



# Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME LICENCE

Filière : Chimie

Option : Chimie Analytique

THEME

LA CHIMIE ANALYTIQUE  
VERTE

*Présenté par :*

- *Larous Liela*
- *Souilah Asma*
- *Tahraoui Hichem*

**Soutenu le : 09/06/2015**

**Devant le jury :**

- |                                       |                   |
|---------------------------------------|-------------------|
| - <b>Rapporteur : HAMMICHE DALILA</b> | Université de BBA |
| - <b>Président : AYECHÉ RIAD</b>      | Université de BBA |
| - <b>Examineur : HAMMA AMEL</b>       | Université de BBA |

*Année Universitaire 2014-2015*

**J**e dédie ce manuscrit à mes chers parents qui m'ont

**E**ncouragé à donner le meilleur de moi-même, et qui m'ont  
fourni

**L**es moyens d'être ce que je suis aujourd'hui.

**J**e dédie aussi à mes sœurs nosaiba et salsabile et aussi mon  
frère Salah, je leurs souhaite

**U**ne carrière pleine de succès. Que dieu les garde tous.

**A** tous les êtres chers à mon cœur.

*DEDICACES*

*Je dédie ce mémoire*

*A mon très cher PÈRE adoré*

*A ma chère MÈRE*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur  
encouragement*

*A mon chère mari Bassem*

*A mes frères*

*A mes sœurs*

*A mes amies et mes camarades*

*A tous les êtres chers à mon cœur.*

*Larous Liela*

## *Dédicaces*

*Que ce travail témoigne de mes respects :*

*A mes parents : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.*

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.*

*Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.*

*A maïs sœurs et à maïs frères.*

*A la famille TAHRAOUI et DRIAI.*

*Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.*

*A tous mes professeurs :*

*Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération. A tous mes amis et mes collègues :*

*Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.*

**TAHRAOUI HICHEM**

## **Remerciements**

*Tout d'abord, louange à « Allah » qui nous a donné le courage, qui nous à guidé sur le droit chemin tout au long de nos études et notre travail et qui nous à inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.*

*Ce travail a été revu, rectifié et approuvé par notre promotrice **Mme D. Hammiche**. Nous la remercions d'abord pour nous avoir fait confiance, pour nous avoir encadré et dirigé, ensuite pour ses conseils précieux, ces orientations judicieuses et ces directives efficaces. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude et respect.*

*Nos plus vifs remerciements, et notre reconnaissance toute particulière sont exprimés à l'égard de : **M. Ayache R.** Pour ses encouragements durant le travail, ainsi que pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury chargé d'examiner notre travail.*

*Notre vive reconnaissance s'adresse également à **Mme Hamma A.**, pour ses fructueux conseils et encouragements. Et de nous avoir fait l'honneur de faire partie du jury de soutenance.*

*En fin, nous remercions tous les enseignants, tous les collègues et toutes les personnes qui nous ont aidés directement ou indirectement.*

***Sincères remerciements.***

# *Table Des Matières*

## **Abréviation**

## **Introduction Générale 01**

## **Chapitre I : La Chimie Analytique**

<b>I.1. Rôle de la chimie analytique</b>	<b>04</b>
<b>I.2. A propos de la préparation des échantillons</b>	<b>07</b>
<b>I.3. Les solvants toxiques</b>	<b>08</b>
<b>I.5. Les couts de l'énergie de la chimie analytique</b>	<b>10</b>

## **Chapitre II : La Chimie Verte**

<b>II.1. Introduction à la chimie verte</b>	<b>12</b>
<b>II.2. Les douze principes de la chimie verte</b>	<b>12</b>
<b>II.2.1. La prévention de la pollution</b>	<b>13</b>
<b>II.2.2. L'économie d'atomes et d'étapes</b>	<b>14</b>
<b>II.2.3. Concevoir des synthèses moins dangereuses</b>	<b>15</b>
<b>II.2.4. Concevoir des produits chimiques moins toxiques</b>	<b>17</b>
<b>II.2.5. Réduire l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires de synthèse</b>	<b>17</b>
<b>II.2.6. Réduire la dépense énergétique et favoriser l'emploi d'énergies Renouvelables</b>	<b>19</b>
<b>II.2.7. Mettre à profit les matières premières renouvelables</b>	<b>19</b>
<b>II.2.8. Réduire le nombre de dérivés qui peuvent engendrer des déchets</b>	<b>20</b>
<b>II.2.9. Privilégier les procédés catalytiques aux procédés stœchiométriques</b>	<b>20</b>
<b>II.2.10. Concevoir des produits non persistants dans l'environnement</b>	<b>20</b>
<b>II.2.11. Mettre au point des méthodes d'analyses en temps réel de lutte contre la pollution</b>	<b>22</b>
<b>II.2.12. Minimiser le risque d'accidents en pratiquant une chimie à sécurité Maximale</b>	<b>22</b>

## **Chapitre III : La Chimie Analytique Verte**

<b>III.1. Introduction</b>	<b>24</b>
<b>III.2. Méthodologies vertes pour le traitement de l'échantillon</b>	<b>25</b>
<b>III.2.1. Techniques d'extraction avec réduction de solvants</b>	<b>26</b>
<b>III.2.2. Solvants alternatifs</b>	<b>27</b>
<b>III.2.3. Techniques d'extraction sans solvant</b>	<b>29</b>
<b>III.2.4. Traitement des échantillons par micro-ondes et ultrasons</b>	<b>31</b>
<b>Conclusion</b>	<b>34</b>
<b>Bibliographie</b>	

## *Abréviation*

<b>COV</b>	Composés Organiques Volatils
<b>POP</b>	Polluants Organique Persistants
<b>PAC</b>	Processus de la Chimie Analytique
<b>PAT</b>	Processus Technologie Analytique
<b>CAP</b>	Process Analytical Chemistry
<b>ELL</b>	Extraction Liquide-Liquide
<b>EPA</b>	Agence de la Protection de l'Environnement
<b>HPA</b>	Hétéropolyacide
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichloromethane
<b>ScCO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone supercritique
<b>CCl<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub></b>	Perchroethylene
<b>KWh an<sup>-1</sup></b>	Kilowattheure par année
<b>E-Facteur</b>	Facteur d'impact environnement
<b>HBC</b>	Hoechst Clanése
<b>EA</b>	Economie d'atomes
<b>FSC</b>	Fluide Super Critique
<b>CCl<sub>4</sub></b>	Tétrachlorométhane
<b>AIE</b>	Agence Internationale de l'énergie
<b>TPPS</b>	Tetrapropylénealkylbenzènesulfonate
<b>LAS</b>	Linearalkylbenzenesulfonate
<b>UCLA</b>	Université de Californie Los Angeles
<b>LPME</b>	Liquide Phase Micro Extraction
<b>SDME</b>	Single Drop Micro Extraction
<b>HE-LPME</b>	Hollow Fiber Liquide Phase Micro Extraction
<b>DLLME</b>	Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction
<b>°C</b>	Degré Celsius
<b>T<sub>c</sub></b>	Température critique
<b>P<sub>c</sub></b>	Pression critique
<b>Bars</b>	Unité de mesure de pression
<b>P1420</b>	Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques
<b>SPME</b>	Solid Phase Micro Extraction
<b>SBSE</b>	Stir-Bar Sorptive Extraction
<b>PDMS</b>	polydiméthylsiloxane



**GHz**

Gigahertz Unité de fréquence

**KHz**

kilohertz Unité de fréquence

## *Liste des figures*

<b>Figure (I.1):</b> <i>Un schéma général du système analytique.</i>	<b>P : 06</b>
<b>Figure (II.1) :</b> <i>Synthèse de l'oxyde d'éthylène.</i>	<b>P : 13</b>
<b>Figure (II.2) :</b> <i>Synthèse de l'ibuprofène.</i>	<b>P : 15</b>
<b>Figure (II.3) :</b> <i>Exemples de réactions «vertes»:(a)Réarrangement de Cope, (b) réaction à multi composants.</i>	<b>P : 16</b>
<b>Figure (II.4) :</b> <i>Réaction de couplage C-H.</i>	<b>P : 16</b>
<b>Figure (II.5) :</b> <i>La barrière énergétique lors du déroulement d'une réaction.</i>	<b>P : 21</b>
<b>Figure (II.6) :</b> <i>Réduction de la bio persistance.</i>	<b>P : 22</b>
<b>Figure (III.1) :</b> <i>Représentation schématique de la micro-extraction sur goutte (SDME) et de la micro-extraction sur fibre (HF-LPME).</i>	<b>P : 27</b>
<b>Figure (III.2) :</b> <i>Représentation schématique de la micro-extraction en phase solide par fibre (SPME) par immersion ou espace de tête.</i>	<b>P : 30</b>
<b>Figure (III.3) :</b> <i>Représentation schématique de la micro-extraction en phase solide par barreau (SBSE) par immersion ou espace de tête.</i>	<b>P : 30</b>

## *Introduction Générale*

Nous pouvons comprendre que la pollution de l'environnement est le sujet de préoccupation pour tous ceux qui vivent et travaillent sur cette planète, mais quelle est la valeur de la chimie verte ajouté à l'importance essentielle de la chimie analytique?

La chimie verte ou « Green Chemistry » fournit un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. Cette chimie bénéfique pour l'environnement a pour but de «*concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses* ». Elle s'applique aussi bien à la préparation de nouveaux produits ou procédés plus écologiques qu'à la recherche de solutions alternatives ou encore à l'amélioration d'approches déjà existantes. Ce concept récent a été rendu populaire auprès de la communauté scientifique par les chimistes américains Paul Anastas, directeur du Green Chemistry Institut de Washington DC, et John Warner, grâce à la publication en 1998 des 12 principes de la chimie verte lesquels préconisent la réduction, le recyclage ou l'élimination de substances dangereuse et nocives pour l'homme et l'environnement .

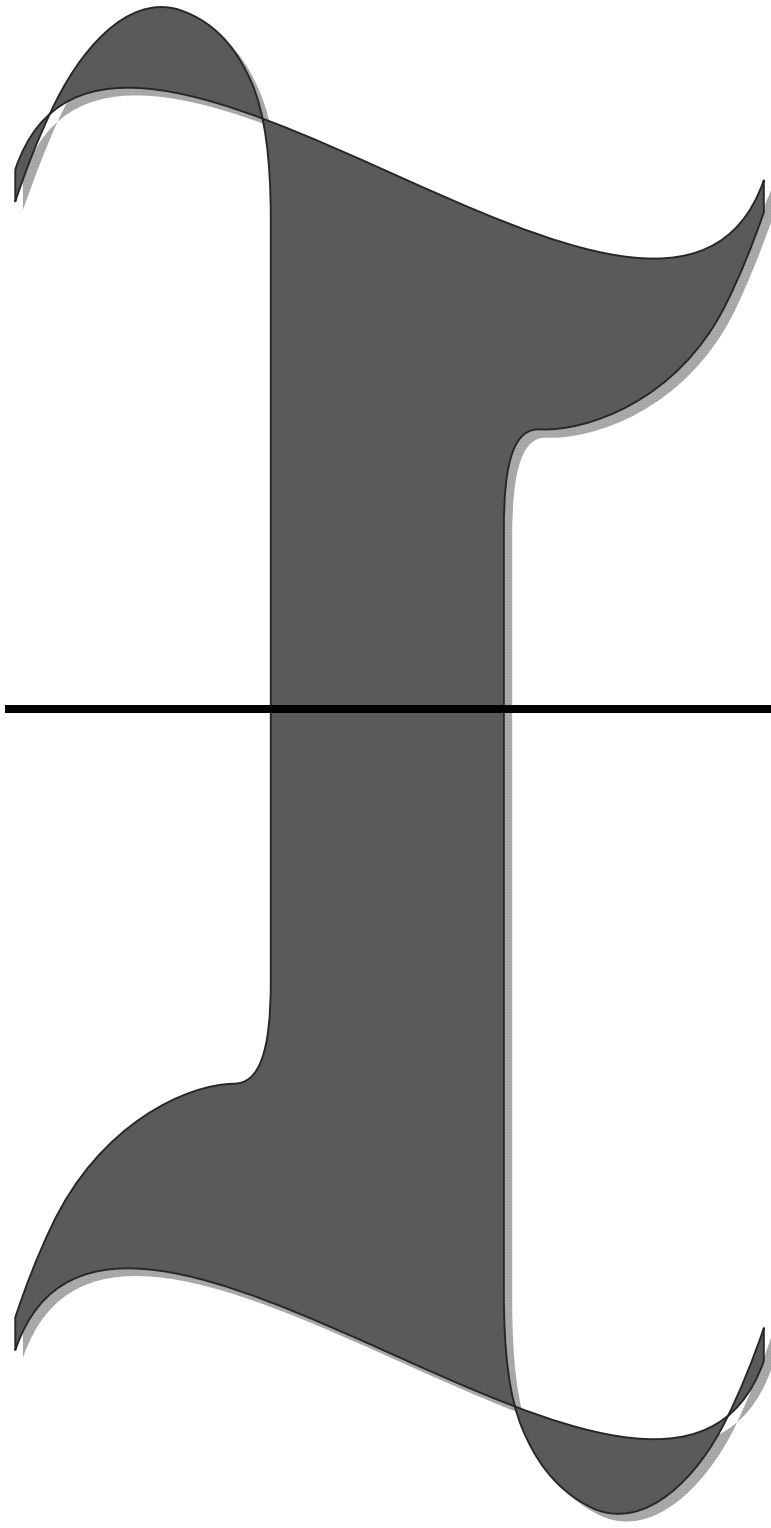
La Chimie analytique est l'une des branches de la chimie le quel des efforts importants sont faits pour suivre les règles de la chimie verte. Ces efforts se concentrer sur le développement et la validation des nouvelles méthodes analytiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation et les rejets des substances dangereuses dans toutes les étapes du processus d'analyse. Cet objectif peut être atteint soit en développant des nouvelles méthodes d'analyse dans son ensemble, ou en adaptant bien méthodes analytiques établies qui ne sont pas respectueux de l'environnement et de les rendre plus verte. Ce mouvement dans la chimie analytique, où la sécurité de l'opérateur et de la conscience de l'environnement sont considéré comme aussi importante que la performance analytique est maintenant connue comme «chimie analytique verte». Différentes approches peuvent être suivies afin de "faire" Chimie analytique verte et ils peuvent être regroupés dans les trois thèmes principaux: l'utilisation de produits chimiques (y compris les solvants); la production des déchets; et la consommation d'énergie.

