

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

TAIBI Nour El Houda Rajaa

BEN ZOUADA Wafaa

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème

**Etude de la synthèse de poly (écorce-formol) et le poly(ecorce-acétone)
en présence d'un catalyseur écologique
(SaiditeH⁺) en chimie verte**

Soutenu le 21/09/2020, devant le jury composé de :

Présidente	Mlle MOSTEFAI .A	PROFESSEUR	Université de Saida
Examinatrice	Mlle AYAT .O	MCA	Université de Saida
Examinatrice	Mme RAMDANI .A	MCB	Université de Saida
Encadrant	Mme MILOUDI .S	MAA	Université de Saida

Remerciement

Nous tenons à remercier en premier lieu le Dieu le tout puissant de nous avoir donné courage et santé pour achever ce travail.

Nous voulons tout d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à Mme «Miloudi» notre encadreur, Maitre de Assistante A à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, qui a dirigé notre travail; ses conseils et ses commentaires précieux nous ont permis de surmonter nos difficultés et de progresser dans notre mémoire de fin d'étude.

Nous adressons nos vifs remerciements à Melle MOSTEFAI Asma, Professeur à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour l'honneur de présider ses jurys, qu'elle soit assurée de notre profonde reconnaissance.

Nous remercions très sincèrement Melle Ayat *Maitre de conférences A*, Docteur à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour nous avoir honorés de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire.

Nous remercions vivement Mme «RAMDANI Amina » Maitre de conférences A à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury.

Aussi nos remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université Dr. Moulay Tahar de Saida et surtout nos enseignants durant notre cursus universitaire.

Nous remercions également l'équipe du laboratoire de recherche chimie .

Pour terminer, nous remercions toutes les personnes qui ont participées, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail ; un grand merci à tous.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,

Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage

de Tous ceux que je leurs dois,

Et au grand amour que je leurs porte.

A mes très chers frères «Boumediene et Mahieddine »

A toute la famille «TAIBI et TIRES et KRIM »

A toute mes amies

A tous mes camarades

A mes enseignants

A tout qui pensent et aiment

« RAJAA »

TAIBI NOUR EL HOUDA RAJAA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère Aicha et mon très chère père Mohammed qui

M'ont donné le courage, l'amour et toutes les

Possibilités pour réussir et terminer mes études

Afin de réaliser mon rêve d'être cadre et cela fait partie de moi.

A mes chers frères Whide , Rayan ,Oussama.

A Et a ma belle sœur Rania.

A toute la famille MALKI et BEN ZOUADA.

A toute mes amies.

Tous mes camarades.

En fin a tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de

ce travail.

WAFAA BEN ZOUADA

Liste de figures

figures	Titre	pages
I.1	Types et procédés de polymérisation	4
I.2	Formules chimique structurelle de PET	5
I.3	Polymères linéaires (a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé)	9
I.4	Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)	10
I.5	Polymères réticulé avec ponts disulfures reliant deux chaines.	10
I.6	Structures moléculaires d'un polymère thermoplastique et thermodurcissables.	11
I.7	Structure macroscopique d'un arbre-détails de différentes parties.	13
I.8	Ecorce de pin	15
I.9	Structure moléculaire de la cellulose	17
I.10	Structure des sucres simples constitufs des hémicelluloses	18
I.11	La lignine	19
I.12	Les tanins	20
I.13	Mécanismes de la synthèse du Novalaque par substitution aromatique électrophile	22
I.14	La structure chimique de la novalaque	23
I.15	Structure chimiques de l'acide sulfurique	29
I.16	Structure phyllo silicate	32
I.17	Structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique	32
I.18	Ondes électromagnétiques	36
I.19	Domaines du spectre électromagnétique utilisé en chimie moléculaire	37
I.20	Bande d'absorption dans un spectre infrarouge	39
II.1	Montage expérimentaux d'activation l'argiles	44
II.2	L'écorce de pin	45
II.3	L'écorce de pin tamisée	45
II.4	évolution de la masse d'écorce de pin en fonction de temps	46
II.5	détermination de densité d'écorce de pin au niveau de laboratoire	47

Liste de figures

II.6	détermination de la température de fusion d'écorce de pin	47
II.7	Spectre IR de la résine naturelle écorce de pin	50
II.8	Effet de rapport molaires sur le rendement dans la synthèse de REF T=50°C	52
II.9	Effet de rapport molaire sur le rendement dans la synthèse de REF T=80°C	53
II.10	Effet de rapport molaire sur le rendement dans la synthèse de REA T=50°C	54
II.11	Effet de rapport molaire sur le rendement dans la synthèse de REA T=25°C	55
II.12	Effet de rapport molaire sur le rendement dans la synthèse de REF T=80 °C sans l'utilisation de catalyseur	56
II.13	Effet de rapport molaire sur le rendement dans la synthèse de REF T=50 °C sans l'utilisation de catalyseur	57
II.14	Test de solubilité de REF	58

Liste des tableaux

Tableaux	titres	pages
I.1	Composition chimique de différentes variétés de bois	14
I.2	Composition chimiques des écorces et du bois de sapin de Douglas 11 exprimée en pourcentage massique de la masse sèche	16
I.3	Les propriétés physiques de l'acide sulfuriques	30
I.4	Comparaisons entre catalyse homogène et catalyse hétérogène	34
II.1	Tableaux des réactifs utilisés	
II.2	Evolution de la masse d'écorce de pin en fonction du temps	43
II.3	Des tests de solubilité de la résine naturelle écorce de pin	46
II.4	Bandes caractéristique de la résine naturelle écorce de pin en IR	48
II.5	Résultats de synthèse de REF T=50°C avec l'utilisation de catalyseur	50
II.6	Résultats de synthèse de REF T=80°C avec l'utilisation de catalyseur	51
II.7	Résultats de synthèse de REA T=50°C avec l'utilisation de catalyseur	53
II.8	Résultats de synthèse de REA T=25°C avec l'utilisation de catalyseur	54
II.9	Résultats de synthèse de REF T=80°C sans l'utilisation de catalyseur	55
II.10	Résultats de synthèse de REF T=50°C sans l'utilisation de catalyseur	57

Liste des schémas

schéma	Titre	pages
1	La composition chimique de l'écorce	49
2	Mécanisme réactionnel 1 (les tanins-formaldéhyde)	62
3	Mécanisme réactionnel 2 (l'alcool coumarique - formaldéhyde)	64
4	Mécanisme réactionnel 3 (l'alcool coniférylique - formaldéhyde)	66
5	Mécanisme réactionnel 4 (l'alcool sinapylique – formaldéhyde)	68
6	Mécanisme réactionnel 1 (les tanins- acétone)	70
7	Mécanisme réactionnel 2 (l'alcool coumarique-acétone)	72
8	Mécanisme réactionnel 3 (l'alcool coniférylique – acétone)	74
9	Mécanisme réactionnel 4 (l'alcool sinapylique-acétone linéaire)	76

Liste des abréviations

PET : poly Ethylène Téréphtalate.

PS : poly Styène.

PVC : poly chlorure de vinyle.

DP : degré de polymérisation.

Mt : millions de tonnes.

d : densité.

µm : micro mètre.

T_f : température de fusion.

IS : insoluble.

S: soluble

N: Azote.

S: Soufre.

IR : Infra rouge.

REF : résine Ecorce Formaldéhyde.

REA : résine Ecorce Acétone.

E/F : rapport (écorce/
formaldéhyde).

E/A : rapport (écorce/ acétone).

R_{imp} : rendement impure.

R_{pur} : rendement pur.

C₂₀H₁₄O₄ : phénolphtaléine.

C₂H₅OH : éthanol.

RMN : Résonance magnétique
nucléaire.

°C : degré de Celsius.

THF : Tetrahydrofurane.

CH₂O : Formaldéhyde.

CCl₄ : Tetrachloromethane.

C₃H₆O : Acétone.

CH₃OH : Méthanol.

CH₂Cl₂ : Dichloromethane.

CHCl₃ : Chloroforme.

C₂₀H₁₄O₄ : Phénolphtaléine.

NaOH : hydroxyde de sodium.

DMSO : diméthylsulfoxyde.

AgNO₃ : nitrate d'argent.

H₂SO₄ : acide sulfurique.

Ba(OH)₂ : L'hydroxyde de baryum.

C₂H₂O₄, 2H₂O : Acide oxalique.

Ba(Cl)₂ : Le chlorure de baryum.

NaHCO₃ : Hydrogénocarbonate de
Sodium.



SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des schémas

Sommaire

Introduction	1
I .Généralité sur les polymères.....	3
I.1.La polymérisation	3
I.2.Types et procédés de polymérisation.....	4
I.2.1.Réaction de polycondensation	4
I.2.2 Polymérisation radicalaire.....	5
I.3.Procédé de polymérisation	6
I.3.1.Polymérisation en masse.....	6
I.3.2. Polymérisation en solution.....	6
I.4.Composition de chaine de polymère	7
I.4.1.Un homopolymère	7
I.4.2.Un copolymère	7
I.5.Classification des polymers.....	7
I.5.1.polymères monodimensionnels.....	8
I.5.2.polymères bidimensionnels.....	8
I.5.3.polymères tridimensionnels.....	8
I.6.Structure des polymères	8
I.6.1.Polymères linéaires.....	8
I.6.2.Polymères ramifiés.....	9
I.6.3.polymères réticulés	10

I.7.Classification selon le comportement thermique.....	10
I.7.1.Thérmoplastiques	11
I.7.2.Thérm durcissables	11
I.7.3.Élastomères	11
I.8.Selon l'origine.....	12
I.8.1.Polymères artificiel.....	12
I.8.2. Polymères naturels	12
II. Le bois	13
II.1.Généralités sur le bois	13
II.2.Composition chimique du bois	13
II.3.1.L'écorce	14
II.3.2.Chimie générale des écorces	15
II.4.Composition chimique des écorces	16
II.4.1.Les polysaccharides	16
II.4.1.1.La cellulose	16
II.4.1.2.Les hémicelluloses	17
II.4.1.3. Les pectines	18
II.4.2.La lignine	18
II.4.3.Les composés extractibles	19
II.4.4.Les tanins	20
III Les résines phénoliques	20
III.1. Introduction	20
III.2. La chimie des résines phénoliques	21
III.3.Résines Novolaque	21
IV. Chimie verte et catalyse	23

IV.1.Introduction	23
IV.1.1.Généralité et histoire sur la chimie verte	24
IV.1.2.Les principes de la chimie verte	24
IV.2.Les catalyseurs	26
IV.2.1.Généralité	26
IV.2.2.Définition	27
IV.2.3.Les de grandes catégories de catalyse	27
IV.2.3.1.Catalyseur homogène définition	28
IV.2.3.2.Catalyseur acido- basique	28
1-1 Exemples sur catalyse homogène (des catalyseurs acides de Bronsted)	28
IV.2.4.Acide sulfurique (formule H₂SO₄)	28
IV.2.4.1.Propriété chimique	29
IV.2.4.2.Les propriétés physiques	30
IV.2.4.3.Les dangers	30
IV.2.5. Catalyseur hétérogène définition	30
IV.2.5.1. Définition et structure d'argile	31
IV.2.5.2.Activation d'argile	32
IV.2.5.3.Les applications des argiles	32
IV.2.6.Comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène	33
V. Technique d'Analyse Spectroscopiques	35
V.1. Introduction	35
V.2.1.Spectroscopie d'absorption ultraviolette – visible (UV-Vis)	37
V.2.2.Principe	38
V.3.Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)	38
V.3.1.Principe	38

V.3.2.Présentation et interprétation de spectre infrarouge.....	39
V.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	40
V.4.1. Principe de résonance magnétique.....	40
V.4.2.Méthode d'interprétation d'un spectre RMN	41
V.5 Banc Kofler	42
V.5.1 Introduction	42
V.5.1.2 Présentation du banc Kofler.....	42

CHAITRE II : PARTIE EXPERIMENTA

1 Introduction	43
1.1 Réactifs et produits utilisé.....	43
1.2 Appareils et instruments utilisés.....	43
1.3 Activation de l'argile au niveau du laboratoire	44
2.1 Etude de la résine naturelle (écorce de pin)	44
2.2. Détermination de temps nécessaire pour le séchage.....	44
2.3 Détermination des propriétés physico-chimiques de l'écorce	46
2.3.1.La densité	46
2.3.2. La température de fusion	47
2.3.3. La solubilité	48
2.4. La composition chimique de l'écorce	49
2.5. Caractérisation par spectroscopie IR.....	50
3. Synthèse de REF et REA.....	51
3.1. Synthèse de REF	51

3.1.1. Introduction	51
3.1.2. Les tests analytiques de REF avec l'utilisation de catalyseur à températures 50°C ,80°C.....	51
3.2.Les tests analytiques de REA	54
3.2.1. Les tests analytiques de REA avec l'utilisation de catalyseu à températures 50°C et 25°C	54
3.3. Les tests analytiques de REF sans l'utilisation de catalyseur à températures 50°C et 80°C.....	57
4. Synthèse du Poly (Ecorce-formaldéhyde) linéaire.....	60
4.1. Mode Opérateires	60
4.2. Schéma réactionnel 1 (les tanins-formaldéhyde).....	61
4.3. Schéma réactionnel 2 (l'alcool coumarique, -formaldéhyde).....	64
4.4. Schéma réactionnel 3 (l'alcool coniférylique –formaldéhyde).....	65
4.5. Schéma réactionnel 4 (l'alcool sinapylique –formaldéhyde).....	67
5. Synthèse du Poly (Ecorce-acétone) linéaire	69
5.1. Mode Opérateurre	69
5.2. Schéma réactionnel 1 (les tannins-acétone).....	69
5.3 .Schémas réactionnel 2 (l'alcool coumarique -acétone)	71
5.4. Schémas réactionnel 3 (l'alcool coniférylique –acétone).....	73
5.5 .Schémas réactionnel 4 (l'alcool sinapylique-acétone linéaire).....	75

Conclusion.

Annexes.

Résumé.



Introduction

Introduction générale

Introduction générale :

La chimie organique est la science qui étudie les molécules constituées d'un ou plusieurs atomes de carbone liées entre eux d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode).

Le chimiste allemand Hermann Staudinger introduit le terme de macromolécule en chimie, exposant ses idées révolutionnaires sur la possibilité de créer des molécules de n'importe quelle dimension en ajoutant indéfiniment des atomes, au moyen de liaisons covalentes¹. Cette découverte a été le point de départ de nombreuses études sur de nouveaux matériaux combinant à la fois : souplesse, légèreté et résistance, ce sont les polymères².

Il est de bon temps de continuer à considérer la chimie comme une science polluante dommage parce qu'on n'oublie que la chimie c'est d'abord comme une grande industrie tous ce que nous on trouve verres, plastiques, tissus, médicaments c'est la chimie qui les produits mais évidemment il y'a des progrès à faire pour respect de l'environnement et bien les chimiste ont pris ça considération et aujourd'hui on peut dire qu'on est en développement révolutionnaire de la chimie, on prend la chimie verte, c'est une chimie qui se propose de consommer tous les procédés les plus polluants, les plus consommateurs d'énergie, les plus utilisateurs de ressources chère et plus abondant donc consommer tous ces procédés en nouveau procédés dans lequel on fait attention à tous ça c'est pour ça on a choisis l'écorce comme monomère et la Saidit H⁺ comme catalyseur dans notre travail.

