de la polarité du solvant organique, et permet d'obtenir un mélange homogène avec l'eau. Dans le second exemple (figure 4b), un solvant apolaire est transformé (réversiblement) en solvant polaire par addition de  $\text{CO}_2$ . Cette stratégie est séduisante et permet ainsi de s'affranchir de systèmes complexes pour passer d'un milieu apolaire à un milieu polaire. Cette approche peut en particulier être mise en œuvre pour l'extraction de molécules naturelles comme l'ont montré Jessop *et al.* pour l'extraction de l'huile de soja à partir des graines [47].

## 2.7 Les solvants biosourcés

Les solvants obtenus à partir de molécules issues de la biomasse font actuellement l'objet d'intenses développements [CHV4020]. Une large gamme de structures et de polarités sont désormais accessibles commercialement. À titre d'exemple, de nombreux produits dérivés des oligosaccharides donnent accès à des solvants protiques ou non ; nous citerons par exemple les dérivés de l'acide lactique, la  $\gamma$ -valérolactone, les dérivés du glycérol, de l'isosorbide, ou directement les alcools (EtOH) (figure 5). D'autres solvants, notamment utilisés pour le nettoyage ou la formulation sont issus des huiles. De manière avantageuse, un grand nombre d'esters de lipides présentant une large gamme de points d'ébullition sont disponibles commercialement. Enfin, les terpènes constituent également une source de solvants apolaires, particulièrement prometteurs, notamment pour le remplacement des alcanes légers, encore utilisés à grande échelle, en particulier pour l'extraction de substances naturelles.

En termes d'impact environnemental, l'utilisation de solvants biosourcés présente un avantage environnemental évident puisque la plante consomme du dioxyde de carbone pour son développement. Néanmoins, une analyse du cycle de vie précise doit être établie pour s'en assurer car le développement de la