Chimie analytique verte en revue les principales stratégies pour faire des méthodes analytiques plus vertes, tous destinés à éviter ou à réduire les effets secondaires indésirables de l'environnement de l'analyse chimique, tout en préservant la précision, la sensibilité, la sélectivité et la précision de la détermination analytique.

Dans le présent mémoire, Nous sommes intéressés dans l'examen et la clarification de la chimie verte et derrière tous les efforts qui contribuent à un développement plus durable de la chimie analytique. Des exemples sont donnés à des stratégies «verdissement».

Notre travail se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre a été consacré au rôle de la chimie analytique et son impact sur l'environnement.
- Le second chapitre est consacré à la chimie verte avec explication des douze principes de la chimie verte.
- Dans le dernier chapitre, nous parlons de la chimie analytique verte et la façon d'appliquer les principes de la chimie verte dans le traitement des échantillons
- Nous clôturerons ce travail par une conclusion générale.



*Chapitre*

**I**

*La  
Chimie  
Analytique*

### I.1. Rôle de la chimie analytique :

Le rôle principal de la chimie analytique est de la servir comme un outil de contrôle ou un ensemble d'outils. Ce rôle prend en charge le développement du génie chimique et de la technologie pour la production des produits chimiques. En tant qu'outil, les Procédures analytiques fournissent des informations sur les substances chimiques, leur présence dans les organismes et l'environnement. L'analyse du comportement de produits chimiques et de leurs interactions avec l'environnement ne serait pas possible sans l'analyse chimique des composants et des produits de dégradation.

Cela conduit au deuxième rôle important de la chimie analytique, en fournissant une source d'information sur l'environnement hydrosphère, l'atmosphère ou la terre. La Chimie analytique est utilisée pour évaluer la qualité de notre nourriture, l'eau potable, l'air, le sol et les océans.

Le troisième rôle important est lié à la production de matériaux et de marchandises. Dans le contrôle du processus et la qualité de la production. La Chimie analytique est un outil d'information pour équilibrer les pressions économiques et environnementales. Il fournit en formation sur la durabilité de notre monde en vertu de ces pressions [1].

L'élaboration de normes et de spécifications utilisées dans l'industrie et l'agriculture est fortement basée sur les éléments de preuve obtenus grâce à la chimie analytique et surveillés par des méthodes d'évaluation chimique. La Chimie analytique est la seule façon de déterminer le respect de l'environnement de produits, de procédés et de nouvelles méthodes.

En collaboration avec les producteurs et utilisateurs, la chimie analytique a acquis une influence considérable sur les décisions sociopolitiques ainsi. Attentive et minutieuse l'analyse chimique favorise l'utilisation des nouvelles technologies et solutions logistiques, non seulement pour les produits chimiques. Mais pour tous les autres produits aussi bien. La chimie analytique fournit les données nécessaires à la prise de décisions sur la santé humaine et l'environnement. Les résultats de l'analyse chimique sont la meilleure preuve de la nécessité d'établir de nouvelles lois et ordonnances administratives. Le développement continu des méthodes d'analyse a fourni la capacité de mesurer de très faibles quantités de substances, qui a servi de base pour définir les restrictions et adopter des lois, notamment les règlements sur les émissions de composés organiques volatils (COV): Convention de Vienne (1985); Montréal protocole (1987: Réf. 2) ; USA Clean Air Act (1990). Et l'interdiction des polluants organiques persistants (POP): la Convention de Stockholm (2001) [1].

L'Obtention rapide des résultats précis et exacts seront toujours l'activité principale d'un chimiste analytique. Et pour cela, des systèmes fiables s'imposent. Tous les systèmes d'analyse

chimique pour le contrôle ou l'analyse des processus à l'aide d'un instrument ou un capteur se divisent en deux grandes catégories : les prétraitements étapes (y compris la digestion, l'extraction, de séchage et concentration) ainsi que l'étape de séparation et la génération de la catégorie d'analyse du signal.

L'analyse commence avec le traitement de l'échantillon et de sa préparation pour avantage de séparation en composants. Les composants doivent être détectés de manière permettant leur quantification individuelle, une description de leurs caractéristiques et la génération de données potentiellement uniques pour l'identification d'une substance.

Les décisions doivent être prises à divers endroits le long du chemin :

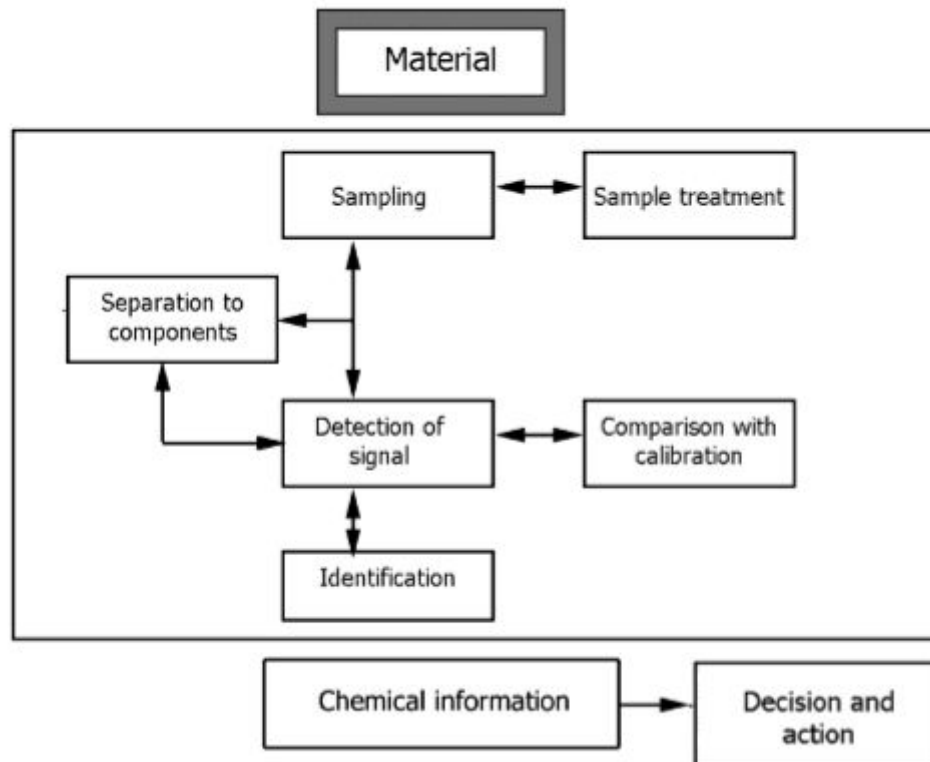
- Est le traitement de l'échantillon ou de la conversion nécessaire ?
- Est la séparation en composants nécessaires ?
- Calibrage nécessaire ?

Le signal obtenu doit être identifié (correctement assignés à l'analyse dans l'étude), et enfin les renseignements obtenus doivent être interprétés d'objectivité afin de prendre une décision et de prendre des mesures correctives si nécessaire. Le schéma connexe est présenté à la Figure 1. [1]

La Chimie analytique est une relation privilégiée avec l'industrie chimique. Le Processus de la chimie analytique (PAC) ou processus technologie analytique (PAT) a une histoire de plus de 70 ans, pendant la majeure partie de cette histoire, il a été utilisé principalement pour déterminer la composition des produits du processus. Le terme « process analytical technology » (PAT) est un terme plus approprié que "« process analytical chemistry » (CAP) pour décrire le champ de l'analyse de processus. Comme les technologies de mesure sont en expansion afin d'inclure de nombreux outils de caractérisation physique. Le travail PAT début consistait à prélever des échantillons de divers flux de processus et de transporter les animaux pour les tests dans un laboratoire central d'analyse. Souvent les résultats de ces analyses n'ont pas donné toutes les infos sur le processus, comme les propriétés de l'échantillon ont été souvent altérées par l'expédition et le conditionnement.

Finalement, on se rend compte que les mesures en temps réel entraînent presque toujours plus précieuses données sur un processus. Les premières mesures en temps réel dans un environnement de production (autres que les mesures physiques de température, de pH et de débit) sont souvent faites avec des instruments de laboratoire. De nombreux procédés industriels ont bénéficié de l'application de ces technologies en laboratoire dans le secteur manufacturier. La technologie progresse rapidement en chimie analytique, aussi bien, et le champ est redéfini par la miniaturisation, échantillonnage de systèmes, les besoins haut débit et sophistication accrue dans les données de modélisation et de traitement. Il est plus courant d'utiliser des instruments qui permet un processus à étudier et placer des paramètres critiques du procédé à établir sur le site, et quand il

faut. Une fois que ces paramètres sont identifiés et surveillés. Les modèles de processus peuvent être développés pour améliorer considérablement les processus de contrôle. [1].



**Figure 1 : Un schéma général du système analytique.**

Les exigences pour les instruments analytiques en temps réel, portables et très sensibles qui permet de détecter et de quantifier les risques biologiques ou chimiques sont créées des nouveaux défis pour les avancées technologiques dans le domaine. La recherche se concentre sur l'amélioration des mesures en temps réel pour les phénomènes chimiques et biologiques. Il s'agit d'un élargissement de la gamme de techniques dont la spectroscopie vibrationnelle et diffusion, chromatographie, spectrométrie de masse. Acoustique, imagerie chimique, fluorescence induite par la lumière et diffusion de la lumière. Science de la mesure continue de miser sur les progrès de la technologie que l'on trouve au sein des industries de l'informatique et de la communication, ainsi que la recherche relative aux capteurs menées dans les laboratoires universitaires et de recherche. L'avenir de PAT sera significativement influencé par les développements de la micro-instrumentation et systèmes micro-analytique polyvalents fournira la modularité et la flexibilité nécessaires pour améliorer les opérations de contrôle de laboratoire et de processus.

La plupart de ces méthodes d'analyse est impliquée dans le contrôle de la qualité des systèmes aussi bien. Outre les étapes déjà décrites. il doit toujours y avoir une définition du problème. Une méthode de prélèvement des échantillons représentatifs, spécification du niveau



requis de précision et d'incertitude acceptable (peut-être de la législation en vigueur), une méthode de traitement de données et de la communication des résultats. L'objectif principal est pour assurer que les hauteurs spécifiées de la qualité du produit sont atteints, cependant, le concept a des implications «vertes» définitives, car il est utilisé simultanément pour mesurer l'impureté niveaux, les déchets, la toxicité, etc.

La législation actuelle traite aussi bien la qualité des produits et les implications vertes. Il est clair que les appareils d'analyse et les capteurs qui sont en cours d'élaboration sera applicables aux situations plus complexes et potentiellement difficiles, par exemple en ligne ou périodiques, suivi de divers procédés industriels ou dans le domaine comme une diagnostique, de la pollution qui coïncident avec les principes de la chimie verte. Le nouveau défi vert est de répondre aux besoins d'information des chimistes, l'industrie et la société, tout en réduisant l'impact humain et environnemental des analyses. La nature de l'analyser, les matrices et les méthodes de génération d'un signal analytique est considérable influent sur la probabilité de création d'une méthode analytique verte. Et certains procédés analytiques ont un avantage de verdure.

Plusieurs méthodes analytiques nécessitent des produits chimiques dangereux dans le cadre de la préservation de l'échantillon et de préparation, de contrôle de la qualité. Étalonnage de l'équipement et de nettoyage - créant des déchets et en plus grande quantité et avec une toxicité plus grande que celle de l'échantillon analysé. Pour toutes ces raisons, une approche verte devient de plus en plus importante en chimie analytique [1].