L'objectif de ce travail est de synthétiser deux résines naturelles REF et REA écologiques à l'échelle de laboratoire à partir d'une résine naturelle (écorce de pin) et/ou le formaldéhyde et l'acétone à des rapports molaires différents(E/F et E/A) en présence d'un catalyseur acide la Saidit H⁺.

¹ Microsoft ® Encarta ® 2009. © 1993-2008 Microsoft Corporation

² O. Belaidi, mémoire de magister, Option : Physique des polymères UABB Tlemcen, 2007

Introduction générale

Le mémoire est organisé de la manière suivante : dans

La première partie : nous présentons des généralités sur les polymères leurs synthèses et leurs propriétés, généralité sur le bois, chimie générales des écorces, résine phénolique, chimie verte et catalyse et techniques d'analyses.

La deuxième partie : partie expérimentale où nous décrivons l'activation d'argile, l'étude de la résine naturelle (écorce de pin) ; le temps nécessaire pour le séchage, les propriétés physico-chimique des écorce (la densité, température de fusion et la solubilité) et la composition chimique de l'écorce et après nous avons débuté notre travail par des tests analytiques afin d'aboutir à la synthèse finale ; nous avons termine notre travail par la synthèse de REF et REA avec des suppositions des schémas et des mécanismes réactionnels.

Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion générale.



Etude bibliographique

I.1 .Généralité sur les polymères :

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère¹.

I.2.La polymérisation :

Est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).² Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation; la polycondensation et la polymérisation en chaîne.³

Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés⁴.

¹ Rapport de l'association Cercle national de recyclage «les emballages plastiques: de la fabrication a la valorisation», avril 1999, disponible sur le site :www.cerclere.

² Auzias F.,Bonnell A., Pot D. : Evolution des ciments dentaires: du ciment aux orthophosphates au ciment au ionomère de verre. Encycl. Med. Chir. (ParisFrance),Odontologie, 23065 K10 , 9-1989: 14p.

³ :M. Medkour, Polymères: synthèse macromoléculaire; offices des publications universitaires (année).

⁴ D.J. Lougnot, Techniques d'utilisation des photons, chap.5, collection Electra. Dopee, 85, Paris, 245, (1992)

Types et procédés de polymérisation :

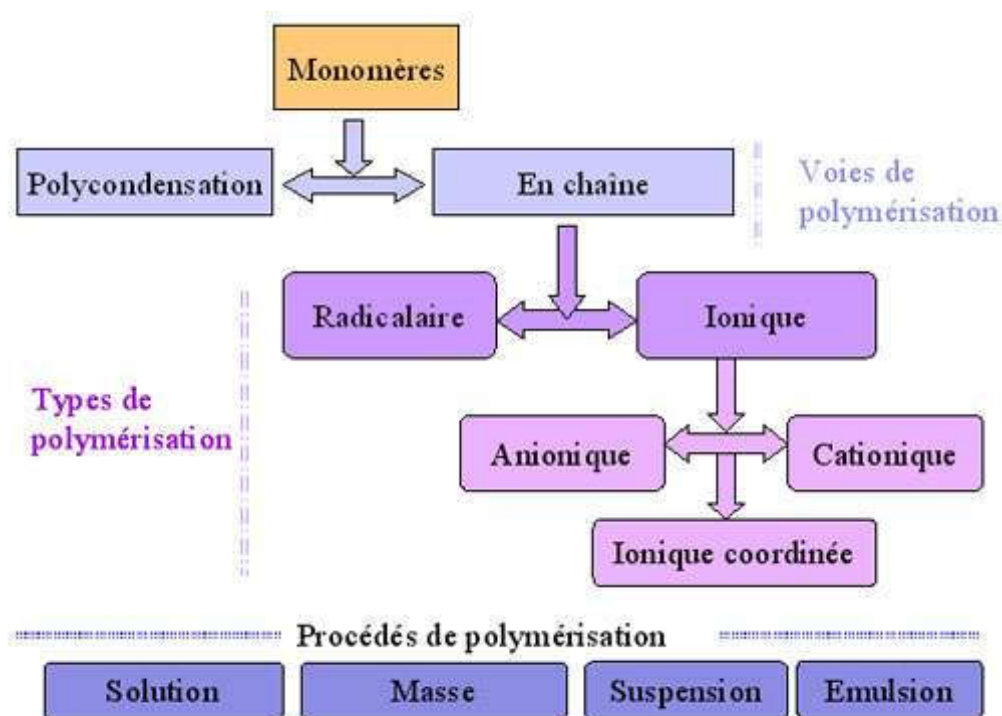


Figure I.1 : types et procédés de polymérisation

I.2.1. Réaction de polycondensation :

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool⁵.

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite

⁵ Gottfried, W. Ehrenstein, F. Montagne, « Matériaux polymères : Structure, propriétés et application », Ed Hermes Science, 2000, pp 59-63.

du polymère ⁶. On distingue quatre techniques de polycondensation: La polycondensation en masse; la polycondensation en solution ; La polycondensation en suspension et à l'état solide ; la polycondensation interfaciale.

. L'un des polycondensats les plus connus est le PET : Poly Ethylène Téréphtalate.

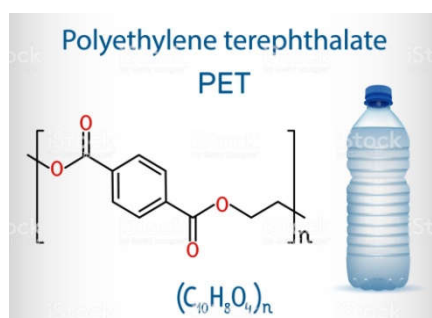


Figure I.2 : formules chimiques structurelle de PET⁷

I.2.2 Polymérisation radicalaire:⁸

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne, l'espèce active est un radical libre : elle s'applique à un grand nombre de monomères. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles :

L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif.

La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.

La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

⁶ G.Champetier, L.Monnerie, «Introduction à la chimie moléculaire-technique de la polymérisation et de la polycondensation»,Ed Masson, 1969, pp75.

⁷ Anonyme :<https://www.istockphoto.com/fr/vectorel/poly%C3%A9thyl%C3%A8ne-t%C3%A9phtalate-ou-pet-polyester-pete-mol%C3%A9cule-de-polym%C3%A8re-gm1163211250-319330955>

⁸ U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J. Appl. Polym. Sci. 56, 12, 1547-1555 (1995).

I.3.Procédé de polymérisation :

I.3.1.Polymérisation en masse :

Dans ce cas il n'y a ni solvant , ni diluant. Le monomère est directement polymérisé sous l'action de la chaleur, de radiations ou d'un amorceur.

On a une augmentation de la viscosité , de la chaleur et consommation du monomère.

Selon la solubilité du polymère à synthétiser, la polymérisation en masse peut être :

- homogène : le polymère est soluble dans son monomère, le milieu peut alors se solidifier. C'est le cas du polystyrène (PS) à partir du styrène ;
- hétérogène : le polymère n'est pas soluble dans son monomère, le polymère peut alors précipiter à partir d'un certain degré de polymérisation. C'est le cas du poly(chlorure de vinyle) (PVC) à partir du chlorure de vinyle (gazeux) sous pression.⁹

Le procédé « masse » permet des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement.

La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie¹⁰.

I.3.2. Polymérisation en solution :

Dans une réaction de polymérisation en solution, les molécules monomères sont ajoutées dans un solvant inerte, dont la température d'ébullition synchronise avec la température souhaitée ou requise pour la polymérisation. Une partie du solvant s'évapore pendant le processus de polymérisation et on obtient donc des polymères à basse degrés de polymérisation ou il va être précipiter à un certain degré de polymérisation et dans ce cas, la polymérisation en solution donne des polymères de bonne homogénéité. Cette méthode exige une quantité de solvant assez importante pour limiter la viscosité du milieu. L'isolation

⁹ Anonyme https://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_de_polym%C3%A9risation

¹⁰ M.S.Bhatnagar, «A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers) », 1st Edition, S. Chand &company LTD, India, 1984, pp 5,131

du polymère ce fait soit par l'évaporation du solvant ou par l'addition d'un excès d'un non solvant¹¹.

I.4.Composition de chaine de polymère :

Selon la nature des motifs répétitifs qui se trouve dans une chaine polymère on distingue deux types :

I.4.1.Un homopolymère :

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Ou sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes¹².

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

I.4.2.Un copolymère :

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.¹³

I.5.Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres Selon leur structure :

¹¹ Gottfried w.Ehrenstien Fabienne montagne, matériaux polymères (structures, propriétés et applications), Paris Hernés Science publication(2000) P : 67, 60-62

¹² S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).

¹³ [\(16/6/2019\)](http://chimie.sup.pagesperso-orange.fr/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.html).

I.5.1. polymères monodimensionnels¹⁴ :

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères .

I.5.2. polymères bidimensionnels :

Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.

I.5.3. polymères tridimensionnels :

Qui résultent de la polymérisation de monomère dont la valence moyenne est supérieure à deux ou de la réticulation de chaînes de polymères. Leur dimension peut être considérée comme infinie.

I.6. Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I.6.1. Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.¹⁵

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

¹⁴ Michel Fontanille, Yves Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Editeur : Dunod 2002 p7

¹⁵ R. Harry, A. Cock, F.W. Lampes, J.E. Marck, «Contemporary polymer chemistry : chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization», Ed Pearson education, 2003, pp 4,78.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse, la transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure I.3 donne différents exemples polymères linéaires.¹⁶

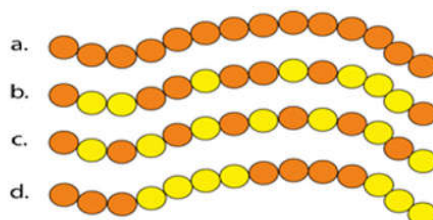


Figure I.3 : polymères linéaires (a: homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. : copolymère séquencé)¹⁷

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

I.6.2. Polymères ramifiés¹⁸:

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires .et indiquée sur la Figure I .4

¹⁶ Déterre R., Foyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris

¹⁷ <http://campus/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf>. (18/03/2019).

¹⁸ M.S.Bhatnagar, «A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers) », 1st Edition, S. Chand &company LTD, India, 1984, pp 5,131.

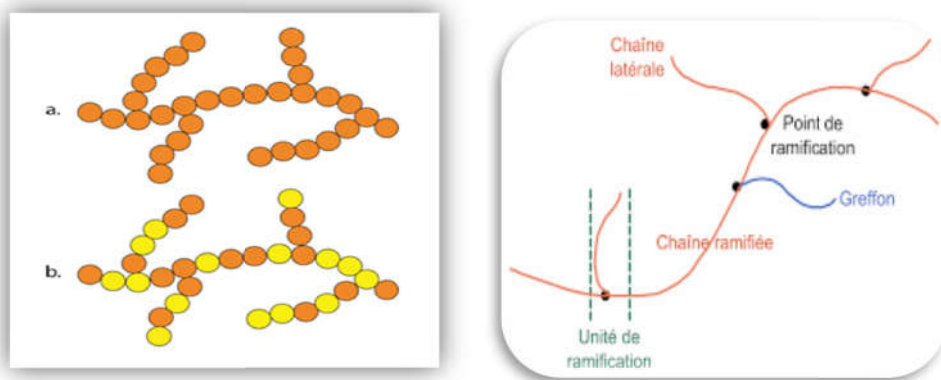


Figure I.4 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) ¹⁷

I.6.3. polymères réticulés ¹⁹:

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

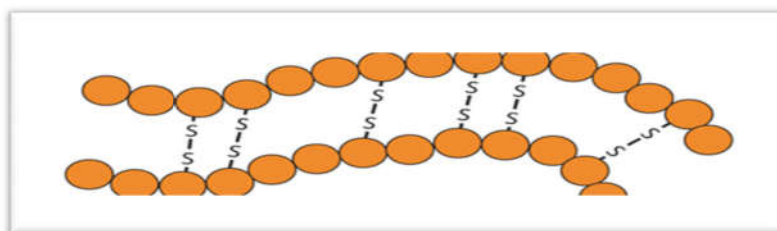


Figure I.5 : polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes ¹⁷.

I.7. Classification selon le comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :²⁰

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables
- Les élastomères.

¹⁹ J.Bost, «Matières plastiques.I.Chimie application», Techniques et documentation, Ed Lavoisier, 1985, pp 88-105,126,388.

²⁰ Christophe Chassanieux, Hervé Lefebvre, Sagrario Pascual, L'indispensable en polymères, Ed Breal, p 110 et 111.2008

I.7.1. Thermoplastiques :

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Contrairement aux thermodurcissables, le processus de ramollissement et de durcissement peut être récupérés et recyclés. Leur mise en œuvre est aisée une gamme d'objets peut être obtenu après solidification.

I.7.2. Thermodurcissables²¹ :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci.

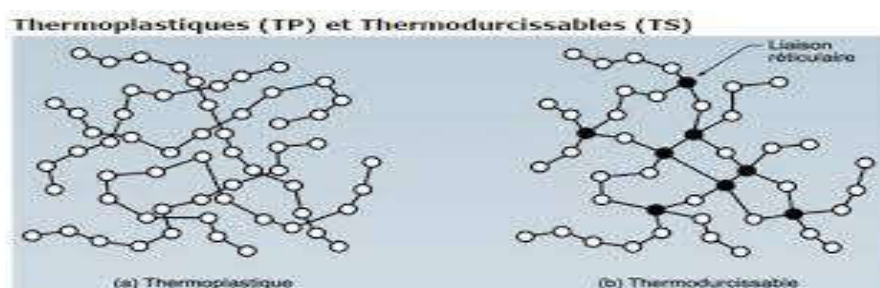


Figure I.6 : Structure moléculaire d'un polymère thermoplastique et thermodurcissable (tiré de : Recycled Plastics, 2014)

I.7.3. Élastomères :

Un élastomère est un polymère constitué de chaînes longues et flexibles qui possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations.²² Il se caractérise aussi par le quasi recouvrement de ses propriétés initiales quand la sollicitation cesse. La recouvrement est rendu possible

²¹ J.-M. Berthelot, Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures. MASSON ed. Vol. 2 2^e édition. 1996. 620

²² Marisa C.G. Rocha, Antonio H.M.F.T. Silva, Fernanda M.B. Coutinho and Ana Lucia N. Silva. Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design. Polymer Testing, 2005, vol 24,

par la vulcanisation qui est un processus de création de liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, celles-ci formant alors un réseau tridimensionnel stable.²³

I.8.Selon l'origine :

On peut classer les polymères en trois groupes (polymères artificiels, Les polymères naturels, Les polymères synthétiques).

I.8.1.Polymères artificiels²⁴ :

Les polymères synthétiques sont à la base des matériaux plastiques qui sont de plus en plus utilisés, et ce dans un nombre toujours croissant d'applications. Il existe une grande variété de polymères synthétiques et de nombreuses façons de les associer, chaque plastique répondant à des besoins spécifiques en termes de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques. Deux grandes catégories de polymères sont utilisées pour élaborer des composites : les matériaux polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et les thermoplastiques qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés, mis en forme une fois leur température suffisamment élevée. Parmi ces polymères on distingue :

- les polymères organiques obtenus à partir monomères carbonés.
- les polymères inorganiques obtenus à partir des autres monomères principalement des dérivés du silicium, de l'aluminium.

I.8.2. Polymères naturels²⁵ :

Les polymères naturels qui ont pour origine la matière vivante (bois, cuir, coton, soie, laine). sont issus des règnes végétal ou animal ex : cellulose, amidon, la soie naturel l'écorce de pin ...etc.