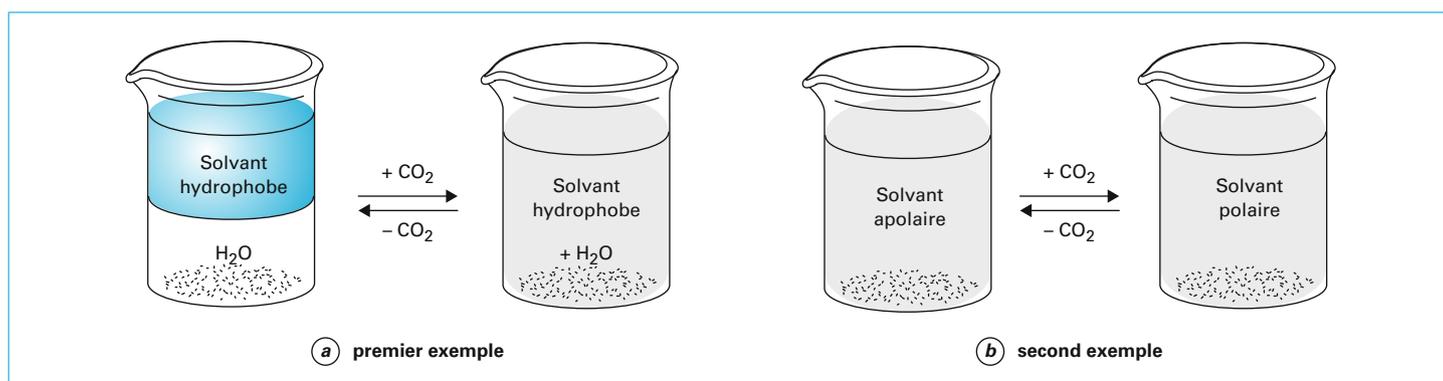


Figure 4 – Principe du solvant commutable

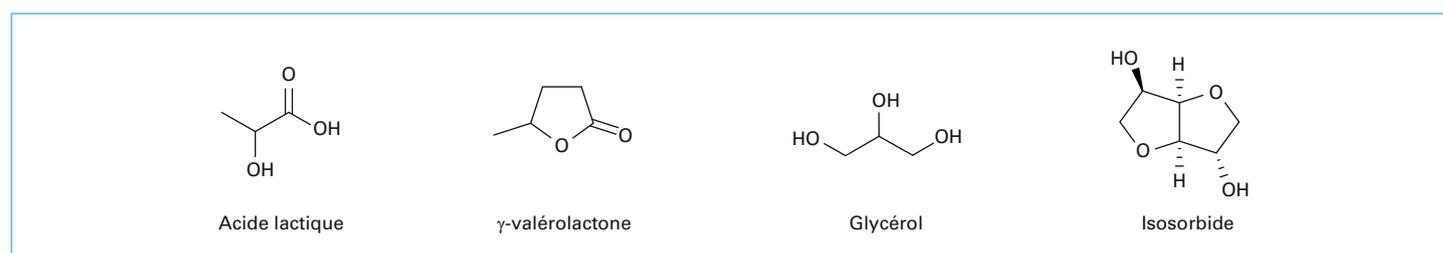


Figure 5 – Molécules plateformes biosourcées

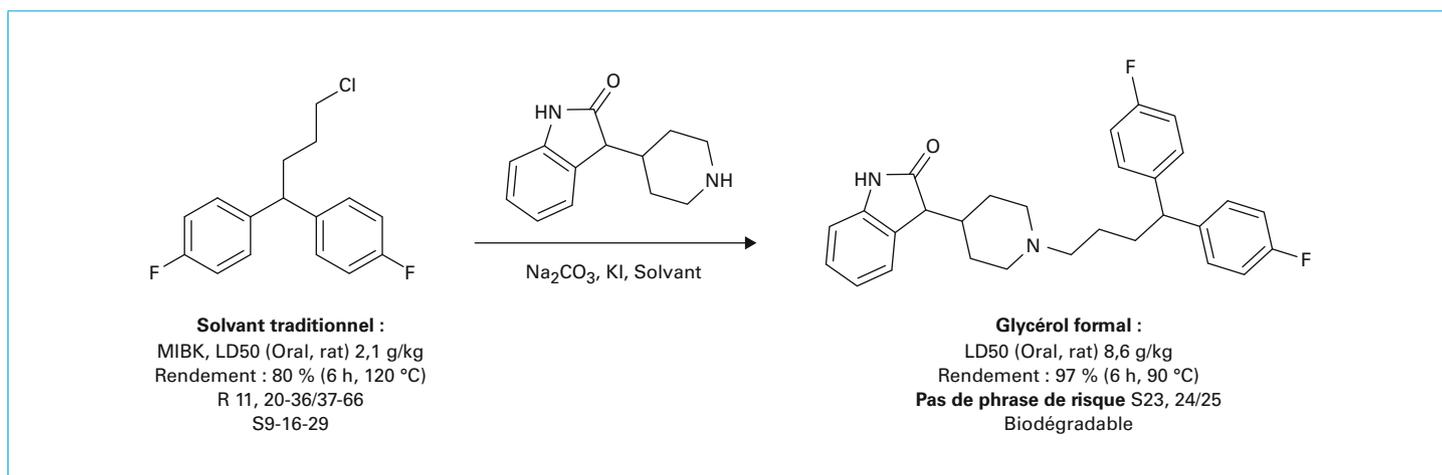


Figure 6 – Synthèse du pimozide

plante peut nécessiter l'utilisation d'engrais et de pesticides à grande échelle, et venir de l'autre côté de la planète... Par ailleurs, il est important de rappeler que « biosourcé » n'est pas synonyme de non toxique, ni biodégradable. À titre d'exemple, l'alcool hydrofurfurylique qui a été proposé comme une alternative prometteuse à l'utilisation de la NMP, du xylène ou du dichlorométhane est lui-même classé H351 (*suspected of causing cancer*) selon la nouvelle classification GSH.

Enfin, la contrainte de coût constitue toujours un frein important à la substitution. En effet, à l'exception de quelques rares cas, les solvants biosourcés sont souvent significativement plus chers que les solvants pétrosourcés à remplacer. Cependant, une étude complète du procédé peut conduire à des résultats inattendus. Un exemple représentatif concerne la synthèse du pimozide, un médicament antipsychotique prescrit pour le traitement de la schizophrénie ou de psychoses chroniques. Une étape clé de la synthèse du pimozide était initialement réalisée dans l'isobutylméthylcétone (MIBK). Le remplacement de la MIBK par le formaldéhyde de glycérol a non seulement permis l'utilisation d'un solvant moins toxique (figure 6) mais a corrélativement permis d'obtenir un meilleur rendement (97 % contre 80 % précédemment) en travaillant à plus basse température.

## 2.8 Les solvants de « seconde vie »

La contrainte du coût des solvants biosourcés mentionnée dans le paragraphe précédent a été contournée avantageusement en transformant un déchet en produit à plus haute valeur ajoutée. Ainsi, le glycérol produit massivement par l'industrie du biodiesel constitue une plateforme de choix pour le développement de solvants abordables. Ainsi, le glycérol formaldéhyde et l'Augeo™ SL 191 produits par Solvay constituent des alternatives prometteuses aux éthers de glycols dans les formulations pour revêtements.