## **I.2. A propos de la préparation des échantillons :**

Des rapides progrès technologiques ont conduit à la conception des instruments analytiques hautement sensibles. Malheureusement Toutefois, la plupart d'entre eux est incapable de manipuler directement les échantillons avec une composition de la matrice complexe. Néanmoins, l'analyse chimique moderne exige la détermination de certains composés de cible à des niveaux de trace. Pour satisfaire ces demandes, une étape de préparation d'échantillon est effectuée. D'une part, la matrice de l'échantillon est convertie en celui qui est facilement manipulé par les appareils analytiques ; d'autre part, les analytes sont concentrés afin d'améliorer la sensibilité de la méthode. De nos jours, des déterminations de la plupart des composés organiques de trace impliquent des techniques chromatographiques. Puisque des colonnes chromatographiques sont sensibles aux impuretés souvent présentes dans la matrice, cela doit être converti en une composition simple. Les Techniques de préparation des échantillons plus avant par chromatographie en phase impliquent l'extraction des analités. L'Extraction liquide-liquide (ELL) est l'une des plus anciennes de ces techniques, mais c'est fastidieux, laborieux, difficile à automatiser et exige de grandes quantités de

solvants organiques. Les solvants organiques sont toxiques et volatils; ils sont aussi chers parce qu'ils sont tenus d'être d'une grande pureté. Malgré ces inconvénients et l'existence de méthodes de préparation d'autre échantillon, plus respectueux, l'extraction liquide-liquide est encore utilisée dans la pratique analytique. Par exemple, la méthode de détermination des HAP dans l'eau potable recommandée par l'EPA (méthode 550) implique l'extraction liquide-liquide avec 180 ml de chlorure de méthylène. Une autre méthode d'extraction liquide-liquide recommandée par l'EPA (méthode 506) pour la détermination des esters de phtalate et l'acide adipique nécessite 180 ml de chlorure de méthylène et 40 ml d'hexane. Lorsque ces méthodes sont routinières, des centaines de ces extractions peuvent être effectués tous les jours, ce qui compromet gravement l'environnement. Ironie du sort, la chimie analytique sert d'outil pour évaluer l'état de l'environnement, mais dans le même temps il peut polluer cet environnement même, principalement avec des solvants organiques. Un aspect très important du problème est l'emplacement de l'instrument d'analyse vis-à-vis de l'échantillon. Quatre modes peuvent être distingués [2] :

- Hors ligne – l'échantillon est recueilli et transporté au laboratoire pour analyse.
- En ligne – l'échantillon collecte manuellement et l'analyse sur le site d'échantillonnage. Le dispositif analytique est généralement portable et se fait périodiquement au milieu à analyser.
- En ligne – le dispositif analytique se trouve sur le site d'échantillonnage. Périodiquement, les échantillons sont prélevés automatiquement et analysée par l'appareil.
- En ligne – le capteur analytique est placé dans le milieu étudié

Le mode hors-ligne est la moins avantageuse, car transport et stockage eux-mêmes ont besoin d'apports de matières et d'énergie. En outre, cette approche implique généralement une étape de préparation d'échantillon, alors que les autres modes n'ont souvent pas besoin pour cette étape.

Les techniques analytiques sont indirectes, ils nécessitent une étape de préparation d'échantillon. Mais en même temps, il y a un besoin urgent de réduire l'impact négatif sur l'environnement causé par les analystes au cours de la préparation de l'échantillon.

### I.3. Les solvants toxiques :

Les Solvants sont utilisés dans les procédés chimiques pour aider au transfert de masse et de chaleur et de faciliter les séparations et purifications. Ils sont aussi un élément important et souvent la composante primaire en agents nettoyants, adhésifs et revêtements (peintures, vernis et teintures). Les solvants sont souvent des composés organiques volatils (COV) et sont donc une préoccupation environnementale majeure qu'ils peuvent formés l'ozone de niveau faible par le biais de processus d'oxydation d'air radicalaire. Aussi, ils sont souvent très inflammables et peuvent causer un certain

nombre d'effets indésirables, y compris une irritation des yeux, maux de tête et des réactions allergiques cutanées et non seulement trois. En outre, certains COV est aussi connus ou suspectés cancérigènes. Pour ceux-ci et beaucoup d'autres raisons, la législation et les mesures volontaires de contrôle ont été introduites. Par exemple, le benzène est un solvant excellent, pas réactif, mais c'est écotoxique et cancérigène pour l'humain. En Europe, avant 2000, l'essence contient un volume de 5 % de benzène, mais maintenant il est de 01 %. Le Chlorure de méthylène ou de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) est un cancérigène humain mais est largement utilisé dans les laboratoires de recherche pour des synthèses et des extractions.

Il a été utilisé pour extraire la caféine du café, mais maintenant la décaféination est effectuée à l'aide de dioxyde de carbone supercritique ( $\text{ScCO}_2$ ). Le Perchloroethylene et le solvant principal utilisé dans les processus de nettoyage à sec (85 % de tous les solvants) sont aussi des agents cancérigènes pour l'être humains. On le trouve également dans les encres d'imprimerie, le correcteur blanc polonais de fluide et de la chaussure, le dioxyde de carbone supercritique et le dioxyde de carbone liquide ont été développés technologiquement pour le nettoyage à sec; Toutefois, ces solvants ne pouvaient servir dans les encres d'imprimerie. Moins toxiques, solvants biodégradables et renouvelables comme le lactate d'éthyle sont donc envisagées par les fabricants d'encre. [3]

Le benzène est un liquide incolore, inflammable avec une odeur douce. Il s'évapore rapidement lorsqu'il est exposé à l'air. Benzène est formé à partir des processus naturels, comme les volcans et les incendies de forêt, mais la plupart d'exposition au benzène résultant d'activités humaines.

Le benzène est parmi les 20 produits chimiques plus largement utilisés. Il est utilisé principalement comme matière première dans la fabrication d'autres produits chimiques, y compris les matières plastiques, lubrifiants, caoutchoucs, colorants, détergents, médicaments et pesticides. Dans le passé, il est aussi couramment utilisé comme solvant industriel (une substance qui peut dissoudre ou extraire d'autres substances) et comme un additif de l'essence, mais ces usages ont été fortement réduits au cours des dernières décennies. Le benzène est le solvant organique seulement qui a définitivement été prouvé pour causer le cancer chez les humains d'usage industriel. Humaine montrent qu'une exposition prolongée à des concentrations de benzène peut produire des leucémies. Un certain nombre d'autres solvants organiques cause le cancer chez les animaux de laboratoire exposés aux solvants pour une grande partie de leur vie. Il est soupçonné, que ces solvants peuvent poser un risque pour les travailleurs ayant une exposition à long terme pour eux [4].

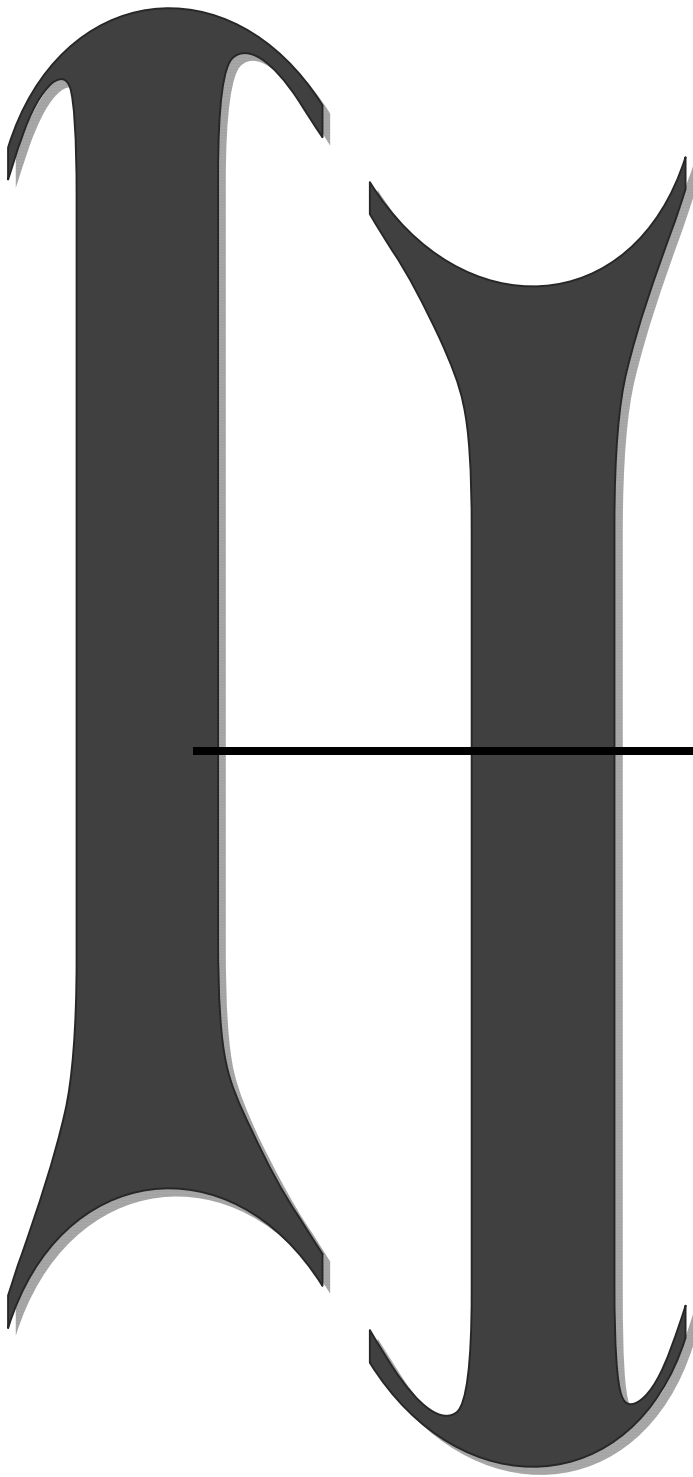
Une voie importante pour induire des effets sur la santé résulte de fuite ou de déversement de solvants qui atteignent le sol sous-jacent. Puisque les solvants sont facilement migrés substantiellement dans des distances et de faire la création d'un sol généralement contaminé n'est

pas rare; solvant souterraine peut y avoir environ 5000 sites dans le monde entier qui ont une importante contamination; C'est surtout un risque pour la santé si les aquifères sont affectées [4].

#### I.4. Les couts de l'énergie de la chimie analytique :

Le bloc d'alimentation est le facteur clé de la consommation d'énergie des analyses d'appareils d'instruments. L'utilisation de la préparation d'échantillons de haute température étapes et procédures longues digestion ou l'extraction sur les conditions de chauffage implique une forte demande d'électricité et de contribuer au coût de l'analyse et l'impact environnemental des mesures analytiques. Par ailleurs, le mobilier de laboratoire, tels que des armoires de sécurité, réfrigérateurs et congélateurs qui préservent l'intégrité des échantillons avant leur analyse et les fours, qui assure une température constante pendant la mesure, et qui fonctionnent en continu pendant de longues périodes, exige la consommation d'énergie élevée. En 2007, une étude de consommation d'énergie a été menée afin de comparer les marques commerciales de différents équipements : congélateurs et armoires de sécurité centrifugeuses ont été considérés comme le plus grand drain d'énergie dans les laboratoires aujourd'hui. Les résultats de cette étude ont démontré la consommation d'environ 15 000 KWh an<sup>-1</sup> dans un laboratoire de recherche.

La digestion de l'échantillon et l'extraction des analités à haute température pendant plusieurs heures sont l'un ou l'autre des étapes des procédures analytiques qui ont des effets environnementaux de côté le point de vue énergétique. Ils sont le temps et la consommation d'énergie et entraînent un risque relativement élevé pour les opérateurs. Ainsi, le changement de mentalité dans les laboratoires d'analyse d'aujourd'hui, s'éloignant de la destruction totale des échantillons à analyser l'utilisation des plus doux ou aucun prétraitement de l'échantillon, implique une réduction drastique des réactifs utilisés et l'énergie consommée. [5]



*Chapitre*

**II**

*La Chimie Verte*

## II.1. Introduction à la chimie verte :

La tendance actuelle en chimie de façon générale, et plus particulièrement en chimie organique est la «chimie propre» ou «chimie verte» visant à minimiser le plus possible les effets néfastes écologiques et toxicologiques ainsi que la maîtrise des coûts. Cette nouvelle chimie requiert l'utilisation de produits moins toxiques, la diminution des sous produits générés, l'économie d'atomes ou encore le recyclage des matières premières.

Beaucoup d'efforts sont menés en ce sens afin que la chimie moderne réponde mieux à ces critères. La littérature actuelle fait état de nombreux progrès en la matière [6], à tel point que de nouveaux journaux entièrement consacrés à la chimie verte ont vu le jour.

Avec la récente prise de conscience de l'étendue et des effets de la pollution, une nouvelle approche de la chimie a été développée : la « chimie verte ».

Le concept de «Chimie Verte» a été développé aux Etats-Unis au début des années 1990 dans le but d'offrir un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques, par deux chimistes Paul Anastas et John C. Warner. Donc la chimie verte prévoit l'utilisation de principes pour réduire ou éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses «propres», c'est-à-dire respectueuses de l'environnement [7]. A cet effet, le Dr. Terry Collins, Professeur de chimie à l'université de Carnegie Mellon (U.S.A), avait l'habitude de dire : "La chimie doit jouer un rôle important pour maintenir une civilisation durable sur terre".