²⁴ Christophe Chassanieux, Hervé Lefebvre, Sagrario Pascual, L'indispensable en polymères, Ed Breal, p 110 2013

²⁵ Guy Lv(contribution au recyclage des polypropylène par une thermolise Ménagée en solution .thèse d'état de l'Université Claude Bernard –lyon

II. Le bois :

II.1.Généralités sur le bois :

Le bois est un matériau noble, composite d'origine végétale, produit par les arbres vivants. Il est également un matériau bio polymérique dont la structure est cellulaire, poreuse, hiérarchique et présente plusieurs niveaux de structure, chacune bien organisée ²⁶ . La structure du bois possède d'étonnantes capacités de variabilité qui sont dues à la fois au caractère héréditaire de sa structure, à son origine végétale ainsi qu'aux conditions environnementales changeantes et cycliques suivant lesquelles les arbres croissent.

Le tronc d'un arbre est constitué de bois, d'écorce et d'une couche mince située entre le bois et l'écorce, appelée cambium (figure I.7). La fonction de cette couche est de produire les cellules du bois et de l'écorce. Les cellules du bois remplissent plusieurs fonctions, elles ont un rôle de tissus conducteur où circulent la sève brute ou sève ascendante de la racine vers les branches, de soutien de l'arbre (résistance au vent) et de mise en réserve nutritives sous forme d'amidon.

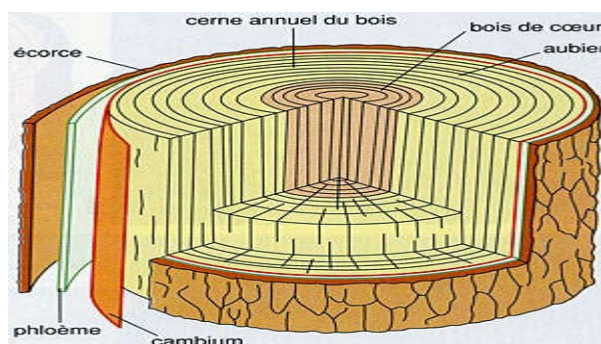


Figure I.7 : Structure macroscopique *d'un* arbre - détails des différentes parties du tronc

II.2.Composition chimique du bois :

La composition chimique du bois est complexe et très hétérogène. Le bois est essentiellement composé de trois bio polymères : de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine mais aussi d'extractibles. Ces éléments sont les principaux composants

²⁶ Stevanovic T., Perrin D. Chimie du bois, Ed. Lausanne(2009).

macromoléculaires des parois cellulaires et représentent environ 95 % en masse des composés présents dans le bois. A ces trois principaux constituants viennent s'ajouter des composés minoritaires à faible poids moléculaires tels que les substances minérales et les extractibles. Ils sont qualifiés d'extractibles car ils peuvent être extraits du bois grâce à des solvants plus ou moins neutres. La proportion relative des différents constituants varie en fonction des essences de bois (**Tableau I.1**)²⁷.

Tableau I.1 : Composition chimique de différentes variétés de bois

BOIS	Résineux		Feuillus	
	Sapin	Pin maritime	Chêne	Hêtre
Cellulose (%)	48,2	47,1	44	44,8
Hémicelluloses (%)	20,5	25,2	19	38,2
Lignine (%)	26,9	25,6	20	22,5
Substances protéiques (%)	0,6	0,9		1,1
Résines (%)	1 à 1,8	2 à 4	0,7	0,3 à 0,9
Extraits à l'eau chaudes (tanins, gommes)	3,7	1,3	13,5	2,8
Cendres (%)	0,66	0,3	0,4	0,83

II.3.1.L'écorce :

La première couche, située vers l'extérieur, prend le nom commun d'écorce²⁸ elle assure le revêtement du tronc, des branches et des racines.

L'écorce est une protection de l'arbre contre les intempéries, les insectes ou tout type de stress lié à l'environnement, elle comprend en fait un ensemble de tissus produits par le fonctionnement du cambium vers l'extérieur du tronc lors de sa croissance. La partie externe de l'écorce comprend le phellogène, assise méristématique, qui génère vers l'intérieur le phelloderme et vers l'extérieur le suber. Ces trois tissus constituent le périderme, qui protège la structure secondaire de l'arbre

²⁷ Briane, D., Doat, J., Guide Technique de la Carbonisation. EDISUD, 1985.

²⁸ Raven PH, Evert RF, Eichhorn SE (1999) Biologie végétale. 6ème edn. De Boeck, Bruxelles, Belgique, p 944.

et remplace l'épiderme de la structure primaire. Le suber, couramment appelé liège, est la couche protectrice de l'écorce.²⁹



Figure I.8 : écorces du pin

II.3.2.Chimie générale des écorces :

Les écorces sont, en général, constituées d'une fine couche intérieure (phloème) et d'une couche externe (rtyidom) séparées par une couche intermédiaire (periderme)³⁰ , l'écorce et le bois sont composés majoritairement de polysaccharides tels que la cellulose, les hémicelluloses et les pectines, de substances phénoliques telles que les tannins et les lignines et dans de plus faibles proportions de composés minéraux, de cires et de terpènes. Le Tableau.I.2 représente la répartition des différents

²⁹ Huang Z, Liao L, Wang S, Lui Y (2000) Dynamics of phenolics content of Chinese fir stumproots and the rhizosphere soil and it's allelopathy. The journal of applied ecology 11 (2):190-192.

³⁰ S. Gendrault .S.Giovando , Thèse Modification et stabilisation de la réactivité de tanins traités chimiquement : applications à la préparation de résines adhésives et de mousses écosoutenables. 14 novembre 2013.

constituants du bois et écorces de sapin de Douglas. Leur répartition est fonction de l'espèce ou encore de l'âge de l'arbre.³¹

Tableau I.2 : Composition chimique des écorces et du bois de sapin de Douglas¹¹ exprimée en pourcentage massique de la masse sèche .

	arabinanes	galactanes	glucanes dont cellulose	Mannanes	xylanes	Composés extractibles	Lignines
bois	1,1	2,6	47,8	12,9	3,8	1,7	27,3
écorces	3,4 1	1,6	27,7	3	2,3	25,9	34,5

II.4.Composition chimique des écorces :

II.4.1.Les polysaccharides :

II.4.1.1.La cellulose :

La cellulose est la molécule la plus abondamment synthétisée sur Terre en représentant au moins la moitié de la biomasse. C'est aussi le polymère naturel le plus valorisé, que ce soit sous forme de fibres textiles, de papier ou à l'état modifié d'esters (acétates ou nitrates de cellulose) ou encore d'éthers. Cet homopolymère linéaire a pour unité de répétition le cellobiose

La cellulose est un homopolymère de type β -D-glucane. Son motif répétitif, composé de deux unités β -D-glucopyranoses liées par une liaison glycosidique β -1-4, est appelé cellobiose Figure I.9 . Chaque unité d'anhydroglucose possède trois groupes hydroxyle en position C2, C3 et C6, permettant à la cellulose de participer à des réactions typiques des alcools primaires et secondaires. Les extrémités d'une chaîne de cellulose ne sont pas identiques : une des extrémités, composée d'une fonction hémiacétal, est réductrice tandis que la seconde extrémité de la chaîne, constituée

³¹ J. Robinson, J.D. Keating, S.D. Mansfield, J.N. Saddler, The fermentability of concentrated softwood-derived hemicelluloses fractions with and without supplemental cellulose hydrolysates. *Enzyme and Microbial Technology*, 2003, 33, 757-765

par un groupement alcool, est non réductrice. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose (exprimant ici le nombre d'unités glucoses) est d'environ 10000 dans le bois et peut atteindre 15000 pour des linters de coton³².

La cristallinité de la cellulose contenue dans les écorces est également plus faible que pour la cellulose du bois. La cellulose des écorces est plus sensible aux procédures d'extraction et d'isolation que la cellulose du bois³³.

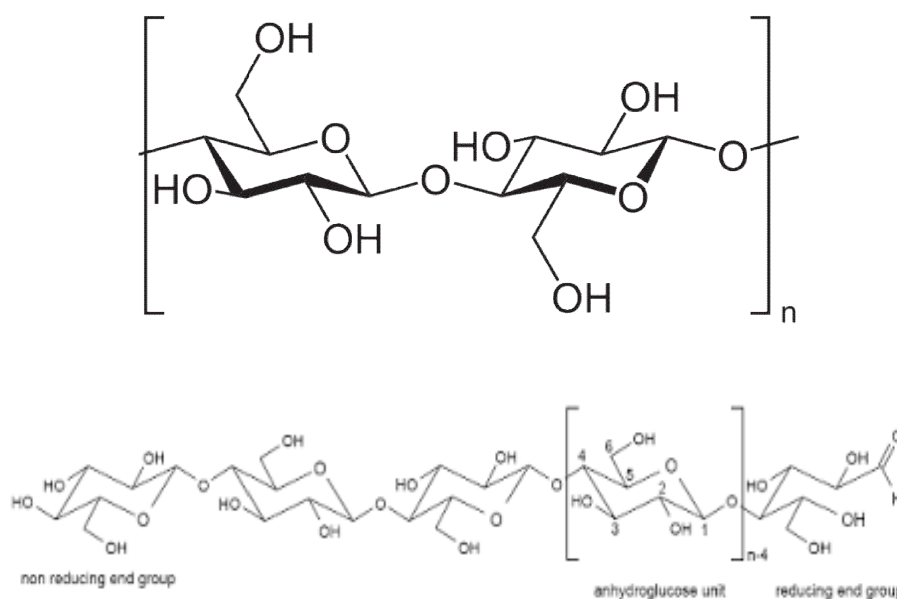


Figure I.9 : Structure moléculaire de la cellulose

II.4.1.2. Les hémicelluloses :

Les hémicelluloses sont une classe de polysaccharides hétérogènes plus ou moins ramifiés dont les unités osidiques sont de nature variée et reliées entre elles par des liaisons osidiques α ou β . Ces monomères essentiellement présents sous forme pyranose, sont des hexoses (glucose, galactose, mannose), des pentoses (rhamnose, xylose), des déoxyhexoses (rhamnose, fucose) et des acides uroniques³⁴ (acide galacturonique, acide glucuronique).

³² D. Fengel et G. Wegener, Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, 1983.

³³ M. Rowell : Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, United States, 2005.

³⁴ R. Alén, Structure and chemical composition of wood, Papermaking Science and Technology, 2000, 3, 11-57.

Concernant la nomenclature des hémicelluloses, le suffixe " ane " désigne la nature polymérique de l'axe osidique, précédé directement par le nom de la chaîne principale. Par exemple, les arabinoglucuronoxylanes et des gluco galactomannanes, qui sont des hémicelluloses caractéristiques du sapin de Douglas ³⁵. Deuxième polysaccharide le plus abondant après la cellulose³⁶.

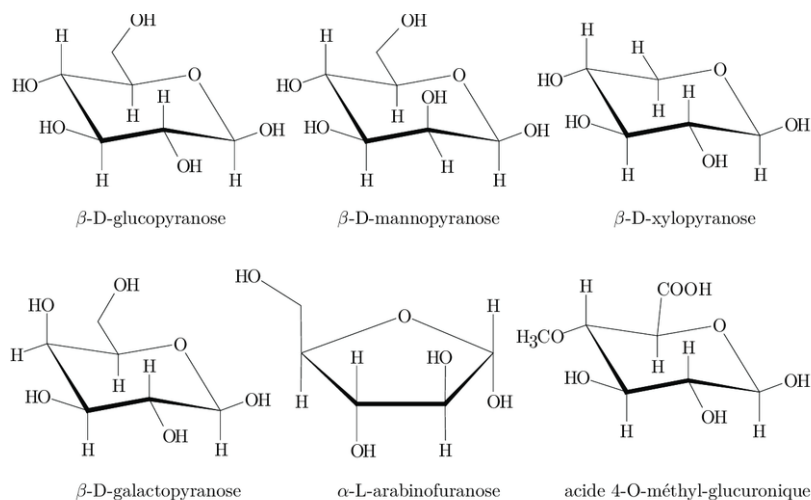


Figure I.10 : Structure des sucres simples constitutifs des hémicelluloses

II.4.1.3. Les pectines :

Les pectines constituent un groupe d'hétéropolysaccharides. Très peu présentes dans le bois, elles représentent environ un tiers de la masse d'écorces. Elles possèdent une structure polymérique dont la chaîne principale est formée par la liaison d'unités acide α -Dgalacturonique et sur laquelle s'insèrent des résidus α -L-rhamnosyles donnant naissance à des « coudes pectiques »³⁷.

II.4.2. La lignine :

La lignine est un composant majeur des végétaux, sa proportion varie en fonction de l'espèce variétale.

³⁵ J. E. Winandy, J. J. Morrell, Relationship between incipient decay, trength, and chemical composition of Douglas fir heartwood. Wood and Fiber Science. 1993, 25 (3), 278-288.

³⁶ C. Moine, P. Krausz, V. Chaleix, O. Sainte-Catherine, M. Kraemer, V. Gloaguen, Structural Characterization and cytotoxic properties of a 4-O-Methylglucuronoxylan from Castanea Sativa. Journal of Natural Products, 2007, 70, 60-66.

³⁷ M. C. Jarvis, Structure and properties of pectin gels in plant cell walls, Plant. Cell. Environ., 1984, 7, 153-164

Dans son état naturel, la lignine est une macromolécule amorphe issue de la polymérisation aléatoire oxydative de trois monolignols (alcool phénylpropénoïques) : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique

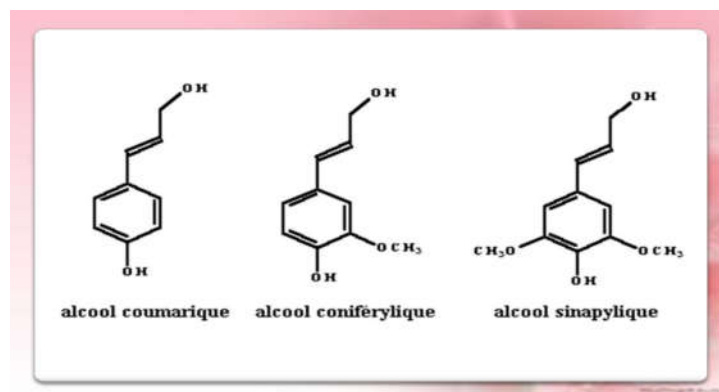


Figure I.11 : La lignine

Contrairement à d'autres polymères végétaux, tels que la cellulose, pour lesquels une formule structurale générale existe, la structure des lignines ne peut pas être définie de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques car elles sont liées entre elles de façon multiple et en fonction de l'espèce variétale.

II.4.3. Les composés extractibles :

Les écorces sont également composés de molécules Ces constituants sont de nature organique ou inorganique (sels minéraux à base de calcium, de magnésium ou de potassium). Les principaux constituants organiques sont les tanins hydrolysables et condensés, les terpènes, les sucres circulants et des composés aliphatiques comme les cires et les acides gras. Ces derniers apportent aux écorces et au bois une couleur, une odeur ou encore l'hygroscopicité.