D'autres solvants de « seconde vie », pas nécessairement biosourcés, mais présentant une empreinte environnementale favorable ont également vu le jour. Il s'agit en particulier des solvants Rhodiasolve®RPDE et Polarclean (figure 7). Ces solvants sont des mélanges d'esters d'acides glutarique, succinique et adipique ou d'un dérivé ester/amide à faible tension de vapeur proposés pour les formulations de résines pour acier laqué ou pour la formulation de produits phytosanitaires. De manière tout à fait intéressante, ils sont biodégradables, solubles dans l'eau, et sont issus de sous-produits de la chaîne polyamide.

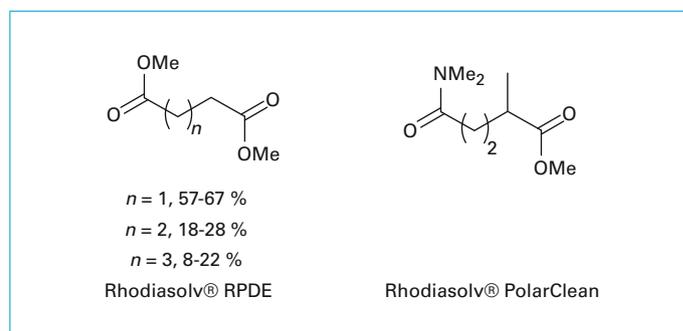


Figure 7 – Structures du Rhodiasolve®RPDE et Polarclean

## 3. Conclusion

Dans un contexte de chimie verte, le développement de milieux réactionnels à faible impact environnemental revêt un caractère essentiel. Au cours des quinze dernières années, des progrès considérables ont été réalisés, mais la route reste encore longue, les solutions proposées (quand elles existent) n'étant pas toujours viables économiquement. En particulier, le remplacement de plusieurs gammes de solvants reste problématique. Il s'agit des coupes d'aromatiques à haut point d'ébullition de type Solvesso™ ou Solvarex pour lesquelles il n'existe, pour l'heure, aucune alternative réaliste. En effet, ces coupes peu polaires largement utilisées en formulation (peintures, *coatings*...) n'ont pas d'équivalent dans la nature, et leur coût très bas impose l'utilisation d'une matière première très peu onéreuse. Leur remplacement nécessitera certainement un changement complet de paradigme, aucune structure alternative analogue n'étant pour le moment envisagée. Un autre domaine problématique a trait aux solvants polaires aprotiques. Une étude des sphères de Hansen révèle que peu de solutions de remplacement direct à la NMP, DMAc ou DMF sont envisageables. Si des solutions ponctuelles de remplacement pourront être trouvées, envisager de trouver un solvant « universel » capable de remplacer la NMP ou le DMF reste pour l'heure illusoire.

Après quelques balbutiements et quelques effets de mode (« *green washing* »), des progrès très significatifs ont été

accomplis, et plusieurs approches semblent très prometteuses (biosolvants, NADES, fluides supercritiques...). De plus, la communauté des chimistes bénéficie aujourd'hui d'outils d'aide à la décision qui permettront une évaluation rationnelle et factuelle de solutions de remplacement (analyse du cycle de vie – ACV ou LCA, analyse du coût du cycle de vie – ACCV ou LCC). Il ne fait aucun doute que la substitution des solvants n'en est qu'à ses débuts.

## 4. Glossaire

### **Analyse du cycle de vie (ACV) ; *Life Cycle Analysis (LCA)***

L'analyse du cycle de vie (ACV) est une méthode d'évaluation des impacts environnementaux globaux d'un produit ou d'une transformation (procédé). L'analyse du cycle de vie permet d'évaluer l'impact environnemental imputable à la production d'un pro-

duit tout au long de sa vie (matière première, transport, transformation, utilisation, fin de vie...).

### **Analyse du coût du cycle de vie (ACCV) ; *Life Cycle Cost (LCC)***

L'analyse du coût du cycle de vie d'un produit correspond au coût total d'un produit tout au long de sa vie, « du berceau à la tombe » (« *cradle to grave* »).

### **Composé CMR ; *carcinogenic, mutagenic or toxic to reproduction compound***

L'acronyme CMR est issu de la réglementation sur la prévention des risques chimiques et caractérise une substance chimique qui, à moyen ou long terme, peut induire des effets cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques.

### **Composé hydrotrope ; *hydrotropic agent***

Composé permettant la solubilisation d'une espèce lipophile dans l'eau. De structures proches de celles des tensioactifs (une tête polaire et une courte queue apolaire), les hydrotropes ne permettent pas en général une auto-agrégation spontanée.