En 1992[7], l'agence américaine pour la protection de l'environnement «U.S. Environmental Protection Agency» lance la première initiative de recherche en chimie verte en proposant la définition suivante :

**«La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse des substances dangereuses»**

Cette définition a été développée en douze principes par les chimistes américains Anastas et Warner en 1998, qui ont contribué à faire naître et à populariser ce concept :

## II.2. Les douze principes de la chimie verte :

- 1) La prévention de la pollution.
- 2) L'économie d'atomes et d'étapes.
- 3) Concevoir des synthèses moins dangereuses.
- 4) Concevoir des produits chimiques moins toxiques.

- 5) Réduire l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires de synthèse.
- 6) Réduire la dépense énergétique et favoriser l'emploi d'énergies renouvelables.
- 7) Mettre à profit les matières premières renouvelables.
- 8) Réduire le nombre de dérivés qui peuvent engendrer des déchets.
- 9) Privilégier les procédés catalytiques aux procédés stœchiométriques.
- 10) Concevoir des produits non persistants dans l'environnement.
- 11) Mettre au point des méthodes d'analyses en temps réel de lutte contre la pollution.
- 12) Minimiser le risque d'accidents en pratiquant une chimie à sécurité maximale.

Dans le paragraphe suivant, nous développons ces principes en citant, à titre d'exemples, quelques travaux montrant la faisabilité de ces douze principes.

### II.2.1. La prévention de la pollution:

La prévention des déchets est le premier des douze principes de la chimie verte. Il est préférable de minimiser la production de déchets plutôt que d'investir dans leur élimination. Ceux-ci peuvent prendre plusieurs formes et peuvent influencer sur l'environnement de différentes manières en fonction de leur nature [8], leur toxicité, leur quantité, ou la façon dont ils sont déversés dans la nature. En 1992, le concept de ce qui est maintenant largement connu comme le «E-Factor » ou le facteur d'impact environnemental, a été introduit par Roger Sheldon. Cette mesure permet de quantifier les déchets générés par kilogramme de produit. C'est un moyen d'évaluer l'efficacité d'un processus de fabrication en ouvrant la porte à la recherche de solutions. Un exemple bien connu est la synthèse de l'oxyde d'éthylène [9]. (Figure 1).

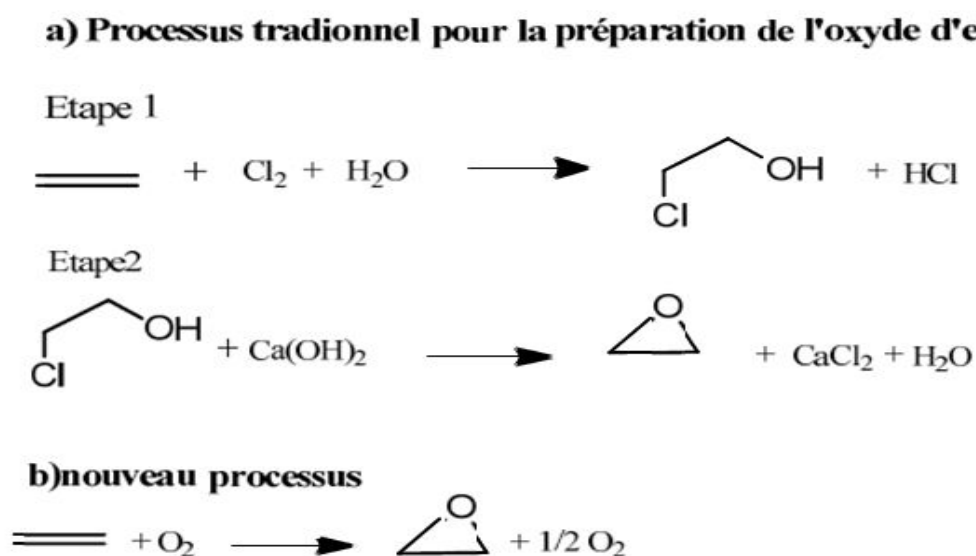


Figure 1: Synthèse de l'oxyde d'éthylène.

Le facteur d'impact pour l'ensemble de la synthèse a été évalué à 5 suivant le processus traditionnel (a). Pour chaque kilogramme de produit, 5 kg de déchet devaient être éliminés. Lorsque la synthèse a été modifiée en utilisant le dioxygène et en supprimant ainsi la nécessité du chlore (b), le facteur d'impact a chuté à 0.3 kg de déchets. Le nouveau processus génère seize (16) fois moins de déchets que le processus original [8].

### II.2.2. L'économie d'atomes et d'étapes:

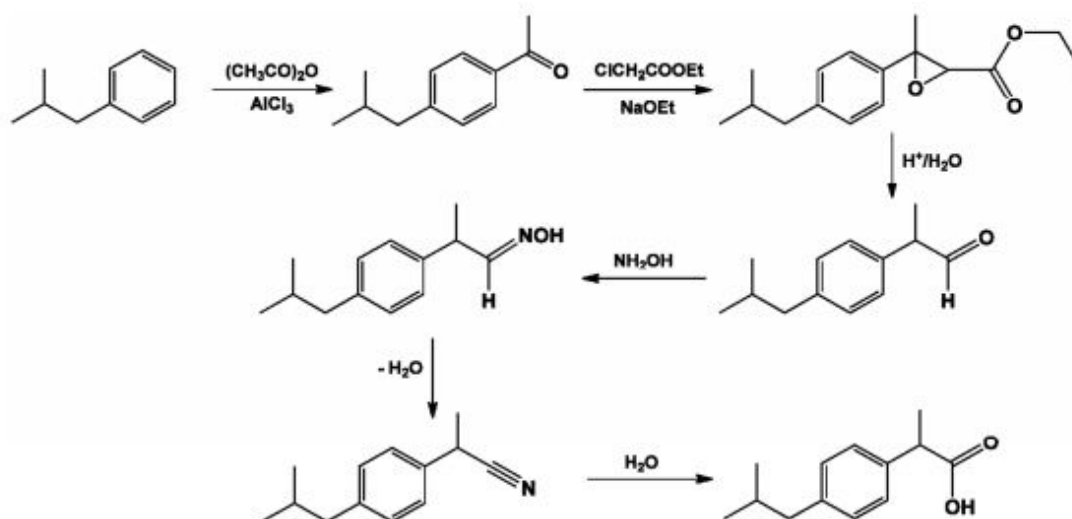
En 1900, Barry Trost a introduit le concept d'économie d'atome (EA) également appelé « Atom efficiency ». [8]

Afin de limiter les quantités de déchets, la chimie verte privilégie les voies de synthèse générant le moins de sous-produits possibles. L'économie d'atomes (ou utilisation atomique UA) est un indicateur permettant de mesurer l'efficacité d'un procédé. Il est défini comme le rapport entre la masse molaire du (ou des) produit (s) recherché (s) et la somme des masses molaires des réactifs, la masse molaire de chaque espèce étant pondérée par le coefficient stœchiométrique correspondant. Plus cet indicateur est proche de 1 (100%), plus le procédé est efficace en terme d'économie d'atomes et moins il génère de déchets. [9]

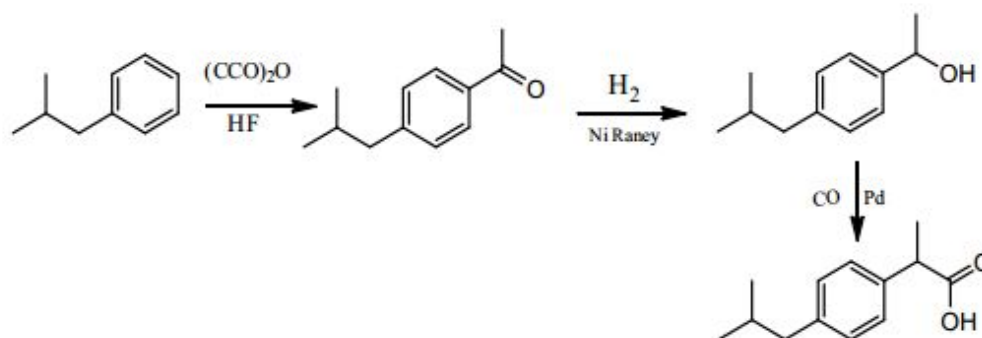
Les réactions d'additions de réarrangement, les réactions de Diels-Alders qui ne génèrent aucun sous-produit (tous les atomes des réactifs de réarrangent pour former un seul produit), présentent une économie d'atomes maximale (100%), contrairement aux réactions de substitution, d'élimination, les réactions de Wittig et de Grignard qui génèrent un ou plusieurs sous-produits. [8]

Un exemple illustrant l'économie d'atome : la synthèse de l'ibuprofène dont le premier procédé stœchiométrique (a) établi par la société Boots, se déroulait en six étapes ; l'économie d'atome était de 40%. Un nouveau procédé catalytique proposé par Hoechst Celanese (société BHC) (b) est constitué de trois étapes avec une économie d'atome de 77% (Figure 2). [8]





(a) Procédé stœchiométrique en six étapes (Boots 1960)



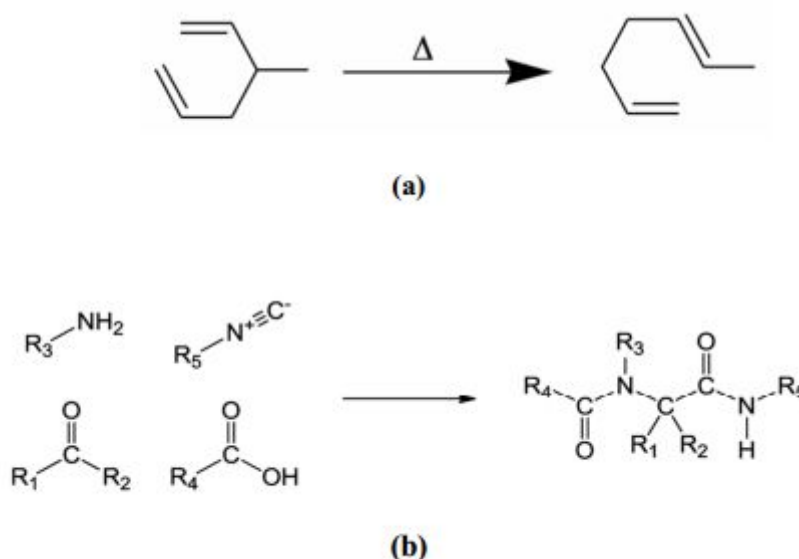
(b) Procédé catalytique en quatre étapes (BHC1991)

Figure 2 : Synthèse de l'ibuprofène.

### II.2.3. Concevoir des synthèses moins dangereuses :

Ce troisième principe consiste en la conception de synthèse moins dangereuse grâce à l'utilisation de condition douces, de réactifs et de produits peu ou pas toxiques pour l'Homme et l'environnement.

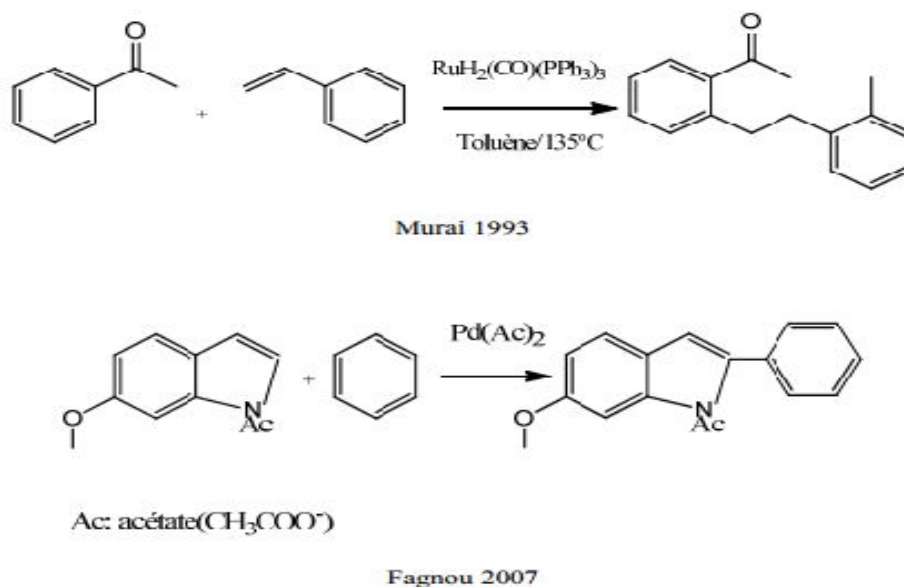
En plus des réactions de cycloaddition, de réarrangement (a) ou la réaction a multi composants (b) qui constituent une catégorie de réactions efficaces dans ce domaine, les réactions en cascade, en domino, les réactions tandem, l'activation de la liaison C-H et la métathèse sont des exemples des réactions «propres» (Figure 3). [9]



**Figure 3: Exemples de réactions «vertes»:(a)Réarrangement de Cope, (b) réaction à multi composants.**

Les réactions de couplages par activation de la liaison C-H est un autre domaine relativement nouveau de la chimie et qui est très prometteur pour l'avenir.