II.4.4. Les tanins :

Les tanins sont par définition, des substances poly phénoliques d'origine végétale dont la masse moléculaire est comprise entre 500 et 3000 Da. Contrairement aux lignines, ces composés sont solubles. On peut les classer en deux catégories : les tanins hydrolysables (ou gallotanins) et les tannins condensés³⁸

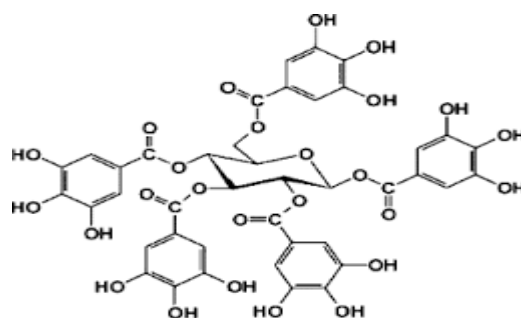


Figure I.12 : Les tanins

III Les résines phénoliques :

III.1. Introduction :

Les polymères ou résines phénoliques comprennent une grande famille d'oligomères et les polymères, qui sont des produits différents de phénols ayant réagi avec du formaldéhyde, ils sont des matériaux synthétiques polyvalents avec une large gamme d'applications commerciales contre-plaqué adhésifs représentent près de la moitié de toutes les applications phénoliques tandis que le bois de liaison et les matériaux d'isolation font aussi une portion importante.³⁹

Les résines phénoliques ont été découvertes par Baeyer en 1872 grâce à une réaction de phénols et de l'acétaldéhyde (catalyse acide), Kleeberg a trouvé en 1891 que des produits résineux pourraient également être formés par réaction du phénol avec le formaldéhyde, mais Baekeland qui a accordé des brevets en 1909

³⁸ M. Metche, M. Girardin, Les tanins végétaux. Les polymères végétaux. Editions Monties, Bordas, 1980, 252-287

³⁹ Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, 1994.

décrivant à la fois le résol catalysée par une base et en présence de catalyse acide des produits novolacs (connu sous le nom de bakélite résines).⁴⁰

Les résines phénoliques sont utilisées couramment dans l'industrie et elles ont été développées très tôt, dès l'année 1908. Néanmoins, le mécanisme de polymérisation des résines phénoliques avec le formaldéhyde n'est pas complètement compris étant donné la complexité particulière du mécanisme de condensation de ces résines.⁴¹

III.2. Chimie des résines phénoliques :

La réaction de polymérisation du phénol et du formaldéhyde se fait sous catalyse acide, ou sous catalyse alcaline. L'attaque du formaldéhyde se fait en position ortho et/ou para du groupement alcool du phénol (carbone C2, C4, C6). Ainsi, le formaldéhyde et le phénol donnent des méthylolphénols et des diméthylolphénols.

Ensuite, la synthèse des résines phénoliques nécessite la formation d'un pré polymère linéaire. Celui-ci se forme par réaction d'un groupe méthylol sur un phénol libre, ou sur un méthylolphénol. Cette réaction donne la voie de synthèse des résines novolacs, sous catalyse acide, avec un défaut de formaldéhyde et la voie des résols, sous catalyse alcaline, avec un excès de formaldéhyde.

Une résine de type novolac ne possède pas de groupe méthylol réactif, c'est pourquoi sa réticulation nécessite un durcisseur. Pour achever la polymérisation, un ajout de formaldéhyde.

III.3. Résines Novolac :

Les précurseurs les plus courants pour la préparation des oligomères et des résines Novolac, Trois réactivités de substitution aromatique électrophile sont disponibles sur le phénol qui donnent lieu à trois types de liens entre les cycles aromatiques, c'est-à-dire ortho-ortho, ortho-para, et para-para. La complexité de l'isomère conduit à des amorphes matériels, pour une chaîne de Novolac avec 10

⁴⁰ A. Knop and L. A. Pilato, *Phenolic Resins—Chemistry, Applications and Performance*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

⁴¹ A. Pizzi et K. Mittal : *Handbook of adhesive technology*. Marcel Dekker, New York, United States, 2003.

groupes phénol isomères⁴¹ ce qui rend la séparation de composés phénoliques purs à partir du novolaques presque impossible.

Novolaques sont préparés avec un excès de formaldéhyde par rapport au phénol dans des conditions acides, figure I.13

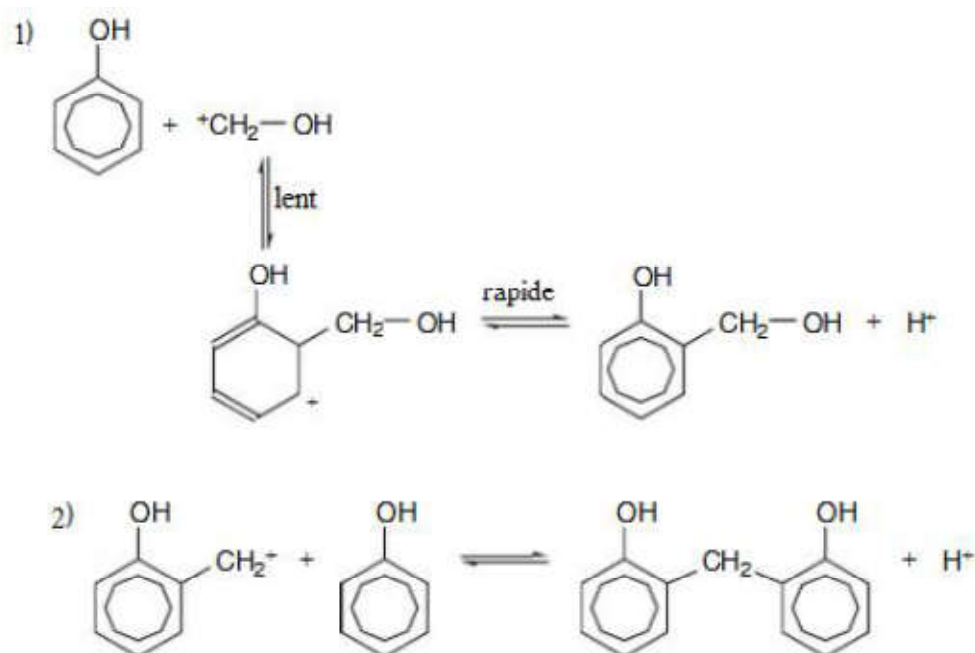


Figure I.13 : Mécanisme de la synthèse du Novolaque par substitution aromatique électrophile.

La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est exothermique. Par conséquent, la température doit être contrôlée pour éviter l'accumulation de chaleur, en particulier pendant les premiers stades de la réaction .

Avec un catalyseur acide, les premiers termes de la condensation sont des dihydroxydiphénylméthanés. La réaction se poursuit en donnant des macromolécules.

linéaires de masse moléculaire peu élevée, de l'ordre de 500 à 1000 monomères. Ces polymères sont solubles dans l'alcool et sont employés comme succédanés de la gomme laque dans l'industrie des vernis (Novolaque)⁴².

⁴² A. Knop and W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, New York, 1979.

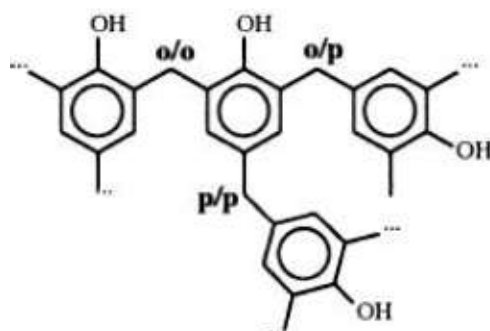


Figure I.14 : la structure chimique du Novolaque

IV. Chimie verte et catalyse :

IV.1.Introduction :

Les progrès effectués dans le domaine de la recherche depuis le début du XIX siècle ont propulsé la chimie organique dans l'ère de la production industrielle. La réalisation de synthèses organiques à grande échelle et la recherche continue d'optimisation des procédés donnent aujourd'hui une importance économique considérable à la chimie organique. Preuve de la diversité et de l'intensité des recherches, plus d'un million de composés organiques ont été aujourd'hui identifiés et caractérisés, beaucoup d'entre eux ayant une application dans notre vie quotidienne.

Voici les secteurs industriels les plus dépendants de la chimie organique :

- La chimie lourde, qui assure la fabrication des matières plastiques et du caoutchouc. Cette production en gros tonnages s'effectue en peu d'étapes et à partir de matières premières accessibles.
- La chimie fine, qui élabore des molécules plus complexes et en volume de production plus restreint.
- La parachimie, dont les produits possèdent des propriétés bien connues du grand public (détergents, savons, encres, produits de beauté, colles...)
- La pharmacie, qui élabore les principes actifs des médicaments (analgésiques,

antibiotiques,etc....)⁴³

La synthèse de certains de ces composés s'accompagne également de la production d'une quantité importante de déchets (bouteilles, sacs, emballages, etc.)C'est le raison principale pour la découverte de la chimie verte .

➤ **IV.1.1.Généralité et histoire sur la chimie verte :**

En 1991, Anastas qui était alors le responsable de la Direction générale de la Chimie industrielle à l'Agence pour la protection de l'environnement des États-Unis, a énoncé le concept de Green Chemistry⁴⁴ La chimie verte, aussi appelée la chimie renouvelable, est une philosophie de la recherche chimique et du génie chimique qui encourage la conception des produits et des processus chimiques qui diminuent l'utilisation et la production de substances dangereuses. Tandis que l'écologie est la chimie de l'environnement naturel, s'intéressant surtout aux polluants chimiques présents dans la nature, la chimie verte cherche à réduire et à éviter la pollution depuis sa source⁴⁵.

IV.1.2.Les principes de la chimie verte⁴⁶ :

En 1998, Anastas et Warner ont proposé douze principes pour mettre en pratique la chimie verte, une chimie moderne respectueuse de l'environnement⁴⁷ :

1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.

⁴³ Jacques Jean. Le vitalisme et la chimie organique pendant la première moitié du XIXème siècle. In: Revue d'histoire des sciences et de leurs applications, (1950).

⁴⁴ Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann Chimie verte Concepts et applications 2016, EDP Sciences, 17 avenue du Hoggar.

⁴⁵ Martino NIEDDU, Estelle GARNIER, Élodie BRULE-GAPIHAN Entrepreneuriat institutionnel, Programmes scientifiques et Chimie « doublement verte » Université de Reims Champagne-Ardenne

⁴⁶ Professeur André B.Charette à l'Université de Montréal explique les concepts de la chimie verte(2012).

2. L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.
4. 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.
5. Réduction des solvants polluants.
6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.
7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5 % des ventes globales de produits chimiques et pourraient atteindre 10 à 20 % en 2010. Plus de 75% de l'industrie chimique globale aurait alors pour origine des ressources renouvelables.
8. La réduction du nombre de dérivés pouvant générer des déchets.
9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stœchiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation 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 microbiologiques.

10. La conception des produits/substances non persistantes en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.
11. La mise au point des méthodologies d'analyses 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).
12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

Tous ces principes visent à réduire la libération, le montant des matériaux utilisés, notamment des ressources non renouvelables, consommation d'énergie ainsi que les risques et les dangers.

Dans une industrie chimique idéale, les produits seraient conçus pour avoir le moins d'impact sur l'environnement, le procédé n'utiliserait pas de solvants ou de solvants qui n'affectent pas l'environnement et la synthèse recyclable se ferait dans les réacteurs à petites dimensions, les matières premières seraient d'origine renouvelable (biomasse), les réactions se feraient catalysées et promoteurs non stœchiométriques recyclables⁴⁸.

➤ IV.2.catalyseurs :

IV.2.1.Généralité

Pour une réaction thermodynamique possible, le catalyseur est le troisième moyen après les concentrations et la température, permettant de modifier favorablement la vitesse de réaction par un gain de temps de réaction considérable. La catalyse modifie

⁴⁸ Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann Chimie verte Concepts et applications 2016, EDP Sciences, 17 avenue du Hoggar.

les phénomènes de diffusions, de transports de matière et de chaleur de la réaction. Elle diminue de manière importante l'énergie d'activation donc favorise la formation du complexe activé dans des conditions thermodynamiquement plus modérées. L'agent responsable de cette phénoménologie est appelé catalyseur⁴⁹.

IV.2.2.Définition :

Un catalyseur est une substance (solide liquide ou gazeuse) qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Première conséquence de cette définition : les caractéristiques thermodynamiques de la réaction ne sont pas concernées puisque le catalyseur ne figure pas dans l'équation stœchiométrique. Dans les conditions choisies, la faisabilité d'une réaction reste la même. Autre conséquence : un catalyseur de l'étape directe d'une réaction réversible est aussi catalyseur de l'étape inverse. Grâce au catalyseur apparaît un nouveau chemin réactionnel plus facile qui est en général un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires de combinaisons, transformations et régénérations⁵⁰. L'importance de la catalyse peut être résumée par cette phrase de Noyori : "The need for efficient and practical synthesis remains one of the greatest intellectual challenges with which chemists are faced in the 21st century"⁵¹.

IV.2.3.Les grandes catégories de catalyse⁵² :

1. Catalyse homogène : le catalyseur est soluble dans le milieu.
2. Catalyse hétérogène: le milieu présente deux phases différentes ; on peut ranger dans cette catégorie la catalyse enzymatique si importante pour le monde vivant.

⁴⁹ Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM. Mohamed amine DIDI –cinétique chimique et catalyse 2^{ème} edd (2003).

⁵⁰ BCPST1 – Nicolas Clatin –Cinétique chimique chapitre 3 : catalyse – page 2- septembre (2007)

⁵¹ Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann Chimie verte Concepts et applications(2016), EDP Sciences, 17 avenue du Hoggar.

⁵² Cécile VANHAVERBEKE chapitre 2 : catalyseur Université Joseph Fourier de Grenoble,(2011- 2012).

IV.2.3.1. Catalyseur homogène définition :

La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs forment une seule phase, généralement liquide ou gazeuse. La vitesse de réaction augmente à mesure que la concentration (mol ou masse) du catalyseur augmente. Le catalyseur intervient lors de la conversion chimique, mais il est régénéré tout au long de la réaction : à la fin de la réaction, il est presque intact⁵³.

IV.2.3.2. Catalyseur acido- basique :

Les acide et les base sont les plus simples des catalyseurs de la phase est les plus anciennement connus. Selon Bronsted, un acide est une substance qui a tendance à perdre un proton, une base c'est une substance capable de capter un proton. La définition de Lewis englobe les acide de Bronsted ainsi que tous les composés pouvant donner ou accepter des paires d'électrons.

Dans les réactions de catalyse acido-basique l'une au moins des étapes est un transfert de proton du catalyseur au substrat (catalyse acide) ou du substrat au catalyseur (catalyse basique)⁵⁴.

1-1 Exemples sur catalyse homogène (des catalyseurs acides de Bronsted) :

- Acide Chlorhydrique.
- Acide oxalique.
- Acide sulfurique....etc.

IV.2.4. Acide sulfurique (formule H_2SO_4) :

Déjà connu il y a huit cents ans sous le nom d'« esprit de vitriol », l'acide sulfurique est essentiellement un produit de l'industrie. Toutefois, sa présence est signalée dans certains torrents volcaniques de l'Amérique du Sud. Dans les sols, l'oxydation du soufre en acide est très lente à l'air humide, mais elle est favorisée par la lumière solaire et une température de 40 °C.

⁵³ Schuffenecker L., Scacchi G., Proust B. Foucaut J.-F., Martel L., Bouchy- M, Thermodynamique et cinétique chimiques, Ed. Tec & doc, coll., page (354) (1991).

⁵⁴ Lahmar Hicham, docteur de l'université de la science et de la technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B Cour de catalyse et applications (2016-2017).