# Classification Périodique

légende

masse atomique en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le  $^{12}\text{C}$

(2) état physique du corps pur simple à  $25^\circ\text{C}$  et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

↓ période

	1																	18				
I	1 1,0 <b>H</b> Hydrogène																	2 4,0 <b>He</b> Hélium				
II	3 6,9 <b>Li</b> Lithium	4 9,0 <b>Be</b> Béryllium															5 10,8 <b>B</b> Bore	6 12,0 <b>C</b> Carbone	7 14,0 <b>N</b> Azote	8 16,0 <b>O</b> Oxygène	9 19,0 <b>F</b> Fluor	10 20,2 <b>Ne</b> Néon
III	11 23,0 <b>Na</b> Sodium	12 24,3 <b>Mg</b> Magnésium											13 27,0 <b>Al</b> Aluminium	14 28,1 <b>Si</b> Silicium	15 31,0 <b>P</b> Phosphore	16 32,1 <b>S</b> Soufre	17 35,5 <b>Cl</b> Chlore	18 39,9 <b>Ar</b> Argon				
IV	19 39,1 <b>K</b> Potassium	20 40,1 <b>Ca</b> Calcium	21 45,0 <b>Sc</b> Scandium	22 47,9 <b>Ti</b> Titane	23 50,9 <b>V</b> Vanadium	24 52,0 <b>Cr</b> Chrome	25 54,9 <b>Mn</b> Manganèse	26 55,8 <b>Fe</b> Fer	27 58,9 <b>Co</b> Cobalt	28 58,7 <b>Ni</b> Nickel	29 63,5 <b>Cu</b> Cuivre	30 65,4 <b>Zn</b> Zinc	31 69,7 <b>Ga</b> Gallium	32 72,6 <b>Ge</b> Germanium	33 74,9 <b>As</b> Arsenic	34 79,0 <b>Se</b> Sélénium	35 79,9 <b>Br</b> Brome	36 83,8 <b>Kr</b> Krypton				
V	37 85,5 <b>Rb</b> Rubidium	38 87,6 <b>Sr</b> Strontium	39 88,9 <b>Y</b> Yttrium	40 91,2 <b>Zr</b> Zirconium	41 92,9 <b>Nb</b> Niobium	42 95,9 <b>Mo</b> Molybdène	43 99 <b>Tc</b> Technétium	44 101,1 <b>Ru</b> Ruthénium	45 102,9 <b>Rh</b> Rhodium	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium	47 107,9 <b>Ag</b> Argent	48 112,4 <b>Cd</b> Cadmium	49 114,8 <b>In</b> Indium	50 118,7 <b>Sn</b> Étain	51 121,8 <b>Sb</b> Antimoine	52 127,6 <b>Te</b> Tellure	53 126,9 <b>I</b> Iode	54 131,3 <b>Xe</b> Xénon				
VI	55 132,9 <b>Cs</b> Césium	56 137,3 <b>Ba</b> Baryum	57 138,9 <b>La</b> Lanthane	72 178,5 <b>Hf</b> Hafnium	73 180,9 <b>Ta</b> Tantale	74 183,9 <b>W</b> Tungstène	75 186,2 <b>Re</b> Rhénium	76 190,2 <b>Os</b> Osmium	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium	78 195,1 <b>Pt</b> Platine	79 197,0 <b>Au</b> Or	80 200,6 <b>Hg</b> Mercure	81 204,4 <b>Tl</b> Thallium	82 207,2 <b>Pb</b> Plomb	83 209,0 <b>Bi</b> Bismuth	84 210 <b>Po</b> Polonium	85 210 <b>At</b> Astaté	86 222 <b>Rn</b> Radon				
VII	87 223 <b>Fr</b> Francium	88 226 <b>Ra</b> Radium	89 227 <b>Ac</b> Actinium																			
				VI	58 140,1 <b>Ce</b> Cérium	59 140,9 <b>Pr</b> Praséodyme	60 144,2 <b>Nd</b> Néodyme	61 145 <b>Pm</b> Prométhium	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium	63 152,0 <b>Eu</b> Europium	64 157,3 <b>Gd</b> Gadolinium	65 158,9 <b>Tb</b> Terbium	66 162,5 <b>Dy</b> Dysprosium	67 164,9 <b>Ho</b> Holmium	68 167,3 <b>Er</b> Erbium	69 168,9 <b>Tm</b> Thulium	70 173,0 <b>Yb</b> Ytterbium	71 175,0 <b>Lu</b> Lutétium				
				VII	90 232,0 <b>Th</b> Thorium	91 231,0 <b>Pa</b> Protactinium	92 238,0 <b>U</b> Uranium	93 237,0 <b>Np</b> Neptunium	94 242 <b>Pu</b> Plutonium	95 243 <b>Am</b> Américium	96 247 <b>Cm</b> Curium	97 247 <b>Bk</b> Berkélium	98 251 <b>Cf</b> Californium	99 254 <b>Es</b> Einsteinium	100 253 <b>Fm</b> Fermium	101 256 <b>Md</b> Mendélévium	102 254 <b>No</b> Nobélium	103 257 <b>Lr</b> Lawrencium				

(H Bépa, chimie PC SI)