Dans la traditionnelle réaction de couplage de molécules halogènes sont habituellement utilisées en raison de la grande réactivité des liaisons carbone-halogène, et comme ses molécules sont rarement naturelles, cela implique des étapes supplémentaires pour produire ces précurseurs. le remplacement de cette réaction traditionnelle par l'activation C-H élimine le besoin de précurseurs halogènes et donc la diminution des sous-produits générés. Deux exemples célèbres d'activation C-H ont été publiés, l'un en 1993 par Murai et l'autre en 2007 par Fagnon (Figure 4). [8]



**Figure 4: Réaction de couplage C-H.**

Le premier exemple est le couplage d'oléfines de Murai. Dans cette réaction, un complexe de ruthénium réagit avec la N, N-diméthylbenzylamine dans un processus de cycloméallation comprenant une activation C-H.

En 2007, Fagnou et Stuart ont réalisé le couplage de deux composés aromatiques en présence d'acétate de palladium en passant par l'activation d'une liaison C-H d'un des cycles. Ces exemples illustrent l'efficacité de cette méthode de synthèse dans l'approche de la chimie verte. [8]

#### II.2.4. Concevoir des produits chimiques moins toxiques :

*« La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme ».*

Effectivement, et pendant longtemps, la chimie ne s'est souciée que de la conception de nouveaux produits chimiques et de diverses fonctions allant des médicaments aux différents matériaux, sans prendre en compte les risques encourus lors de cette conception.

Comprendre les propriétés d'une molécule ayant un impact sur l'environnement et les transformations qui ont lieu est indispensable. Grâce à la maîtrise de cette compréhension, la chimie sera en mesure de concevoir véritablement des molécules plus sûres pour l'Homme et l'environnement.

La tragédie de Bhopal a, pour sa part, conduit les chimistes à trouver d'une manière urgente, une alternative à l'utilisation des isocyanates, réactifs puissants dont le dérivé méthylé est directement impliqué dans la catastrophe. Une combinaison de dialkylcarbonate et d'amine en présence d'alumine s'est avérée tout aussi efficace pour la synthèse de carbamates et d'urées.

L'utilisation des polysaccharides comme matières premières pour la synthèse des polymères est un exemple d'un matériau renouvelable et non toxique pour commencer une voie de synthèse. De même, le glucose peut être utilisé comme matière première au lieu du benzène dans la production de l'hydroquinone, le catéchol, l'acide adipique, qui est tous des intermédiaires importants dans la production de produits chimiques de base. [10]

#### II.2.5. Réduire l'utilisation de solvants organiques et d'auxiliaires de synthèse :

Une partie des activités de la chimie verte consiste à diminuer la quantité de sous-produits des réactions chimiques et des déchets toxiques. Les solvants de réactions entrent dans cette catégorie.

Or la plupart des solvants utilisés et particulièrement en synthèse organique sont des COV (composés organiques volatils), qui peuvent donc se disperser facilement dans l'environnement. Cela s'accompagne souvent de risques car ils sont pour la plus part inflammables, toxiques et cancérigènes. L'inquiétude est d'autant plus grande vu qu'ils ont utilisés en grande quantité. La récupération et la réutilisation des solvants, en plus de leurs toxicité, demandent un apport énergétique énorme et génèrent des risques de contamination.

C'est pour cela que la conception de solvants « verts » respectueux de l'environnement est l'un des domaines les plus actifs de la chimie verte. Les chimistes ont mis au point des solutions plus sûres tels que des systèmes sans solvants; l'utilisation de l'eau; les fluides supercritiques et plus récemment, les liquides ioniques [8].

L'eau est la molécule la plus abondante sur la planète et elle apparait comme le solvant le plus vert qui soit. En effet, elle représente plusieurs avantages : non toxique, sans danger pour la santé humaine et non-inflammable. Certaines propriétés de l'eau comme l'effet hydrophobique, ont même conduit parfois à l'amélioration de la vitesse de réaction et une séparation plus aisée puisque beaucoup de matières organiques ne dissolvent pas dans l'eau. Le cas des réactions de Diels-Alder est un exemple illustrant les avantages de l'eau comme solvant<sup>25</sup>. Un inconvénient qui peut ralentir les applications industrielles, est le risque de contamination de l'eau, qui nécessite beaucoup d'énergie pour la purifier.

Une autre alternative aux solvants organiques sont les fluides super critiques (FSC). Ce sont des substances chauffée et comprimées simultanément au-dessus de leurs points critiques. Les plus connus sont les FSC générés à partir de l'eau, du dioxyde de carbone, du méthane, du méthanol, éthanol ou acétone.

Le dioxyde de carbone supercritique (ScCO<sub>2</sub>) est l'un du FSC le plus largement utilisé. Il s'est avéré être un solvant polyvalent, sûr et facile à manipuler, non-inflammable, non-toxique et bon marché comme l'ont démontrés les travaux de Poliakoff, Leitner, Jessop, DeSimone et autres.[8]

Le ScCO<sub>2</sub> a trouvé un large éventail d'applications industrielles dont la plus célèbre est le procédé de décaféination du café vert en remplacement du tétrachlorométhane CCl<sub>4</sub> qui est un composé très toxique[8].

Un autre exemple de solvants écologiques : les liquides ioniques dont le pionnier dans ce domaine est Kenneth R. Seddon. Ce sont des sels fondus à température ambiante. Non volatils, ils sont faciles à préparer, à manipuler, ont une très faible inflammabilité. Ils ont été développés au cours de ces dernières années en tant que solvants verts par les industriels pour de diverses applications, allant de l'industrie pétrochimique, la chimie fine, l'industrie nucléaire etc.

Beaucoup de réactions organiques qui ont été réalisées avec succès dans les liquides ioniques tel que les réactions de Friedel-Crafts, Diels -Alder, Heck, la chloration, la polymérisation, l'oxydation, les réactions multi composantes. [8]

### **II.2.6. Réduire la dépense énergétique et favoriser l'emploi d'énergies renouvelables :**

Les préoccupations croissantes sur l'épuisement des matières premières pétrolières et l'augmentation de la consommation d'énergie ont poussé au développement de procédés plus économes en énergie et à la recherche de ressources renouvelables.

Pour cela, la conception de réactions et de systèmes chimiques qui ne nécessitent pas l'utilisation de grande quantité d'énergie, est nécessaire. La réduction de la barrière énergétique lors d'une réaction s'effectue en choisissant des réactifs appropriés ou l'utilisation de catalyseurs de sorte que la transformation puisse s'effectuer à température ambiante, ou bien l'activation thermique par d'autres méthodes différentes du chauffage classique (micro-onde, ultrasons) est un exemple de ce que peuvent faire les chimistes pour réduire les besoins énergétiques.

L'augmentation de l'efficacité énergétique d'un système chimique est seulement une partie de la solution; les énergies alternatives sont également nécessaires. Plusieurs de ces énergies sont connues et utilisées tel les biocarburants, l'énergie solaire (thermique et voltaïque), l'énergie éolienne, l'énergie hydroélectrique....etc. [8]

### **II.2.7. Mettre à profit les matières premières renouvelables :**

Ce principe concerne l'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles (pétrole, gaz naturel...). D'après le bilan énergétique mondial de l'agence internationale de l'énergie (l'AIE), en 2004, la biomasse représentait 10,6% de la consommation énergétique mondiale et elle devrait atteindre près de 20% en 2020. Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.

La source majeur sur la planète, à la fois pour les matériaux renouvelables et l'énergie renouvelable est la biomasse. Cela comprend le bois, les cultures agricoles résidus alimentaires. Des exemples de matériaux renouvelables comprennent la cellulose, la lignine et d'autre composé de bois, l'acide lactique, la chitine et l'amidon. [8]

La lignine, par exemple, est le déchet majeur de l'industrie du papier. Pendant de nombreuses années, elle a été brûlée sur les sites de production comme source d'énergie. Au cours des dernières

années, elle a trouvé de nouvelles applications comme dispersant, ou additif ou simplement comme matière première dans la production de produits chimiques tels que la vanilline. La chitine est autre polymère naturel abondant qui constitue les carapaces des arthropodes (crustacés par exemple). C'est un sous-produit majeur de l'industrie des fruits de mer et peut être transformée en chitosane par désacétylation. Le chitosane a de nombreuses applications telles la purification de l'eau, des applications biomédicales et industrielles. [8]

### II.2.8. Réduire le nombre de dérivés qui peuvent engendrer des déchets:

*«La réduction du nombre de dérivés en minimisant de groupes protecteurs ou auxiliaires».* Lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/dé-protection, modification temporaire du des procédé physico chimique) doit être réduit ou éliminée.

Le principe de la protection et la dé-protection de groupements fonctionnels lors d'une synthèse a permis de grandes avancées dans la chimie des peptides et des sucres. Le travail d'optimisation du chimiste a débouché sur un éventail très large de groupement protecteur permettant des aménagements synthétique efficaces. Bien que généralement quantitatives, ces étapes de protection/dé-protection se sont avérées être un obstacle à l'élaboration de synthèses en adéquation avec les principes d'une chimie verte.

En termes d'économie d'atomes, le fait de protégé et déprotégé une fonction engendre un gaspillage d'atomes alors considéré comme des déchets. [8]

### II.2.9. Privilégier les procédés catalytiques aux procédés stœchiométriques:

*Ce principe en ce qui suit : «L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométrique avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en termes de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologique)».*

Dans de nombreux cas, la production de déchet est liée à la l'utilisation traditionnelle d'une quantité stœchiométrique de réactifs. La catalyse peut améliorer l'efficacité d'une réaction en abaissant l'apport d'énergie nécessaire (Figure 5), en évitant l'utilisation de quantité stœchiométrique de réactifs, et par une plus grande sélectivité des produit. Cela signifie moins de matière première et moins de déchet. En outre, elle ouvre souvent la porte aux réactions chimiques

innovantes et non conventionnelles. Ainsi, la plupart des réactions chimiques possèdent leurs versions catalytiques. [8]

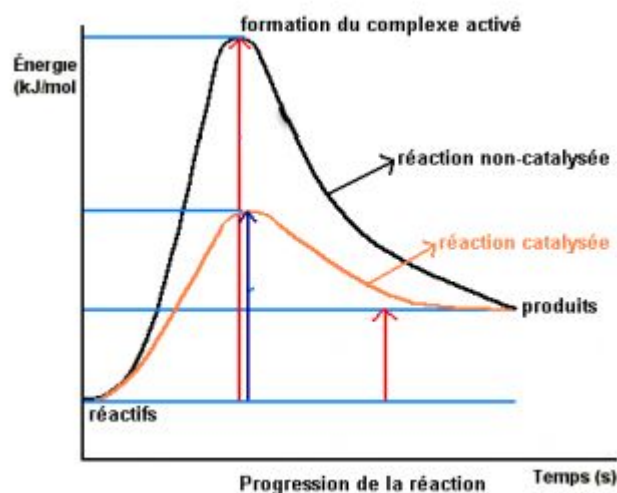


Figure 5: La barrière énergétique lors du déroulement d'une réaction.

Au-delà de son efficacité dans la réduction des déchets. La catalyse peut permettre la réalisation de réactions défavorables. Ce fut le cas pour la réaction de métathèse, et le développement des catalyseurs de Grubbs.

La biocatalyse qui est l'utilisation de catalyseurs naturels, comme les enzymes, dans une réaction de synthèse organique, est un autre exemple de l'application des principes de la chimie verte, puisqu'il s'agit d'une approche biomimétique qui s'appuie sur l'utilisation de ressources naturelles ou des enzymes modifiés. Les conditions de réaction sont relativement douces, celle-ci peut être effectuée dans l'eau, à pression atmosphérique et à température ambiante. [8]

### II.2.10. Concevoir des produits non persistants dans l'environnement:

Le problème de la persistance des produits chimique est connu depuis longtemps et est apparu dans les premiers stades du développement de l'industrie. Dans les années 1950, par exemple, le tetrapropylènealkylbenzènesulfonate (TPPS) a été utilisé comme agent pour détergents à lessive et s'est accumulés dans les réserves d'approvisionnement en eau, en raison d'une dégradation incomplète. La situation était si critique qu'il y avait des cas où l'eau avait tendance à mousser en sortant en robinet. Cette situation a incité les industriels à chercher une solution immédiate laquelle consiste au remplacement de la chaîne ramifiée méthyle de TPPS par une chaîne linéaire comme dans le LAS (linearalkylbenzensulfonate), ce qui réduit la bio persistance [8] (Figure 6).

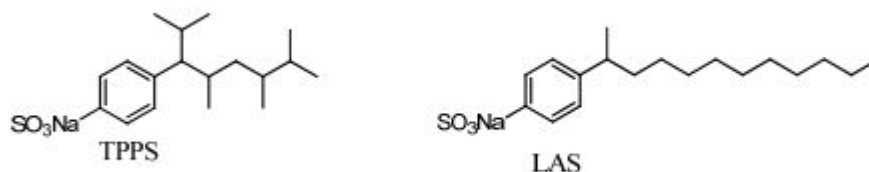


Figure 6: Réduction de la bio persistance.