Sa production dépassait déjà 10 Mt (millions de tonnes) au début du XX^e siècle, atteignait 38 Mt en 1955 et 160 en 1990. En 2005, la France en a produit 1,5 Mt.⁵⁵



Figure I.15 : structure chimiques de l'acide sulfurique

IV.2.4.1. Propriété chimique⁵⁶ :

- Sous l'action de la chaleur, à des températures supérieures à son point d'ébullition, l'acide sulfurique se dissocie en trioxyde de soufre et eau. La réaction est complète vers 450 °C.
- L'acide sulfurique concentré agit comme un produit oxydant. Très hygroscopique, c'est un agent déshydratant puissant.
- Il détruit les matières organiques (déshydratation et carbonisation).
- La dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau est fortement exothermique (il libère des ions hydronium, H_3O^+ , et des ions sulfates, SO_4^{2-}). Elle est dangereuse, très violente et s'accompagne de projections de liquide si l'on verse de l'eau sur de l'acide concentré.
- L'acide sulfurique réagit vivement avec de nombreux produits : métaux en poudre, certaines matières combustibles, les réducteurs, les bases fortes les oxydants.
- Les réactions des carbures avec l'acide sulfurique peuvent être explosives.
- Les principaux métaux usuels sont attaqués par l'acide sulfurique avec dégagement d'hydrogène. La corrosivité de l'acide sulfurique vis-à-vis des métaux dépend notamment de sa concentration et de la température.

⁵⁵ Hervé Clément, Technique de l'ingénieur, 6^e Génie chimiques, p: 60951_60985, (1986).

⁵⁶ N. Bonnard, M.T. Brondeau, D. Jargot, S. Malard, S. Robert, D. Rousset Acide sulfurique Fiche toxicologique n°30 edd (2014)

- L'acide dilué dissout l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le nickel, mais pas le plomb ni le mercure.

IV.2.4.2. Les propriétés physiques⁵⁷ :

Etat Physique	Liquide
Masse molaire	98,08 g/mol
Point de fusion	3 à 5 °C (acide à 98 %)
Point d'ébullition	290 °C (310 - 335 °C; 330 °C)
Densité	1,8305 (20 °C)
Pression de vapeur	0,06 hPa (20 °C)

I.3. Tableau propriétés physiques des l'acides sulfuriques.

IV.2.4.3. Les dangers :

l'acide sulfurique c'est un produit chimique très utilisé industriellement mais aussi très toxique, il en résulte des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves lorsque vous le touchez et respirez son odeur.

IV.2.5. Catalyseur hétérogène définition :

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, le réactif et le catalyseur ne sont pas dans la même phase physique. Leur rencontre ne peut donc se faire qu'à l'interface entre les deux phases. La probabilité de rencontre est alors d'autant plus grande que la surface de contact entre les deux phases est grande.

Lorsqu'on utilise un catalyseur solide et un réactif en phase liquide ou gazeuse : le paramètre important est la surface du solide, qui doit être aussi grande que possible.

⁵⁷ Anonyme Wikipédia acide sulfurique.

Pour une masse de solide donné, sa surface est d'autant plus grande que le solide est divisé, c'est-à-dire sous forme de petits grains. Ce type de catalyse est très employée industriellement.⁵⁸

❖ Solide minéraux à caractère acido - basique :

Une grande variété de solides minéraux naturels est utilisée en catalyse hétérogène pour leurs propriétés acides ou basiques, telles que :

- Les alumines.
- Les silices.
- Les hydrotalcites.
- Les argiles.

IV.2.5.1. Définition et structure d'argile :

❖ Exemple sur catalyseur hétérogène à caractère acide :

les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilo, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot⁵⁹. Ils sont caractérisée par une acidité forte et de surface spécifique extrêmement variable ($70-700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) Les argiles sont des aluminosilicates amorphes constitués d'un empilement de feuillets (figure 1). La structure sous-jacente est constituée de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres MO_6 où $M=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}$ (figure 2). Dans la mesure où certains sites Si^{4+} sont remplacés par des sites moins multivalents comme Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ou Mg^{2+} , par compensation et afin de maintenir la neutralité électrique, il y a insertion de cations alcalins (Na^+ , K^+) ou alcalino-terreux (Ca^{2+}) occupant l'espace interlamellaire (espèce interfolierai).⁶⁰

⁵⁸BCPST1 Fenelon Nicolas Clatin cinétique chimique 2007.

⁵⁹ G. Millot, (Géologie des argiles), édition Masson, chapitre 10 et 14, Paris [1963]

⁶⁰ Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann Chimie verte Concepts et applications 2016, EDP Sciences, 17 avenue du Hoggar.

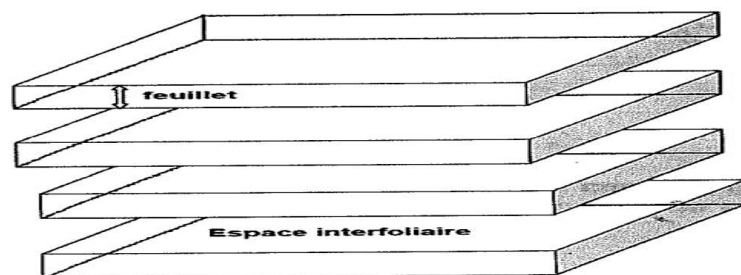


Figure I.16 : structure phyllo silicate

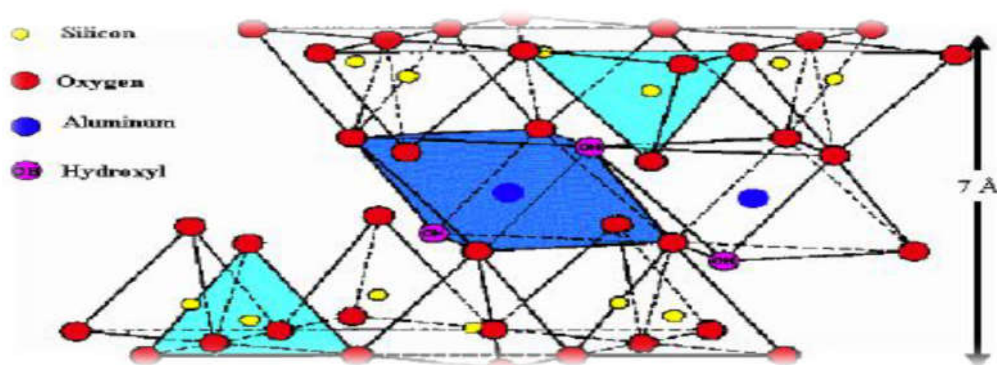


Figure I.17 : structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique

IV.2.5.2.Activation d'argile :

L'activation de l'argile se fait par un traitement en milieu acide, les cations lamellaires sont échangeables par les H^+ d'acide sulfurique (H_2SO_4) a une concentration 0.25M, on obtient saidite H^+ qui possède une acidité de Bronsted fort. C'est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption des argiles en lui faisant subir un traitement chimique (attaque acide).⁶¹

IV.2.5.3.Les applications des argiles :

Les argiles sont parmi les composés terrestres les plus abondants, les plus poreux et les moins nocifs. Du fait de son exploitation peu couteuse et des ses

⁶¹. R. Megherbi, M. Belbachir ; IUPAC 40th Int.Sump. On Macromol, world Polymer congress, p : 2218 (2004).

propriétés physicochimiques intéressantes, les argiles trouvent leur application dans plusieurs domaines:

Elles sont employées comme matériaux céramiques, boues de forages dans la recherche pétrolière, terres décolorantes dans l'industrie de matière grasse⁶², additifs dans les détergents, les peintures et de la pharmacie et en agriculture pour l'amendement des sols.

Elles sont également comme catalyseur de nombreuses réactions chimiques, après activation par des acides⁶³. Elles peuvent aussi être utilisées comme support pour la catalyse de nombreuses réactions chimiques^{64 65} catalysées en milieu acide de Bronsted ou de Lewis peuvent avantageusement être catalysées par ce type d'argiles: transpositions, acétylisation, additions nucléophiles sur les alcènes, ouverture d'époxydes, éliminations, cycloadditions, réactions de Friedel-Crafts... Dans de nombreux cas, la réaction peut être effectuée sans solvant, ce qui représente un avantage en termes de chimie verte⁶⁶.

IV.2.6.Comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène ⁶⁷:

Le catalyseur est très employé industriellement, 80% des procédés industriels utilisent la catalyse hétérogène et contre 17 % pour la catalyse homogène et 3% pour la biocatalyse.

⁶² R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, 44, 4097-4100 [2003].

⁶³ A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui, Int. J. Mol. Sci. 4, 572-585 [2003].

⁶⁴ A. Hachmaoui, M. Belbachir, Mendeleev Communications; 15 (3), 124-125

⁶⁵ M. I. Ferrahi, M. Belbachir, Journal of Polymer Research Vol 12: 167-171[2005].

⁶⁶ Jacques Augé et Marie-Christine Scherrmann Chimie verte Concepts et applications 2016, EDP Sciences, 17 avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtaboeuf, 91944 Les Ulis Cedex A et CNRS Éditions, 15, rue Malebranche, 75005 Paris

⁶⁷ j.c vedrine. Méthode expérimentales de caractirisation des catalyseurs industriels .Revue de physique application, 16(7), pp373-386(1981

Tableaux I.4 : de comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

Catalyse homogène	Catalyse hétérogène
-catalyseurs souvent plus actifs et plus sélectifs.	-catalyseurs plus stables mais moins réactifs et moins sélectifs.
-difficulté de séparation et recyclage de solvant et catalyseurs.	-séparation plus aisée des produits de réaction et de catalyseur.
-réacteur plus simple et échange thermique plus favorables.	-réacteur plus complexes avec problème important d'échange thermique.
-problème de corrosion et de transport de matière.	-chaleur de réaction récupérable à un niveau thermique plus élevé.



Technique d'analyse spectroscopie

V. Technique d'Analyse Spectroscopiques :

V.1. Introduction :

La spectroscopie résulte de l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique¹. La spectroscopie a pratiquement remplacé l' ancestrale étude qualitative des composés chimiques, elle permet la détermination de la structure sur des quantités de matière très faibles, elle met en œuvre des méthodes non destructives, la précision des déterminations est extrême. A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, ou presque, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement². Ainsi pour le domaine : Les rayons γ et les RX, le rayonnement est extrêmement énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques de cœur. Ces Interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie γ et dans la fluorescence X. Des UV et du visible, le rayonnement est énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitaux atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires³. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie d'émission atomique (SEA), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie moléculaire (UVvis).L'infra rouge (IR) le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman. Des microondes, finalement, le rayonnement est très faiblement énergétique et ne peut affecter que les modes de rotation des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie micro-onde⁴.

Nous nous limiterons dans ce chapitre une présentation simplifiée des spectroscopies ultraviolettes visibles, infrarouge (IR) et de résonance magnétique

¹. Rafael Escribano Torres (ed.), Spectroscopy of the Atmospheres, Editorial CSIC - CSIC Press, 2010.

² Jack Yarwood, Richard Douthwaite, Simon Duckett, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications, Royal Society of Chemistry. 2012.

³ Josep M. Paredes, Olaf Reimer, Diego F. Torres, The Multi-Messenger Approach to High-Energy Gamma-Ray Sources: Third Workshop on the Nature of Unidentified High-Energy Sources, Springer Science & Business Media, 2007.

⁴. S. Flügge, Spectroscopy I, Springer, 2013.

nucléaire (RMN) du proton, en tant qu'outils d'analyse et de détermination des structures moléculaires.

A partir de la théorie classique de l'électromagnétisme de Maxwell, les radiations peuvent être considérées comme deux champs électriques et magnétiques mutuellement perpendiculaires, oscillant de manière sinusoïdale dans des plans à angles droits⁵

Une onde électromagnétique est une variation périodique de champ électrique et magnétique. Cette onde peut être absorbée par un récepteur qui possède un moment dipolaire. Soumis à une attraction sinusoïdale un dipôle peut se mettre à tourner ou à vibrer. Pour les énergies plus fortes la liaison peut être rompue⁶

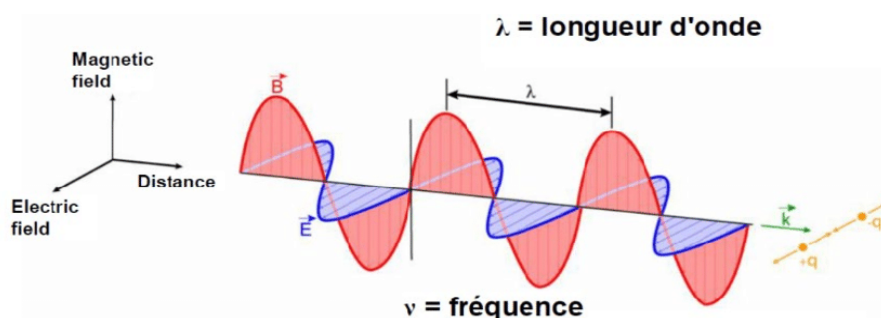


Figure I.18 : Ondes électromagnétiques.

Les régions du spectre électromagnétiques utilisées en chimie moléculaire : La figure 2 présente le spectre électromagnétique limité à ses parties utiles en spectroscopie moléculaire. En partant des courtes longueurs d'onde, dans le domaine proche UV-visible les quanta $h\nu$ correspondent aux variations d'énergie électronique de la molécule. L'unité usuelle de cette région est le nm. Le spectre visible s'étend de 400 nm (violet) à 800 nm (rouge) environ. On trouve ensuite le proche IR, peu utilisé en pratique, puis la région de 3mm environ à 30 mm, dans laquelle les quanta correspondent aux variations d'énergie de vibration. L'unité usuelle est le nombre d'onde en cm^{-1} . Le domaine des micro-ondes, de longueurs

⁵ Mool Chand Gupta, Atomic And Molecular Spectroscopy, New Age International, 2007.

⁶ David Sang, Graham Jones, Gurinder Chadha, Richard Woodside, Cambridge International AS and A Level Physics, Cambridge University Press, 2014

allant du cm au mm correspond aux échanges d'énergie de rotation. Enfin, les ondes de radiofréquence (englobant le domaine utilisé par la radio en modulation de fréquence) habituellement caractérisée par leur fréquence en MHz correspondent aux échanges d'énergie magnétique d'interaction des noyaux placés dans un champ magnétique intense (de l'ordre du Tesla). C'est donc le domaine de la RMN⁷.

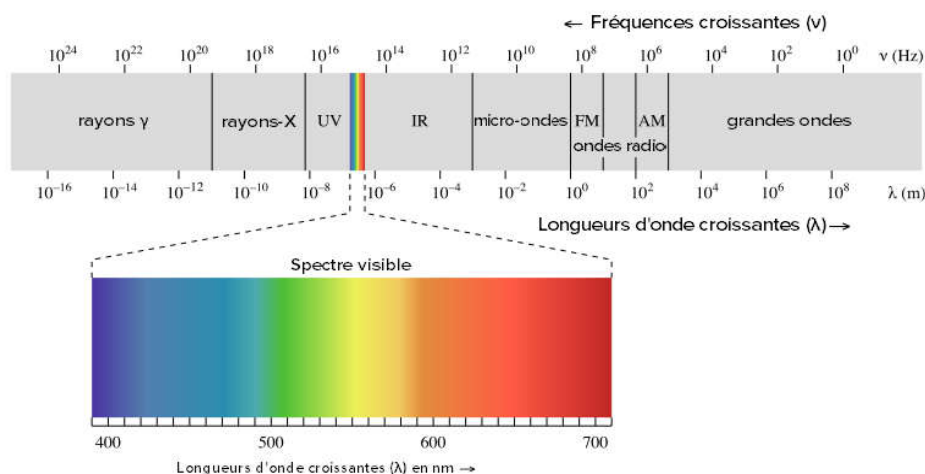


Figure I.19 : Domaines du spectre électromagnétique utilisé en chimie moléculaire.

V.2.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette – visible (UV-Vis) :

La spectrométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible consiste une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espaces inorganique et organique. Les méthodes basées sur l'absorption moléculaire dans ultraviolet et le visible figurent en effet parmi les techniques d'analyse quantitative les plus communes dans les laboratoires chimiques et cliniques du monde entier⁸. Les domaines de longueurs d'ondes considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 190 et 400 nm pour les spectrométries utilisée dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation

⁷ Robert Milton Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill, Identification spectrométrique de composés organiques, De Boeck Supérieur, 1998.

⁸ B.J. Clark, T. Frost, UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling, Springer Science & Business Media, 1993.

du domaine visible (VIS). La radiation UV et VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électronique⁹.

V.2.2.Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (180-200 nm environ) et du visible (400-800 nm). Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)¹⁰. Lorsqu'elle la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron¹¹.

V.3.Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) :

V.3.1.Principe :

Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption¹². Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel¹³. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1})

⁹ Tariq Muneer, Solar Radiation and Daylight Models, Routledge, 2007

¹⁰ Challa S.S.R. Kumar, UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer Science & Business Media, 2013

¹¹ Bernard Valeur, Invitation à la fluorescence moléculaire, De Boeck

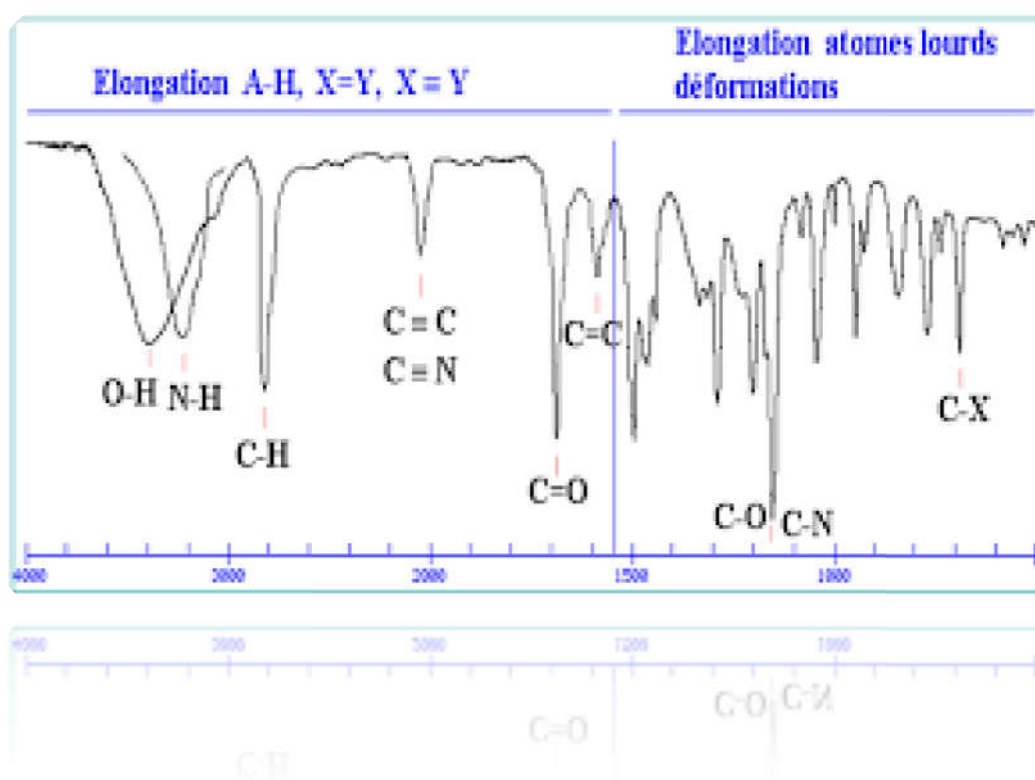
¹² K. Peter C. Vollhardt, Neil Eric Schore, Traité de chimie organique, De Boeck Supérieur, 2004.

¹³ Pierre de Félice, Histoire de l'optique, Harmattan, 2009.

et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}) Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle¹⁴.

V.3.2. Présentation et interprétation de spectre infrarouge :

Le spectre infrarouge figure I.20 permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents



Région de groupe fonctionnel Région de l'empreinte digitale

Figure I.20 : bande d'absorption dans un spectre infrarouge.

La section de gauche ($>1500 \text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C=O, O-H, NH, C=C, C—C, C—N et NO₂ est généralement évidente et procure de l'information structurelle importante. Il est aussi souvent inutile d'analyser de façon

¹⁴ J. Mendham, Analyse chimique quantitative de Vogel, De Boeck Supérieur, 2005

très détaillée les absorptions CH vers 3000 cm^{-1} puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région¹⁵.

Entre 1500 et 400 cm^{-1} : cette zone est plus complexe ; elle est appelée empreinte digitale de la molécule. Elle est caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis¹⁶.

V.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau¹⁷. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort¹⁸. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques¹⁹. La RMN met en évidence les transitions entre niveaux d'énergie des moments magnétiques de spin nucléaire en présence d'un champ magnétique²⁰.

V.4.1. principe de résonance magnétique :

La spectroscopie RMN consiste à observer les transitions entre 2 niveaux d'énergie très proches d'un noyau soumis à un champ magnétique. Lorsque l'on soumet un noyau d'hydrogène à un champ H_0 , les noyaux vont s'aligner sur champ magnétique (c'est à dire leur moment magnétique de spin μ). Leur nombre quantique magnétique de spin aura soit comme valeur $m_s = 1/2$, état le plus stable dans le même sens que H_0 , soit $m_s = -1/2$ à l'opposé de H_0 et minoritaire (valable pour les noyaux de nombre de spin $I = 1/2$). Le rapport entre les 2 populations est proche de 1. Il en résulte une légère aimantation notée M_0 .

¹⁵ S. Flügge, Light and Matter II, Springer, 2013

¹⁶ Brian C. Smith, Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach, CRC Press, 1998

¹⁷ Ion Grosu, Mircea Darabantu, Sorin Mager, Ion Grosu, Sorin Mager, Mircea Darabantu, Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques, Publication Univ Rouen Havre.

¹⁸ K.-J. Dunn, D.J. Bergman, G.A. LaTorraca, Nuclear Magnetic Resonance: Petrophysical and Logging Applications, Elsevier, 2002

¹⁹ Raffaella Tosi, Vitaliano Tugnoli, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in the Study of Neoplastic Tissue, Nova Publishers, 2005.

²⁰ R. J. Abraham, Nuclear Magnetic Resonance, Volume 8, Royal Society of Chemistry, 1979

V.4.2.Méthode d'interprétation d'un spectre RMN :

La suite chronologique des informations à exploiter est :

- le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondant, ce qui permet d'identifier le nombre et la nature des groupes de protons équivalents ; (en utilisant une table de données)²¹
- la courbe d'intégration qui donne le nombre de protons de chaque type ; (l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons.) ;
- la forme de chaque signal qui renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. (un signal peut être constitué de plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des protons voisins et est appelé couplage spin-spin. En pratique un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de $(n+1)$ pics, appelé multiplet (singulet : 1 pic;doublet : 2 pics;triplet : 3 pics;quadruplet : 4 pics;quintuplet : 5 pics....)²² .

²¹ Mr Peter William Atkins, Éléments de chimie physique, De Boeck Supérieur, 1998

²² Robin A. de Graaf, In Vivo NMR Spectroscopy: Principles and Techniques, John Wiley & Sons, 2013

V.5 Banc Kofler :

V.5.1 Introduction :

La prise du point de fusion d'un solide au banc Kofler, c'est à dire la mesure de sa température de fusion, est rapide et simple à mettre en œuvre. C'est pourquoi cette mesure est un critère de pureté très répandu au laboratoire. En effet, un produit pur présente un point de fusion bien net : la transition solide-liquide a lieu sur un intervalle de moins de un degré. En revanche, un produit impur présente une transition moins nette, à une température toujours différente de la température de fusion du produit pur. Ce résultat général est prévu par la thermodynamique

V.5.1.2 Présentation du banc Kofler :

Le banc Kofler est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque.²³

²³ Mlle Barkana KIDAR ; mémoire magister synthese de quelque bases de shiff et leurs dérivées université de Djelfa ; 2014 P 14.



Parties expérimentales

1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des réactifs, les appareils utilisés et aussi les protocoles expérimentaux, avec des résultats obtenus et leur discussions.

1.1. Réactifs et produits utilisés :

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau :

Formules brute	Réactif	Fournisseurs
THF	Tetrahydrofurane	Riedel-de Haen
CH ₂ O	Formaldéhyde 37-41°	BIOCHEM Chemopharma
CCl ₄	Tetrachloromethane	Riedel-de Haen
C ₃ H ₆ O	Acétone	BIOCHEM
CH ₃ OH	Méthanol	Riedel-de Haen
CH ₂ Cl ₂	Dichloromethane	SIGMA-ALDRICH
CHCl ₃	Chloroforme	BIOCHEM Chemopharma
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Phénolphtaléine	BIOCHEM Chemopharma
NaOH	hydroxyde de sodium	BIOCHEM Chemopharma
DMSO	diméthylsulfoxyde	SIGMA-ALDRICH
AgNO ₃	nitrate d'argent(I)	Riedel-de Haen
H ₂ SO ₄	acide sulfurique 98%	BIOCHEM Chemopharma
Ba(OH) ₂	L'hydroxyde de baryum	Riedel-de Haen
C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O	Acide oxalique	Riedel-de Haen
Ba(Cl) ₂	Le chlorure de baryum	Riedel-de Haen
NaHCO ₃	Hydrogénocarbonate de sodium	Riedel-de Haen
C ₂ H ₅ OH	éthanol	BIOCHEM Chemopharma
C ₂₀ H ₁₄ O ₄	phénolphtaléine	BIOCHEM Chemopharma

1.2. Appareils et instruments utilisés :

- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type « DAIHAN LabTech COLTD ».
- Dean Stark
- Balance analytique électronique type «Denver .Instrument ».
- Centrifugeuse type «-EBA20-HEttich ZenTRIFUGEN».
- Banc Kofler « SYSTEM KOFLER ; TYPE WME ».
- étuve de séchage.

1.3 Activation de l'argile au niveau du laboratoire :

Dans un Erlen mayer nous ajoutons 500ml de l'eau distillée à 20g d'argile broyée on la laisse sous agitation pendant 2^h d'autre part nous préparons une solution d'acide sulfurique à 0.25M qu'on ajoute au mélange précédent, après on l'ajoute avec 200ml de l'eau distillée, et on laisse le mélange sous agitation durant 2 jours. Après filtration, lavage, séchage et broyage l'argile (Saidite) doit être conservée dans des flacons bien scellés contre l'humidité. Voir la figure II.1



Figure II.1: montage expérimental de l'activation d'argile.

2.1. Etude de la résine naturelle (écorce de pin) :

L'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux sur la résine naturelle étudiée tel que : temps de séchage, granulométrie, l'effet de la température et quelques propriétés physicochimique.

2.2. Détermination de temps nécessaire pour le séchage :

Nous avons mis 50g de l'écorce de pin avec 300ml d'eau distillé dans un bécher sous agitation durant 20mn à température de laboratoire qui varie entre $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, pour assurer un bon contact et une bonne homogénéisation d'écorce.

Une fois le temps d'agitation écoulée une filtration et un lavage intense à l'eau distillée sont réalisés, nous avons répété l'opération de lavage et de séchage (à l'étuve $T=100^{\circ}\text{C}$) jusqu'à la fixation de la masse.

L'écorce obtenu a été mis dans l'étuve pendant 24 h à une température bien choisie pour séchage, suivi d'un broyage et tamisage. Qui nous permet d'obtenir une distribution granulométrique plus homogène est égal à $500\ \mu\text{m}$.

Les Résultats sont montrés par l'image II.3, le tableau II et la figure II.4.



Figure II.2 : l'écorce de pin



Figure II.3: l'écorce de pin tamisée

Tableau II.2 : Evolution de la masse d'écorce de pin en fonction du temps.

Temps (min)	0	20	40	60	80	100	120
Masse(g)	50	49.5	48	47	45	36.52	34.30

Temps (min)	140	160	180	200	220
Masse	33.88	32.88	32.87	32.87	32.78

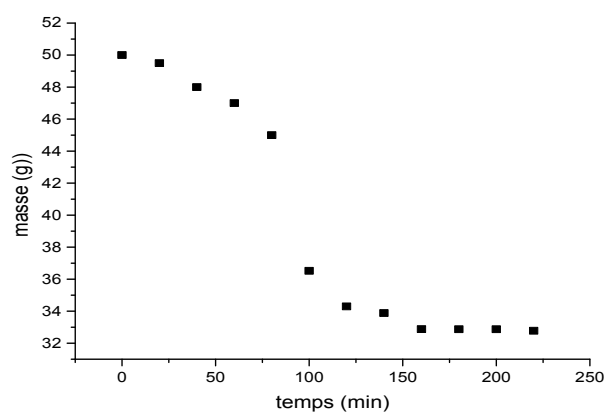


Figure II.4 : Evolution de la masse d'écorce de pin en fonction du temps

A $T= 100^{\circ}\text{C}$

- Comme l'indique respectivement le tableau II.2 et la figure II.4, le temps nécessaire pour sécher cette masse est de l'ordre de (3 heures) avec une perte de masse d'environ 34.44%.

2.3 Détermination des propriétés physico-chimiques de l'écorce :

2.3.1..La densité :

La densité d'un corps solide ou liquide par rapport à l'eau est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps à la masse de même volume d'eau.¹

Pour déterminer la densité d'écorce car est un solide irrégulier, nous ajoutons environ 20 ml d'eau à une éprouvette graduée de 100 ml propre et sec. Et on Note le volume exact. On la Place sur une balance analytique. Ensuite Ajoutons environ 0.4052 de l'écorce broyée enfin on note le nouveau volume après l'ajout (figure II.5)

- Les calculs donne une densité de : $d=0.4052$



Figure II.5 : détermination de densité d'écorce de pin au niveau de laboratoire.

- On peut dire que l'écorce est un composé moins dense et plus léger ; cela doit être vérifié par densimétrie à l'aide d'un densiomètre.

¹ G.LEGRENEUR, M.PEYRAUD , SCIENCES PHYSIQUES et chimie, Hachette, 1960 P 147

2.3.2. La température de fusion :

Nous avons utilisé le banc- kofler la dissolution de l'écorce était impossible le long de la plaque donc nous pouvons dire que sa température de fusion est au-delà 266°C.

$T_g \geq 260$ → au-delà 266°C cela est montré par la Figure II. 6



Figure II. 6 : détermination de température de fusion d'écorce de pin

2.3.3. La solubilité :

Est une quantité maximale (g ou mole) de soluté dissous dans 1 litre de solution saturée selon les conditions précises de température, de nature du solvant et du soluté.

Par convention, un composé est dit soluble si sa solubilité est supérieure à 0,1 mole par litre de solution ; Un composé sera dit "peu soluble" si sa solubilité est inférieure à 0,1 mole par litre de solution. Le terme "insoluble" sera utilisé pour des composés très peu solubles.