### II.2.11. Mettre au point des méthodes d'analyses en temps réel de lutte contre la pollution:

Le principe tel qu'énoncé consiste en «*La mise au point des méthodologies d'analyse en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques ; le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et, si possible, à quantifier la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification)*». [8]

### II.2.12. Minimiser le risque d'accidents en pratiquant une chimie à sécurité maximale:

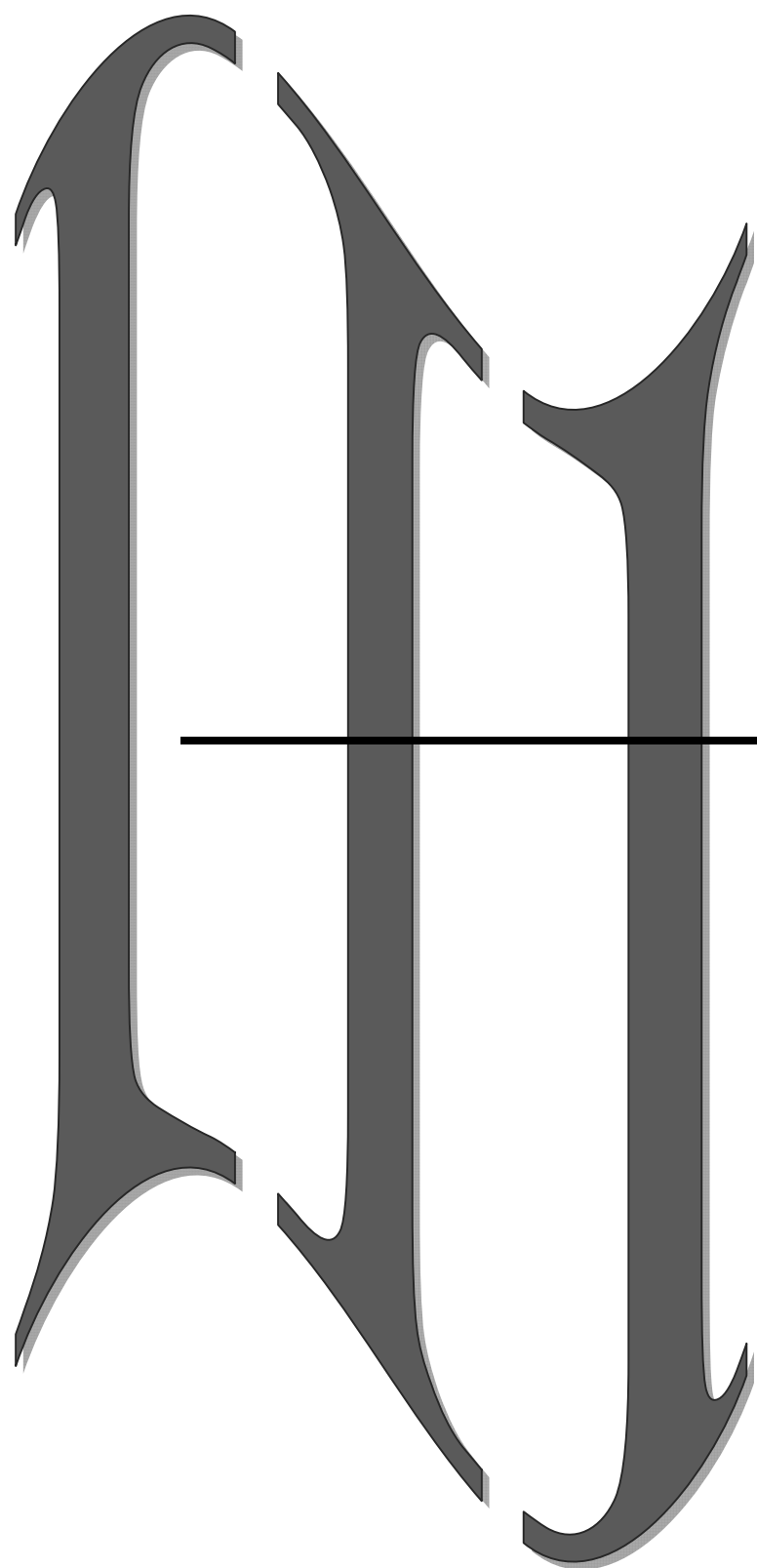
«*Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux*».

Les substances et les procédés dangereux se sont multipliés dans notre environnement de travail. La prévention des accidents commence par l'identification et l'évaluation des risques. Tous les types de dangers dus à la toxicité des produits chimiques, ou leur inflammabilité, doivent être pris en compte lors de leurs manipulations afin de prévenir les accidents tels que l'accident de Bhopal ou tragédie de Love canal, ce dépotoir de déchets toxique reconnu comme la première région sinistrée américaine en 1978.

La mort d'une assistante de recherche l'UCLA (Université de Californie, Los Angeles) en janvier 2009, due à la manipulation du ter-butyllithium qui est un réactif inflammable, a sensibilisé la communauté scientifique autour de l'utilisation nombreux produits chimiques dangereux qui doivent être remplacés par d'autres produits alternatifs plus sûrs afin prévenir les accidents autant que possible. [8]

L'exemple du diazométhane est très représentatif de cet effort. De très nombreuses précautions doivent être prises pour l'utilisation de ce composé, comme une verrerie adéquate, des températures de réaction plutôt basses, etc. Afin de réaliser des réactions de méthylation, le triméthylsilyldiazométhane a été développé comme une alternative plus sûre. [8]





*Chapitre*

**III**

*La  
Chimie  
Analytique Verte*

### III.1. Introduction :

La relation entre la chimie verte et la chimie analytique peut être traitée de deux manières. Chimie analytique est un sujet pour contrôler et justifier la chimie verte. C'est la chimie analytique où est un outil efficace pour la conformation du résultat vert d'un produit ou une technologie chimique.

D'autre part, les méthodes d'analyse chimique doivent solvants, des réactifs, et de l'énergie, et ils génèrent déchets. Les principes de la chimie verte, suggérées par Anastas et Warner, sont directement relatifs à la chimie analytique et, le plus important d'entre eux étant

- la prévention de la production de déchets;
- solvants et auxiliaires plus sûrs;
- la conception de l'efficacité énergétique; et
- chimie sûr de minimiser le potentiel d'accidents chimiques.

De cette manière, la chimie analytique devient un objet de l'application des principes de vert la chimie, et peut être la cible d'une approche de la chimie verte similaire à d'autres domaines de la chimie et delà technologie chimique. Le terme «chimie analytique verte" a été proposée par le juge Namiesnik dans où plusieurs aspects de la prise de chimie analytique vert ont été discutés.

Le développement de méthodes instrumentales pour remplacer chimie humide en préparation de l'échantillon et traitement est une tendance générale en chimie analytique. Ici, le résultat de l'analyse principale est lié à une augmentation de l'analyse de fiabilité, une plus grande précision et gain de temps, qui se combine très positivement avec une réduction substantielle des déchets.

Dans la plupart des cas, le résultat de méthodes instrumentales d'analyse est une diminution du volume de l'échantillon nécessaire pour l'analyse. Des efforts particuliers pour intégrer la micro fluidique et le traitement dans microscopique peut sensiblement diminuer la quantité de l'échantillon et la génération d'accompagnement des déchets.

Dans certains cas, il ya un choix de techniques directes d'analyse (différente laser spectroscopique méthodes ou processus) sans solvant d'analyse, qui sont en processus verts.

Cependant, dans la plupart des cas, les échantillons étudiés sont des mélanges très complexes avec interférer matrices ne permettant pas l'utilisation de méthodes sans déchets.

La recherche de solvants alternatifs est une étape importante sur la voie d'utiliser des méthodes plus écologiques. En ce processus, l'objectif principal devrait être non seulement le remplacement, mais l'introduction d'une participation supplémentaire avantage des propriétés différentes de ces solvants pour améliorer la sélectivité, la sensibilité et la fiabilité de l'analyse, ainsi que de réduire le temps d'analyse.

Le développement de méthodes instrumentales en général conduit à une utilisation efficace de l'énergie, en particulier lorsque la méthode est très automatisée et utilise une quantité minimale de l'échantillon. La césure de plusieurs des méthodes de traitement de l'échantillon et la séparation des composants ou l'intégration de la séparation et compliquées méthodes de détection permet une utilisation efficace de l'énergie. Économie d'énergie supplémentaire est possible quand un traitement par micro-ondes ou simplement chauffage par micro-ondes est incorporé dans le procédé. Une ultrason irradiation peut également avoir un effet important sur plusieurs traitements de l'échantillon. Le développement des photochimiques méthodes est un moyen très vert en chimie analytique ainsi.

La plupart des procédures mentionnées ci-dessus résultent également en chimie sûre. Dans de nombreux cas d'échantillon préparation et de traitement, les différentes méthodes chimiques pour la dérivation chimique et modification des échantillons sont encore utilisés. La recherche de composés moins toxiques et des processus avec la production de déchets réduite doit être un objectif dans le développement de nouvelles méthodes. [11]

### III.2. Méthodologies vertes pour le traitement de l'échantillon :

Malgré le développement de techniques d'analyse de plus en plus sélectives, le traitement préalable des échantillons reste, dans la plupart des cas, une étape indispensable pour adapter l'échantillon à la technique de mesure et pour obtenir des résultats d'analyse fiables. Ce traitement consiste, généralement, à séparer l'analyte recherché d'éventuels interférents ou de la matrice elle-même et/ou de le concentrer afin de faciliter sa détection. Cette étape, préliminaire à la mesure, structure l'analyse dans ses coûts et ses impacts car elle est souvent laborieuse, consommatrice de temps et génératrice de quantités importantes de déchets. En outre, elle nécessite fréquemment l'utilisation de réactifs ou solvants toxiques. C'est la raison pour laquelle ce domaine du traitement de l'échantillon est activement étudié pour apporter des améliorations et a vu l'apparition de nouvelles méthodes et procédés plus verts afin de remplacer et réduire, voire supprimer, les solvants utilisés. Les principales innovations vertes ont porté sur la réduction des quantités de solvant grâce aux techniques d'extraction miniaturisées, l'utilisation de solvants alternatifs aux solvants organiques classiques, la suppression des solvants grâce aux nouvelles techniques d'extraction sur support solide et enfin sur les techniques d'extraction assistées, en particulier par micro-ondes et ultrasons.

### III.2.1. Techniques d'extraction avec réduction de solvants :

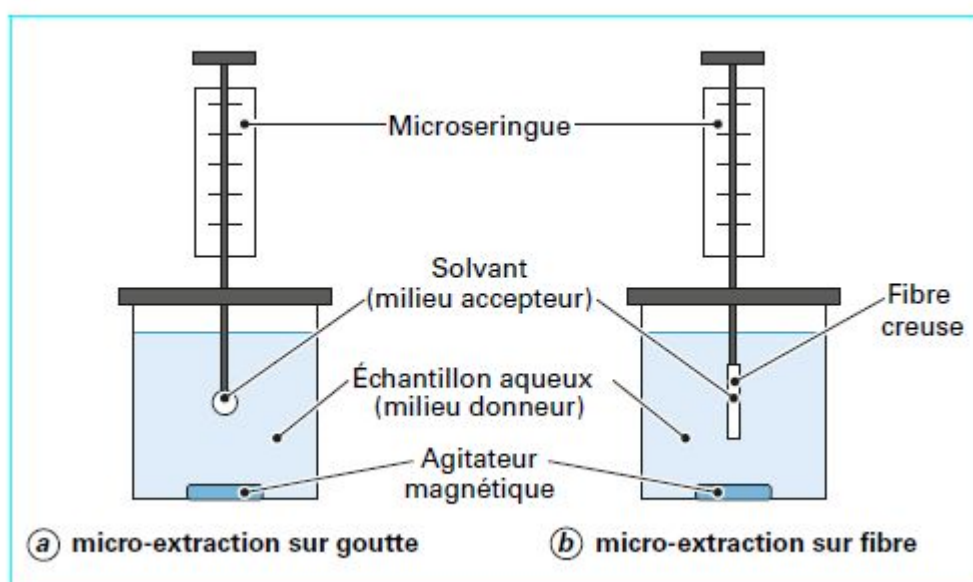
L'**extraction liquide-liquide** est la méthode la plus ancienne pour préconcentrer ou purifier les analytes. Elle repose sur le partage de l'analyte entre l'échantillon en phase aqueuse et un solvant d'extraction non miscible. Sous sa forme traditionnelle, elle présente l'inconvénient d'utiliser des quantités importantes de solvants organiques (souvent plusieurs dizaines de millilitres), parfois toxiques, et d'être très consommatrice en temps.

Les améliorations apportées ces dernières années aux techniques d'extraction liquide-liquide, ont permis de fortement réduire leur consommation en solvants, tout en les rendant plus rapides et plus efficaces. En particulier, l'émergence de la micro-extraction liquide-liquide (LPME pour *Liquide Phase Micro Extraction*) et de ses nombreuses variantes a permis de rendre cette étape plus compatible avec la préservation de l'environnement [12].