Nous avons dissous 0.01g d'écorce dans différents solvants de volume bien définie de chaque solvant : On a fait ce travail à fin de purifier notre monomère (écorce de pin) par le choix de solvant et non solvant. Voir le Tableau II.3.

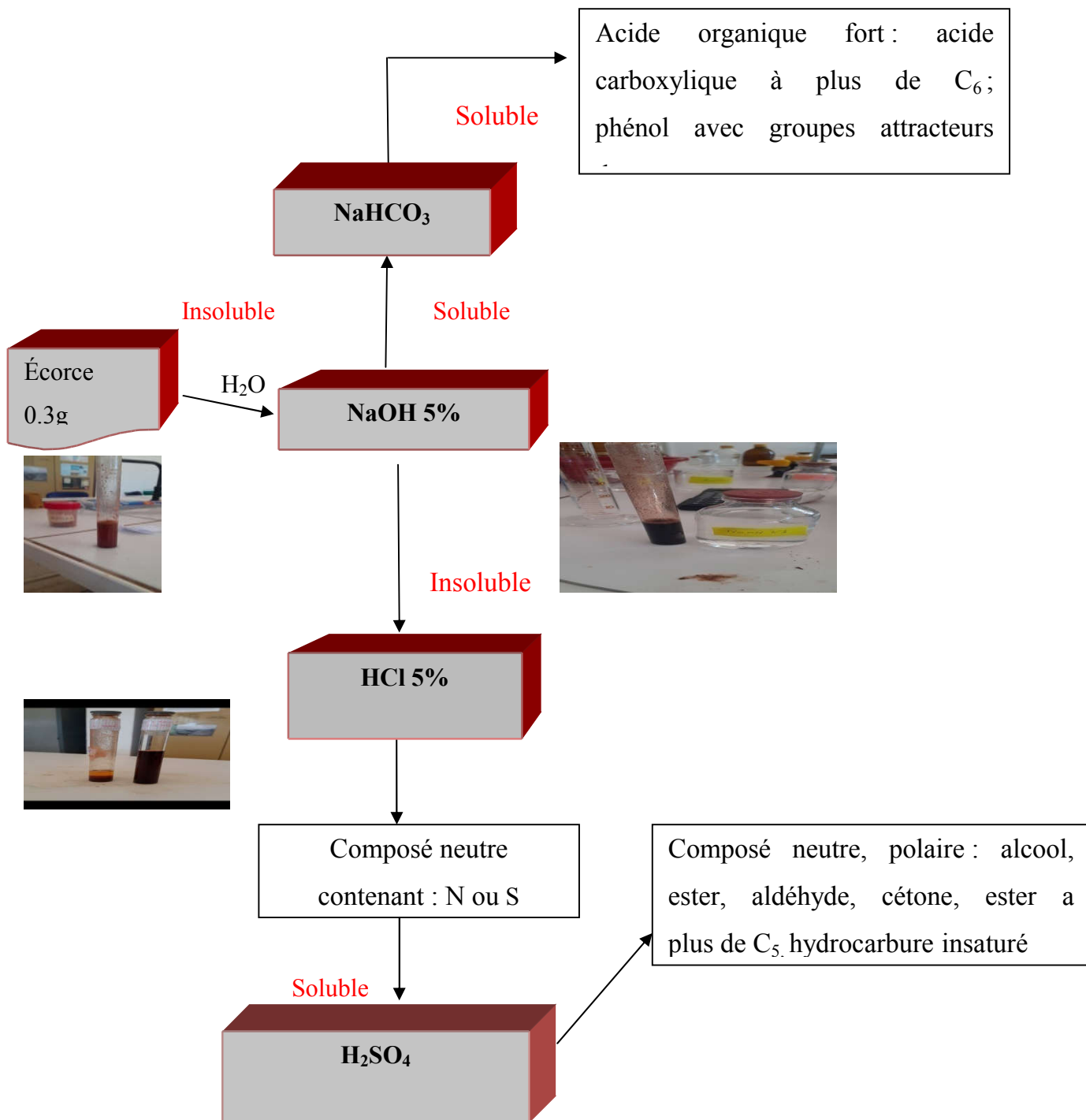
Tableau II.3 : Tests de solubilité de la résine naturelle Ecorce du pin.

Solvant	MeOH	EtOH	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	THF	acétone	DMSO	EAU	CHCl ₃
Ecorce	IS	S	IS	IS	IS	IS	S	IS	IS

- Les tests de solubilités nous à montré que l'écorce de pin est partiellement soluble dans deux solvants DMSO et EtOH.

2.4. La composition chimique de l'écorce : Afin de prédire les principaux composés chimiques (analyse fonctionnelles) de l'écorce de pin au niveau de notre laboratoire nous avons réalisé le mode opératoire mentionné par le Schéma indiquant les différentes compositions chimiques de l'écorce par dissolution dans divers solvants :

Schémas 1 : La composition chimique de l'écorce

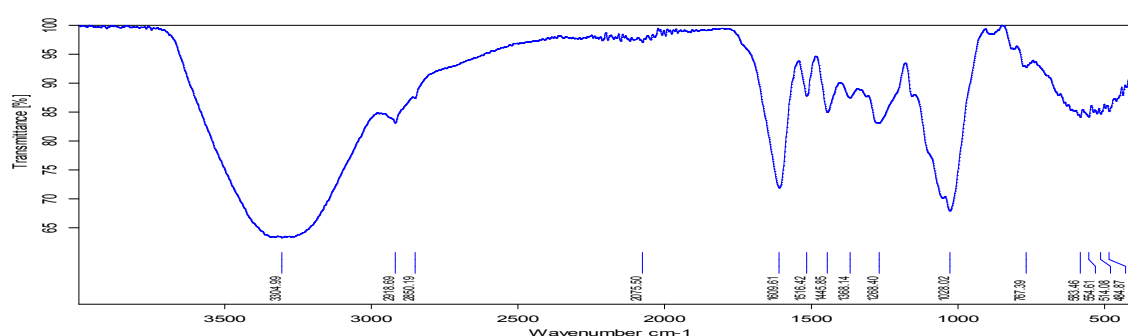


- Selon le schéma ci-dessus l'écorce de pin contient à plus de C₆ (phénol), des fonction acide carboxylique, alcool, ester, aldéhyde, cétone, ester a plus de C₅, hydrocarbure insaturé , et cela est confirmé par la partie de l'étude théorique .

2.5. Caractérisation par spectroscopie IR ²: Le spectre IR dans la figure II.7 montre des bandes caractéristique de la résine naturelle (écorce de pin), sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Bandes caractéristiques de la résine naturelle écorce de pin en IR.

Absorption (ν cm ⁻¹)	Bande d'absorption
(ν_{OH} ; ν_{N-H})	3100cm ⁻¹ -3500 cm ⁻¹
ν_{C-H} Aromatique Aliphatique	2918.69 cm ⁻¹ Elongation 2850.19 cm ⁻¹ Elongation
$\nu_{C=C}$	1609.61 cm ⁻¹
ν_{C-H} Aromatique et cyclique Aliphatique	1445.85 cm ⁻¹ -1338 cm ⁻¹ 1516.42 cm ⁻¹
ν_{C-O}	1028.02 cm ⁻¹



C:\Program Files\TOPUS_65\MEAS\1.12 1 Instrument type and / or accessory 18/04/2017

Seite 1 von 1

Figure II.7 : Spectre IR de la résine naturelle écorce de pin.

3. Synthèse de REF et REA :

² Serrar fatima et M Ghout Hanane ; élimination des micropolluants par résine naturelle,université saïda année 2017 p67.

3.1. Synthèse de REF :

3.1.1. Introduction :

L'écorce de pin constitue divers compositions chimiques qui a plusieurs effets. Nous avons débuté notre travail par des tests analytiques a fin d'aboutir à la synthèse final d'une résine et améliorer et développer l'efficacité d'écorce de pin.

La synthèse de REF et REA en présence des réactifs qui sont : le polymère naturel l'écorce de pin , formaldéhyde et l'acétone avec et sans utilisation de catalyseur à différentes températures : (ambiante, 50°C et 80°C).

Le rendement de la réaction est calculé comme suit :

$$\bullet \text{ Rendement} = \frac{\text{la masse expérimental}}{\text{la masse théorique}} \times 100$$

3.1.2. L'étude de la synthèse de REF avec l'utilisation de catalyseur à températures 50°C et 80°C :

a. L'étude à température 50°C :

Tableau II.5: Résultats de synthèse de REF T=50°C avec l'utilisation de catalyseur

T=50°C avec l'utilisation de catalyseur							
Le rapport E/F	0.5	0.3	0.2	1	2	4	5
Temps	1 jour	2jours	2jours	244mn	220mn	300mn	240mn
Aspect	Pâte blanche	Des grains blanc et rouge	Des grains blanc et rouge	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges
La masse obtenue(g)	1.30	1.74	1.68	0.82	0.59	1.09	0.97
R _{imp}		37.29%	28.86%	70.25	50.43%	91.29%	80.18%
R _{pur}		28.76%	25.22%	34.88	20.71%	49.16%	57.37%

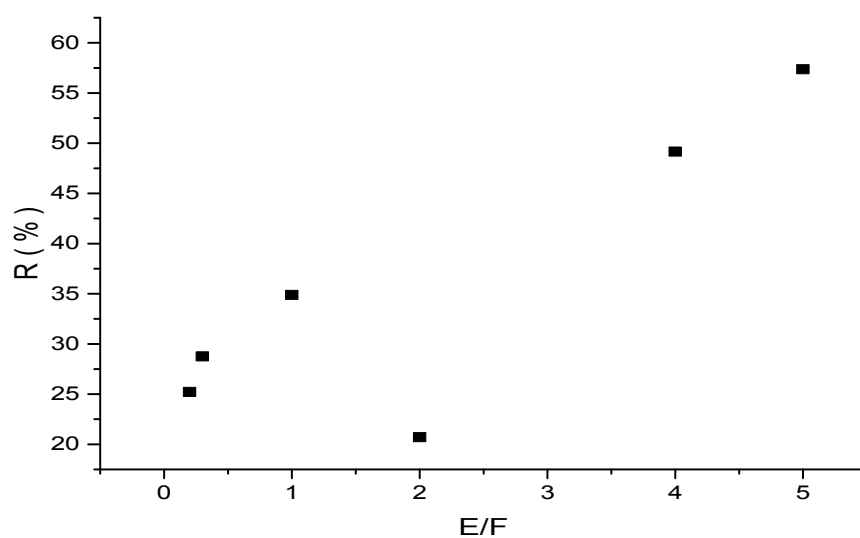


Figure II.8 : effet de rapport molaire sur le rendement dans synthèse de REF T=50°C

- D'après la courbe ci-dessus nous observons que le rendement croit avec le rapport molaire; le rendement atteint 57,37% à une quantité optimale de 0.97g à T=50°C avec l'utilisation de catalyseur.

b. La synthèse à température 80°C :

Tableau II.6 : Résultats de synthèse de REF à T=80°C avec l'utilisation de catalyseur

T=80°C avec l'utilisation de catalyseur							
Le rapport E/F	0.5	0.3	0.2	1	2	4	5
Temps(min)	213	213	157	140	145	135	94
Aspect	Pâte blanche	Des grains rouge et blanc	Des grains beiges et rouges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges
La masse obtenue		1.26	1.05	0.70	0.76	0.93	1.02
R imp		27%	18%	60%	65%	78%	85%
R pur		9.94%	9%	43%	50%	63.66%	66%

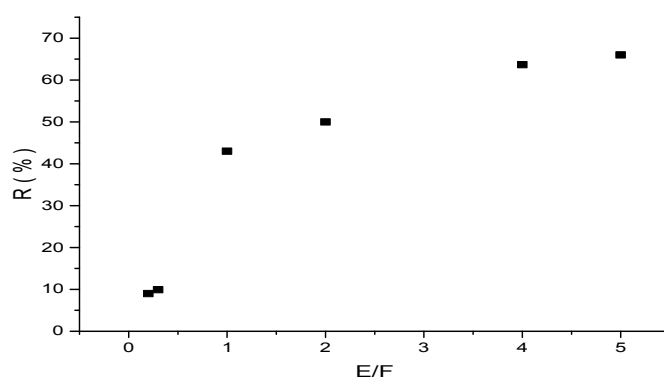


Figure II.9: effet de rapport molaire sur le rendement de la synthèse de REF à T=80°C

- Nous remarquons une variation de rendement jusqu'à atteindre 66% à une quantité optimale de 1.02g à T=80°C avec l'utilisation de catalyseur.

3.2. L'étude de la synthèse de REA :

La synthèse avec l'acétone au lieu de l'utilisation de formaldéhyde c'est pour mettre en évidence l'influence de l'utilisation d'un produit toxique et non toxique lors de la réaction de polymérisation sur le rendement de la réaction. Et d'être dans un milieu écologique.

3.2.1. Les tests de la synthèse de REA avec l'utilisation de catalyseur à températures 50°C et 25°C :

a. Les tests de la synthèse à température 50°C :

Tableau II.7 : Résultats de synthèse de REA T=50°C avec l'utilisation de catalyseur.

T=50°C l'utilisation de catalyseur							
Le rapport E/A	0.5	0.3	0.2	1	2	4	5
Temps	3 jours	3 jours 120mn	3 jours 240mn	2 jours 230mn	2 jours	1 jour 300mn	600mn
Aspect	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges
La masse obtenue(g)	0.04	0.05	0.07	0.50	0.46	0.41	0.51
R imp	1.70%	1.28%	1.28%	43.58%	39.31%	34.18%	42.73%
R pur	1.30%	1%	1.24%	43%	38.50%	30.65%	41.60%

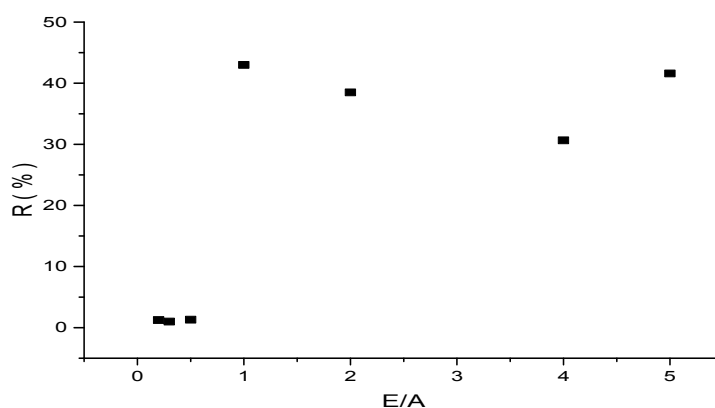


Figure II.10 : effet de rapport molaire sur le rendement dans la synthèse de REA à $T=50^{\circ}\text{C}$

b. Les tests de la synthèse à température 25°C :

Tableau II.8 : Résultats de synthèse de REA $T=25^{\circ}\text{C}$ avec l'utilisation de catalyseur

$T=25^{\circ}\text{C}$ avec l'utilisation de catalyseur REA							
Le rapport E/A	0.5	0.3	0.2	1	2	4	5
Temps	3jours 230mn	4jours	4jours 60mn	3jours 94mn	3 jours	2 jours 60mn	2 jours
Aspect	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges
La masse obtenue(g)	0.29	0.45	0.99	0.14	0.22	0.51	0.54
R imp	12.82	9.82	17.09	12.36	19.23	43	45.25
R pur	12	7.2	10.20	9	17.20	42.5	40.6

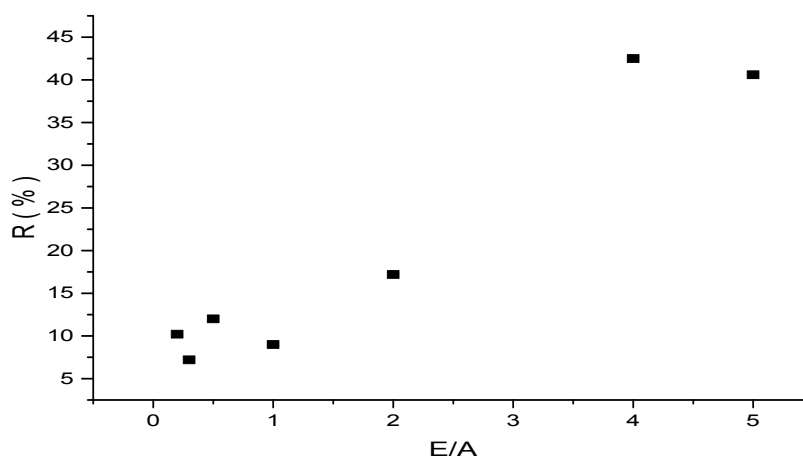


Figure II.11: effet de rapport molaire sur le rendement dans la synthèse de REA

T=25°C

- La Variation de la température 50°C ,25°C du milieu réactionnel est l'un des facteurs cinétiques le plus souvent utilisé pour modifier la durée d'une réaction. Dans notre synthèse nous remarquons que plus la température du milieu réactionnel est élevée plus la durée de la transformation est courte et par conséquent la réaction est accélérée.
- On peut dire que Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus le rendement de la transformation est élevée (43%, 42.5%) avec un rapport molaire de (E/F=1, E/F=4) successivement.