La micro-extraction sur goutte (SDME pour Single Drop Micro Extraction), technique d'extraction et d'enrichissement, consiste à mettre en contact une goutte de solvant organique de quelques microlitres au bout d'une micro seringue avec la phase aqueuse (ou l'espace de tête au-dessus du liquide pour les composés volatils ou semi-volatils) contenant l'analyte d'intérêt (figure 1a). L'extrait est ensuite généralement directement injecté dans un système chromatographique. La SDME est certainement la technique d'extraction liquide/liquide nécessitant les quantités les plus faibles de solvant d'extraction, mais elle est relativement peu reproductible et la surface d'extraction est assez limitée. Facile d'utilisation et peu coûteuse, la SDME est appliquée dans les secteurs de l'environnement, du médical et dans une moindre mesure de l'agro-alimentaire pour l'extraction de composés organiques et inorganiques.

Avec la technique de **micro-extraction sur fibre** (HF-LPME pour *Hollow Fiber Liquid Phase Micro Extraction*), l'analyte est extrait d'un échantillon aqueux par l'intermédiaire d'une fibre creuse poreuse en polypropylène. De façon simplifiée, l'extraction est effectuée par quelques dizaines de microlitres de solvant organique contenus dans les pores de la fibre (figure 1b). L'analyse est ensuite effectuée par chromatographie ou électrophorèse capillaire. Des facteurs d'enrichissement de plusieurs centaines peuvent être atteints avec des rendements élevés, par contre les temps d'extraction sont de plusieurs dizaines de minutes. La HF-LPME permet l'analyse d'échantillons avec matrices chargées en raison du rôle de micro filtre joué par la fibre creuse. Cette technique s'est donc largement développée dans les secteurs de l'environnement et de la biologie, notamment pour l'analyse de polluants organiques (HAP, pesticides...) et de résidus de médicaments [13].

**La micro-extraction en milieu dispersif** (DLLME pour *Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction*) utilise quelques microlitres de solvant d'extraction non miscible avec l'échantillon liquide contenant l'analyte auquel est ajouté un solvant dispersif, miscible avec le solvant d'extraction et l'échantillon. La dispersion du solvant d'extraction dans le milieu favorise les échanges et permet de réduire considérablement les temps d'extraction. Après centrifugation, le solvant extractant contenant l'analyte est prélevé par une micro seringue. Cette technique est simple et rapide, offre des facteurs d'enrichissement élevés (de l'ordre de plusieurs centaines) mais nécessite des volumes de plusieurs millilitres de solvant de dispersion. La DLLME est principalement appliquée à l'extraction et à la concentration de composés organiques, notamment pesticides, et ions métalliques dans des échantillons aqueux [14].



**Figure 1 :** Représentation schématique de la micro-extraction sur goutte (SDME) et de la micro-extraction sur fibre (HF-LPME).

### III.2.2. Solvants alternatifs :

Une des voies d'amélioration des processus d'extraction pour les rendre plus durables repose sur la recherche de solvants moins toxiques ou produisant moins de déchets.

L'**extraction par fluide supercritique** offre des possibilités extrêmement intéressantes pour l'extraction de molécules organiques à partir de matrices solides sans utilisation de solvants organiques [15]. Le principe consiste à utiliser comme solvant un composé qui est maintenu dans un état supercritique, intermédiaire entre liquide et gaz, par un contrôle précis des conditions de température et de pression.

Dans cet état supercritique, les fluides présentent des viscosités réduites et des coefficients de diffusion élevés qui les font davantage s'apparenter à des gaz qu'à des liquides. Leur tension superficielle est proche de zéro, ce qui facilite leur pénétration dans des échantillons microporeux et accélère ainsi l'extraction des analytes. Leur pouvoir de solvation est par ailleurs important pour certains composés et peut être modulé par combinaison de fluides (mélanges de solvants en phase supercritique) et ajustement des conditions opératoires. Une fois l'extraction terminée, les analytes peuvent être récupérés par condensation ou précipitation, en jouant sur la forte sensibilité de leur solubilité en fonction des conditions de pression. En diminuant la pression, le fluide supercritique perd en effet son pouvoir de solvation et l'analyte précipite ou se condense. Le solvant retourne quant à lui à l'état gazeux et pourra être traité comme tel (éliminé ou réutilisé).

Le fluide supercritique le plus couramment utilisé est le dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ , sous pression (100 - 400 bars) et à température voisine de l'ambiante (30-60 °C) en raison de son comportement apolaire (alternative industrielle aux solvants organochlorés), son point critique facilement accessible ( $T_c = 31,1$  °C et  $P_c = 73,8$  bars), sa facilité de manipulation, son faible coût et sa non-toxicité. Une alternative polaire à l'extraction par  $\text{CO}_2$  supercritique est l'**extraction par eau supercritique** ( $T_c = 374$  °C,  $P_c = 221$  bars), solvant non toxique par définition et dont la sélectivité d'extraction peut être ajustée en fonction de la température et de la pression. Lorsque l'on augmente sa température, sa constante diélectrique diminue et les coefficients de diffusion augmentent tandis que sa viscosité et sa tension superficielle décroissent. À température élevée et à pression modérée, la polarité de l'eau décroît aussi de manière significative, au point que l'on puisse considérer l'eau dans ces conditions comme un solvant organique.

Le domaine d'application le plus important de l'extraction par fluides supercritiques concerne le secteur agroalimentaire pour lequel de nombreuses études en montrent les avantages par rapport à d'autres techniques d'extraction. D'autres applications dans les secteurs pharmaceutique pour l'extraction de composés bioactifs et environnemental pour la dépollution des sols contaminés en métaux lourds et polluants organiques se développent [16].

Parmi les autres extractants potentiels pour remplacer les solvants organiques traditionnels, on peut également citer les **liquides ioniques**. Les liquides ioniques sont des sels fondus constitués d'un cation organique associé à un anion organique ou inorganique. Ils présentent une température de fusion inférieure à 100 °C, sont souvent liquides à température ambiante et stables à température élevée. Les liquides ioniques constituent globalement des solvants intéressants pour de nombreux composés organiques et inorganiques et sont considérés comme verts par certains auteurs car ils sont non volatils et non inflammables, bien que la question de leur toxicité et de leur recyclage puisse se poser. Depuis une dizaine d'années, de nombreuses études décrivent leur utilisation en

tant que solvants d'extraction et laissent entrevoir une extension de leur champ d'application pour le traitement de l'échantillon [17].

### III.2.3. Techniques d'extraction sans solvant :

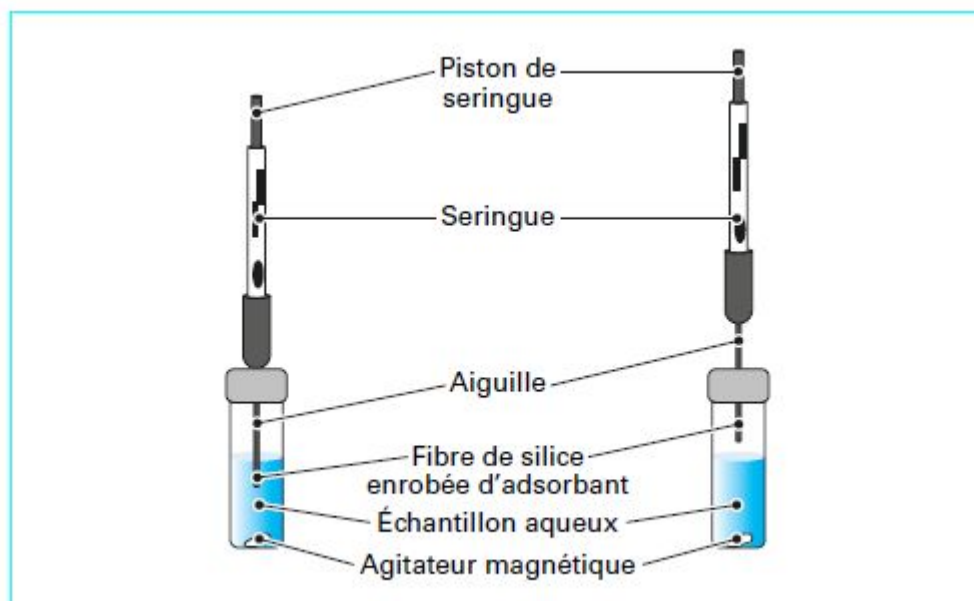
L'**extraction sur phase solide** constitue sans doute la technique de préparation des échantillons liquides la plus répandue. Elle est couramment appliquée à l'analyse de polluants organiques dans les eaux mais est aussi largement développée dans le domaine biomédical.

Son principe repose sur la distribution de l'analyte entre l'échantillon liquide et une phase solide absorbante, le plus souvent un polymère, à travers laquelle percole l'échantillon [P1420]. Les composés d'intérêt piégés sur la phase solide sont ensuite extraits avec des rendements proches de 100 % ou peuvent être analysés directement par couplage avec un système chromatographique. Il existe une grande variété de phases commercialisées, conditionnées sous différentes formes, pour la séparation de composés organiques ou inorganiques. Ces phases sont disponibles également sous la forme de pré colonnes pour les couplages en chromatographie, réduisant de ce fait l'étape de préparation des échantillons et l'usage de solvants intermédiaires pour l'extraction des analytes.

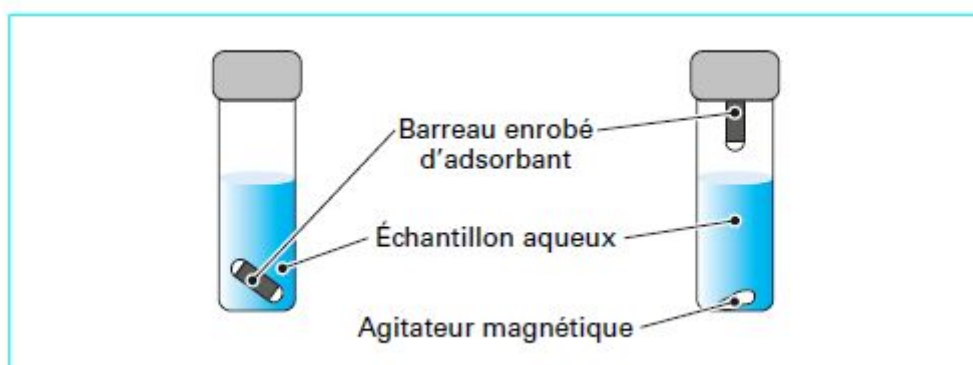
Différentes techniques de micro-extraction ont été développées à partir de ce principe d'extraction sur phase solide comme la **micro-extraction sur phase solide** (SPME pour *Solid Phase Micro Extraction*) sur fibre ou la **micro-extraction sur barreau** (SBSE pour *Stir-Bar Sorptive Extraction*)...

La SPME repose sur l'utilisation d'une fibre de silice enrobée d'un film (10 à 100  $\mu\text{m}$ ) de phase d'adsorbant, le plus souvent en PDMS (polydiméthylsiloxane) qui est mise en contact avec l'échantillon. Seuls quelques millilitres d'échantillon sont nécessaires pour la mise en œuvre de cette technique, simple et rapide, qui ne fait appel à aucun solvant organique. Elle est adaptée à l'extraction d'espèces, quelle que soit la nature de la matrice, et s'utilise immergée dans l'échantillon ou dans l'espace gazeux au-dessus de l'échantillon pour l'extraction (figure 2). La fraction d'analyte extrait dépend de la nature et de la quantité du polymère enrobant la fibre et peut être analysée ensuite par chromatographie après désorption thermique.

La SBSE est une technique voisine de la SPME et implique l'utilisation d'un barreau d'agitation magnétique de 1 à 2 cm de long enrobé le plus souvent de PDMS sur une épaisseur de 0,5 à 1 mm (figure 3). Le volume d'adsorbant étant nettement supérieur à celui utilisé en SPME, la sensibilité de cette technique est améliorée. Le meilleur rendement d'extraction par barreau SBSE par rapport à une extraction par fibre SPME est compensé par une cinétique d'extraction plus faible qui impose des temps d'équilibre plus importants.



**Figure 2 :** Représentation schématique de la micro-extraction en phase solide par fibre (SPME) par immersion ou espace de tête.



**Figure 3 :** Représentation schématique de la micro-extraction en phase solide par barreau (SBSE) par immersion ou espace de tête.

Comme en SPME, l'étape d'extraction peut être réalisée soit par immersion directe du barreau dans la solution, soit par prélèvement des vapeurs présentes au dessus du liquide. L'utilisation de ces deux modes dépend au cas par cas de la nature de l'échantillon et des propriétés, voire de la concentration des analytes. Suivant la volatilité de l'analyte ou sa résistance à haute température, l'introduction dans l'analyseur se fait directement, par thermo désorption (par exemple lors d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse), ou après désorption dans un faible volume de solvant. La méthode d'introduction par thermo désorption permet de n'utiliser alors aucun solvant pour le processus d'extraction et d'introduction des analytes.



Ces techniques constituent une avancée importante dans le domaine de l'extraction en phase solide et sont de plus en plus développées grâce à l'apparition de nouvelles phases sortantes, disponibles sous de nombreux formats et configurations, et permettant de réduire les durées d'extraction. Une utilisation sur site est également possible en raison de leurs faibles dimensions.

Ces techniques ont trouvé d'importantes applications dans les domaines de l'environnement et des sciences du vivant. L'essentiel des composés analysés concerne les polluants organiques dans les échantillons environnementaux et les médicaments dans les échantillons biologiques. L'émergence de nouveaux matériaux (nanotubes de carbone, polymères à empreintes moléculaires...) tend à élargir les applications de l'extraction en phase solide et permet d'en améliorer la sélectivité. Les polymères à empreintes moléculaires peuvent ainsi être employés pour une plus grande spécificité de l'extraction, pour améliorer les rendements de récupération des analytes et réduire la Co-extraction de substances interférentes.

#### III.2.4. Traitement des échantillons par micro-ondes et ultrasons :

En complément des techniques décrites précédemment, des avancées technologiques dans le domaine de la mise en solution et de l'extraction assistées par micro-ondes ou ultrasons ont permis de réduire les quantités de solvant et de diminuer les temps d'extraction. Ces techniques, relativement simples et peu coûteuses, font partie des techniques de traitement vert de l'échantillon. L'utilisation des micro-ondes, généralement à la fréquence de 2,45 GHz, est particulièrement intéressante pour la mise en solution d'échantillons solides et pour l'extraction solide-liquide par solvant [18]. L'application d'énergie micro-onde à une substance capable de l'absorber va permettre son échauffement quasiment instantanément. Différentes technologies peuvent être mises en œuvre : l'application de l'énergie micro-onde dans une cavité mul-timodes (de type four ménager) avec des réacteurs fermés qui permettent de hautes températures et de hautes pressions ou la focalisation des micro-ondes par guide d'onde sur des réacteurs ouverts. Enfin, les micro-ondes peuvent être appliquées sur un échantillon en mode statique ou en mode dynamique en flux continu, par exemple pour la mise en solution de particules dans un liquide. Par rapport au chauffage traditionnel par convection, les micro-ondes permettent d'accélérer la mise en solution et d'améliorer son efficacité, les micro-ondes chauffant uniquement la phase liquide et augmentant le pouvoir oxydant des acides. Ces effets sont amplifiés par l'utilisation de réacteurs fermés qui autorisent une augmentation de la pression. Dans ce cas, la température peut dépasser 200 °C et la pression plusieurs dizaines de bars. La plupart des échantillons solides peuvent ainsi être mis en solution en quelques minutes avec une dizaine de millilitres d'acide, et outre le gain de temps, d'un

facteur 10 à 100, d'énergie et la diminution des volumes de réactifs, ces systèmes limitent l'exposition aux vapeurs corrosives et diminuent les risques de contamination et de pertes d'éléments volatils.

Les micro-ondes sont également de plus en plus utilisées pour l'extraction par un solvant organique (souvent un mélange d'un solvant non polaire et d'eau) de composés organiques et organométalliques dans différentes matrices solides [19]. Le chauffage par micro-ondes étant très localisé, la température augmente très rapidement entraînant des temps d'extraction extrêmement réduits. Cette extraction va dépendre de la polarité des solutés, des paramètres d'extraction et de la nature de la matrice et il devient possible d'extraire sélectivement un composé en fonction de ses caractéristiques ainsi que du choix du solvant. Par rapport aux techniques classiques d'extraction, l'extraction par micro-ondes permet ainsi de diminuer les temps d'extraction et les volumes de solvants d'un facteur dix ainsi que les volumes d'échantillon et de déchets toxiques. Il est intéressant de noter que les températures élevées qui sont atteintes en système fermé par chauffage micro-ondes changent les propriétés de nombreux solvants. La diminution de la polarité de l'eau par exemple lui donne des propriétés proches de l'alcool permettant l'extraction de composés organiques. Au niveau analytique, l'extraction par microondes permet une meilleure reproductibilité et une meilleure efficacité ainsi que la possibilité d'effectuer plusieurs extractions simultanément.

Les ultrasons sont également mis en œuvre pour une préparation plus verte des échantillons car ils permettent des gains de temps et d'énergie. Les ultrasons sont des ondes vibratoires dont la gamme de fréquences utilisée pour le traitement des échantillons est comprise entre 20 et 100 kHz. Il existe principalement deux types de systèmes : les bains à ultrasons et les sondes à ultrasons. L'application d'énergie ultrasonore à un liquide provoque un phénomène dit de cavitation acoustique qui, de façon simplifiée, correspond à la formation de bulles et à leur implosion. Le résultat est la formation locale de températures et de pressions extrêmement élevées (plusieurs milliers de degrés et plusieurs centaines de bars) ainsi que de radicaux oxydants favorisant la mise en solution ou l'efficacité d'extraction d'espèces à partir d'échantillons solides [20]. Il est ainsi possible de minéraliser un échantillon par l'emploi d'acides, en réacteur ouvert, à pression atmosphérique et d'accélérer l'extraction liquide-solide avec des acides dilués pour la détermination des éléments, des composés organiques, voire pour les études de spéciation compte tenu des conditions douces employées. L'avantage des ultrasons par rapport aux micro-ondes est leur utilisation à température ambiante et pression atmosphérique avec de faibles quantités d'acides dilués. Ils sont particulièrement utilisés pour les échantillons environnementaux et biologiques et d'une façon générale quand le transfert de matière est l'étape limitant.

Il existe ainsi de nombreuses méthodes et techniques permettant un prélèvement et un traitement plus vert de l'échantillon préalablement à son analyse. Il devient en effet possible de réduire fortement les quantités de solvants et d'énergie utilisées, soit en travaillant à plus petite échelle, soit par l'amélioration de l'efficacité des traitements. En corollaire, les performances analytiques de ces techniques alternatives sont généralement meilleures et plus reproductibles, tout en réduisant les risques de pollution. Enfin, le gain de temps sur ces étapes de préparation est souvent considérable [21].

# Conclusion

Soulignant l'importance de la chimie verte et le développement durable pour l'homme n'est pas un bon slogan politique. Nous devons vraiment en savoir plus et mieux sur les lois de la nature et les processus qui se déroulent dans l'environnement parce que, comme Richard P. Feynman, le dit dans ses conférences sur la physique « Nature ne soucie pas ce que nous appelons cela, elle a juste continue au faire. »

Les méthodes d'analyse se développent rapidement, et il y a une forte force motrice qui se préoccupe de la sécurité de l'environnement, eau et nourriture. Aussi, le public a besoin de confirmation que les procédés et les produits chimiques sont sans danger.

La chimie verte n'est pas une nouvelle branche de la science. C'est une nouvelle approche philosophique qui, grâce à l'application et l'extension des principes de chimie verte, peut contribuer au développement durable. Actuellement, il est facile de trouver dans la littérature de nombreux exemples intéressants de l'utilisation des règles de la chimie verte. Elles sont appliquées non seulement dans la synthèse, le traitement et l'utilisation de composés chimiques. Plusieurs nouvelles méthodes d'analyse sont également décrites qui est réalisés selon les règlements de la chimie verte. Elles sont utiles dans le cadre de processus chimiques et à l'évaluation de leurs effets sur l'environnement. L'application de techniques de préparation d'échantillon approprié, nous permet d'obtenir des résultats et un précis dans l'analyse.

Beaucoup d'efforts sont encore entrepris de concevoir un processus idéal qui commence à partir de documents initiaux non polluant, conduit à aucun produit secondaire et ne nécessite aucun solvant pour effectuer la conversion chimique ou d'isoler et de purifier le produit.

Au terme de notre travail, nous rappelons les points qui ont fait l'objet de notre recherche ainsi que les renseignements que nous avons pu en tirer.

Le premier chapitre a été consacré au rôle de la chimie analytique et son impact sur l'environnement.

Le second chapitre est consacré à la chimie verte avec explication des douze principes de la chimie verte.

Dans le dernier chapitre, nous parlons de la chimie analytique verte et la façon d'appliquer les principes de la chimie verte dans le traitement des échantillons.

De ce qui précède, nous pouvons conclure que l'impact environnemental des méthodes d'analyse et l'exposition individuelle du personnel de laboratoire peuvent être réduits. Par le biais de solutions écologiques pour la préparation de l'échantillon. Une grande attention se concentre sur les

techniques d'extraction et la minimisation de la consommation de solvant organique, comme les grandes quantités utilisées dans les laboratoires d'analyse sont un problème environnemental pressant. Les techniques de préparation de l'échantillon sans solvant, solvants de rechange, véhiculées par les extractions sont discutées. Le principe de chaque technique est brièvement décrite, ainsi que ses principaux domaines d'application et certains de ses paramètres analytiques.

## *Références Bibliographiques*

- [1] M. Keol, M.Kaljurand "Green Analytical Chemistry" The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Raod, CB4 0WF, UK. **2010**, 20-25.
- [2] M. Tobiszewski, A. Mechlinska, B. Zygmunt, J. Namiesnik "Green Analytical Chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants", *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, **28**, **2009**, 943–951.
- [3] M. K. Francesca " Alternative Solvents for Green Chemistry" Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, St. John's, NL, Canada. **2009**, 1-2
- [4] P. Rama koteswararao, S. L. Tulasi, Y. Pavani "Impact Of Solvents On Environmental Pollution", Department of Freshmen Engineering, PVPSIT, Kanuru, Vijayawada, AP. **2014**, 132-133.
- [5] M. De La Guardia, S. Armenta " Green Analytical Chemistry: Theory & Practice" Elsevier, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. **2011**, 30.
- [6] S. Liu, J. Xiao "Toward green catalytic synthesis-Transition metal-catalyzed reaction in nonconventional media" *J.Mol. Catal.A:Chem.***2007**, 270, 1-43.
- [7] P. T. Anastas, J. C. Warner «Green Chemistry, Theory and Praticce" Oxford University Press, Oxford, UK, **1998**.
- [8] L. Bennini, "Etude Comprative de la Reaction de Biginelli entre le Chauffage Conventonnel et l'Irradiation sous Micro-ondes" Univesity Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. **2014**,6-17.
- [9] R. A. Sheldon, *Green Chem.***2007**, 9, 1273.
- [10] P. T. Anastas, *GreenChemistry as Applied to Solvents*, ACS Symposium series 891, Washington, DC, **2002**, Chapitre1.
- [11] M .Koel, M. Kaljurand " Pure and Applied Chemistry 78" Institut de chimie, Université de Technologie de Tallinn, Académisa tee 15, Tallinn 12618 .**2006** ,1995.
- [12] M .Farre, S .Perez, C .Gonçalves, M.F .Alpendurada, D .Barcelo "Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment". *Trends in Analytical Chemistry*, 29 (11). **2010** ,1347.
- [13] J .Lee, H. K .Lee, K. E .Rasmussen, S .Pe-dersen-bjerggaard "Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction: A review". *Analytica Chimica Acta*, 624.**2008**, 253-268.
- [14] A. Zgola-grzeskowiak, T .Grze-kowiak "*Dispersive liquid-liquid microextraction*". *Trends in Analytical Chemistry*, 30 (9). **2011** ,1382.

- [15] M .Tobiszewski, A .Mechlinska, B .Zyg-munt, J .Namiesnik "Green ana-lytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants". Trends in Analytical Chemistry, 28 (8).**2009**, 943.
- [16] M .Herrero, J. A .Mendiola, A .Cifuentes, E .Ibanez "Supercritical fluid extraction : Recent advances and applications". Journal of Chromatography A, 1217. **2010**, 2495-2511.
- [17] J .Sunarso, S .Ismadji "Decontami-nation of hazardous substances from solid matrices and liquids using". *A review*. Journal of Hazardous Materials, 161. **2009**, 1-20.
- [18] P .Sung, D. W .Armstrong "Ionic li-quids in analytical chemistry". Analytica Chi-mica Acta, 661. **2010**, 1-16.
- [19] I .V .Kubrakova, E .S .Toropchenova "Microwave Heating for Enhancing Ef-ficiency of Analytical Operations (Review)". Inorganic Materials, 44 (14). **2008**, 1509-1519.
- [20] L .Sanchez-prado, C .Garcia-jares, M .Llompert "Microwave-assisted extraction : Application to the determination of emerging pollutants in solid samples". Journal of Chromatography A, 1217. **2010**, 2390-2414.
- [21] C .Frédéric "La Chimie Analytique Verte " CEA Saclay, France .**2013**, 7.

## **Résumé**

Ce travail résume l'état actuel de la chimie analytique verte avec un accent particulier sur les techniques de préparation d'échantillon respectueuses de l'environnement. Chimie analytique verte fait partie de la notion de développement durable. Raccourcir le délai entre la réalisation d'analyses et d'obtenir des résultats analytiques fiables sont des aspects importants de la chimie analytique verte. L'extraction avec réduction de solvants, l'application des solvants alternatifs et des extractions sans solvant sont réputées être les principales approches conformes aux principes de la chimie analytique verte.

## **Abstract**

This work summarizes the current state of green analytical chemistry with special emphasis on environmentally friendly sample preparation techniques. Green analytical chemistry is a part of the sustainable development concept. Reduced the time between analysis and get reliable analytical results are important aspects of analytical chemistry green. Extraction with solvents reduction, the implementation of alternative solvents and solvent extractions are deemed be the main approaches consistent with the principles of green analytical chemistry.