3.3. Les synthèses de REF sans l'utilisation de catalyseur à températures 50°C et 80°C :

a. Les tests de la synthèse à température 80°C :

Tableau II.9 : Résultats de la synthèse de REF T=80°C sans l'utilisation de catalyseur

T=80°C sans l'utilisation de catalyseur							
Le rapport E/F	0.5	0.3	0.2	1	2	4	5
Temps (min)	200	230	250	145	150	140	98
Aspect	Des grains rouges	Des grains rouge et blanc	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges	Des grains beiges
La masse obtenue(g)	0.55	1.42	2.24	0.73	1.06	0.72	0.85
R imp	23.87%	30.44%	38.50%	63.2%	90.1%	60.65%	70.82%
R pur	12.4%	19.34%	15.40%	40.2%	65.88%	42.73%	50.70%

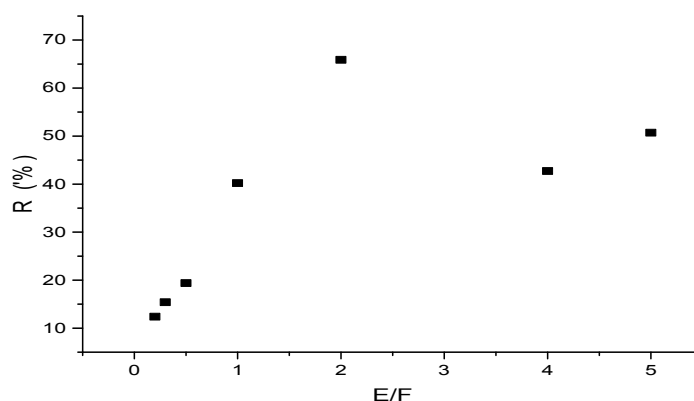


Figure II.12 : effet de rapport molaire sur le rendement dans synthèse de REF T=80°C sans l'utilisation de catalyseur.

- D'après la courbe ci-dessus nous observons que le rendement croit avec le rapport molaire dans l'intervalle [0.5-2]; le rendement atteint 65.88% à une quantité optimale de 1.06g à $T=80^{\circ}\text{C}$ sans l'utilisation de catalyseur.

b. Les tests de la synthèse à température 50°C :

Tableau II.10 : Résultats de synthèse de REF $T=50^{\circ}\text{C}$ sans l'utilisation de catalyseur

$T=50^{\circ}\text{C}$ sans l'utilisation de catalyseur							
Le rapport E/F	0.5	0.3	0.2	1	2	4	5
Temps	1jour et 180mn	2jour	1jour et 180mn	240mn	253mn	280mn	350mn
Aspect	Des grains rouges	Des grains rouges	Des grains rouges et beiges	Des grains blanc et beiges	Des grains beiges foncé	Des grains presque beiges	Des grains beiges
La masse obtenue(g)	0.79	2.38	2.56	0.32	0.88	0.3	0.66
R imp	34%	51%	44%	28%	75%	30%	55%
R pur	7%	14%	6%	15%	32%	25%	47%

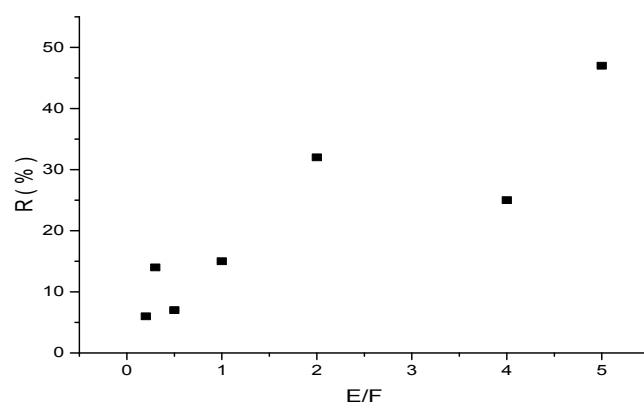


Figure II.13 : effet de rapport molaire sur le rendement dans synthèse de REF $T=50^{\circ}\text{C}$ sans l'utilisation de catalyseur.

➤ **La comparaison entre les résultats de REA et REF :**

D'après les résultats obtenues nous concluons que la durée de la réaction de polymérisation par l'acétone est lente avec des pourcentages des rendements faibles par contre l'inverse est lors de la polymérisation par le formaldéhyde à cause de la gêne stérique (formaldéhyde moins encombré par rapport à l'acétone).

❖ **Observations lors de la synthèse :**

1. Dans la synthèse de REF à température 80°C avec l'utilisation de catalyseur à E/F=0.5 nous avons observé la formation d'une pâte blanche à cause de l'existence d'excès d'acide.
2. Nous avons utilisé la méthode de purification solvant et non solvant pour obtenir des rendements du matériau pur. On a dissous les masses obtenues dans des solvants polaire et non polaire et à travers cette opération on a choisit le DMSO comme solvant et l'eau non solvant.



Figure II. 14: test de solubilité de REF

4. Synthèse et caractérisation du Poly (Ecorce-formaldéhyde) linéaire :

4.1 Mode Opératoires :

Dans un ballon tricol, munit d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et un agitateur, on place 0.5g d'écorce. On ajoute à cette masse, 5mol du formaldéhyde (cheminova 36 %) et en présence d'un catalyseur (6% saidite H⁺). On maintient la température à 80 °C Pendant 2 h40mn.

Laissant la solution refroidir, La résine obtenue est alors lavée à l'eau chaude afin d'éliminer le reste du formaldéhyde. Ensuit la purification se fait par le choix du solvant et non solvant (rendement =66%).

- ❖ Nous proposons sous formes des estimations un ensemble de schémas et de mécanismes réactionnel entres les principaux composés organiques constituant l'écorce de pin de notre région et le formaldéhyde qui peut être réalisé lors de cette dernière synthèse.

4.2 Schémas réactionnel 1 (*les tanins-formaldéhyde*):

- 1^{er} estimation :

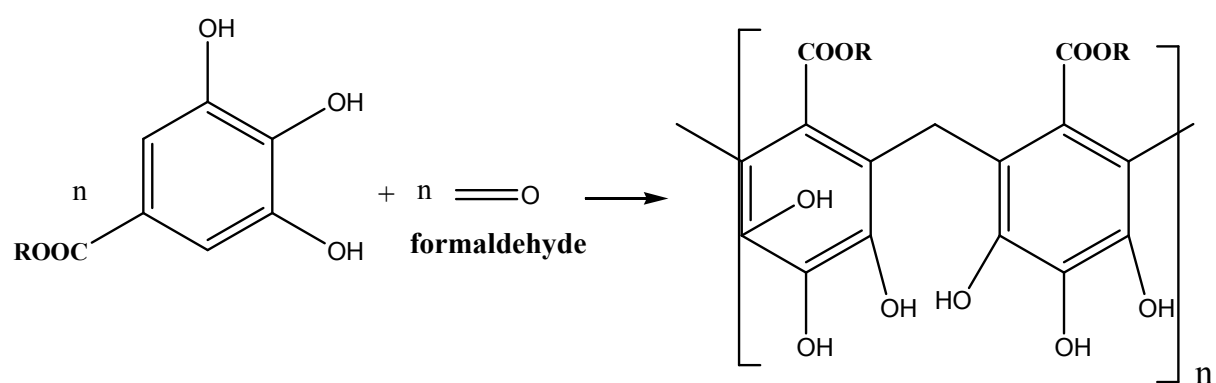
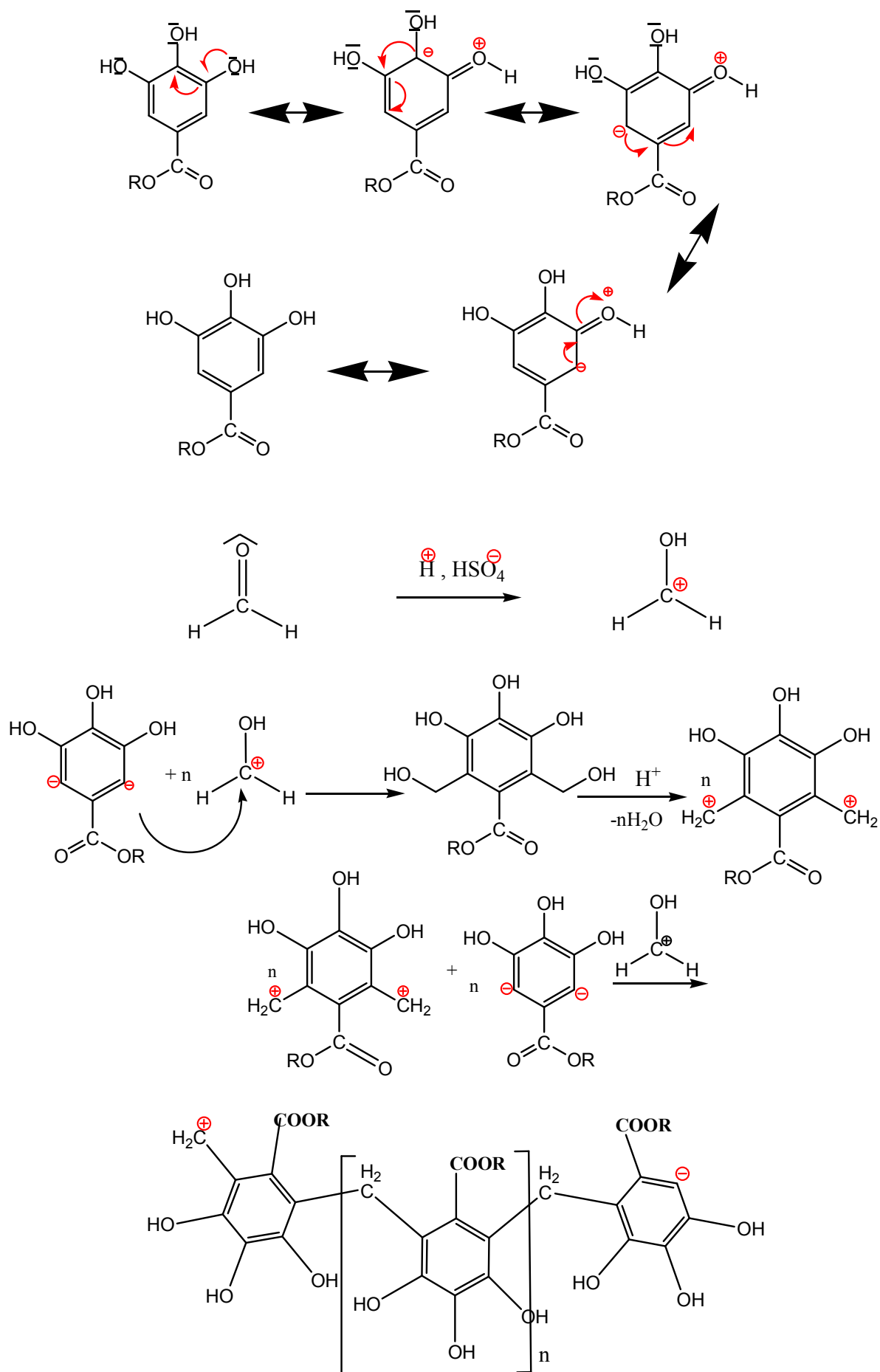


Schéma 2 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère les tanins-formaldéhyde linéaire (1^{er} estimation) :



4.3 Schémas réactionnel 2 (l'alcool coumarique, -formaldéhyde):

➤ 2^{ème} estimation :

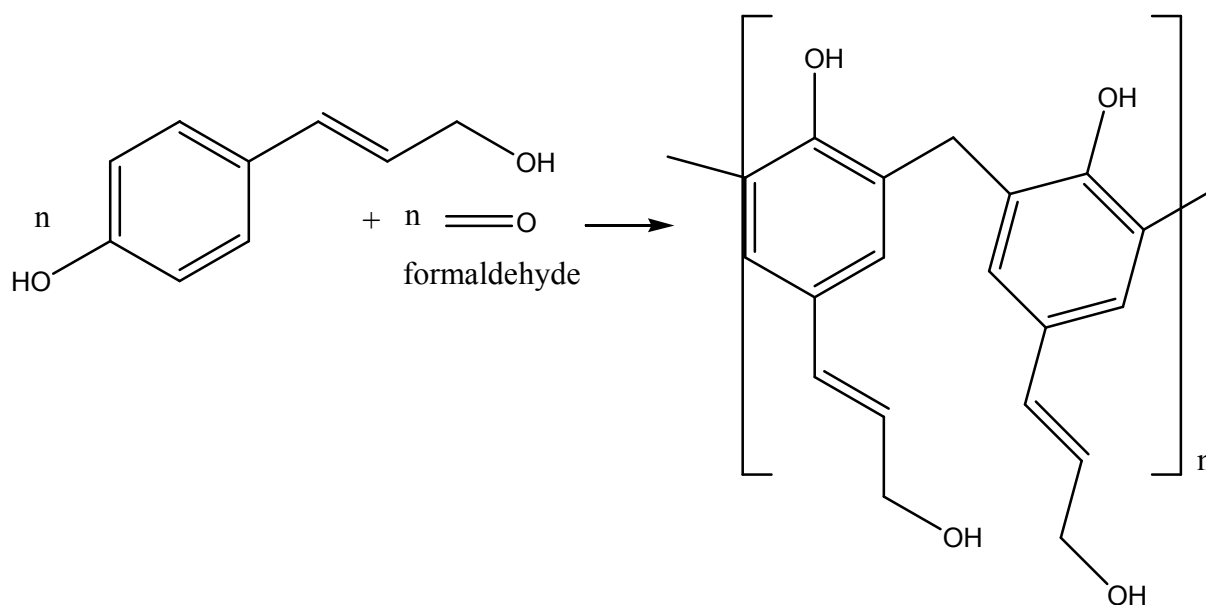
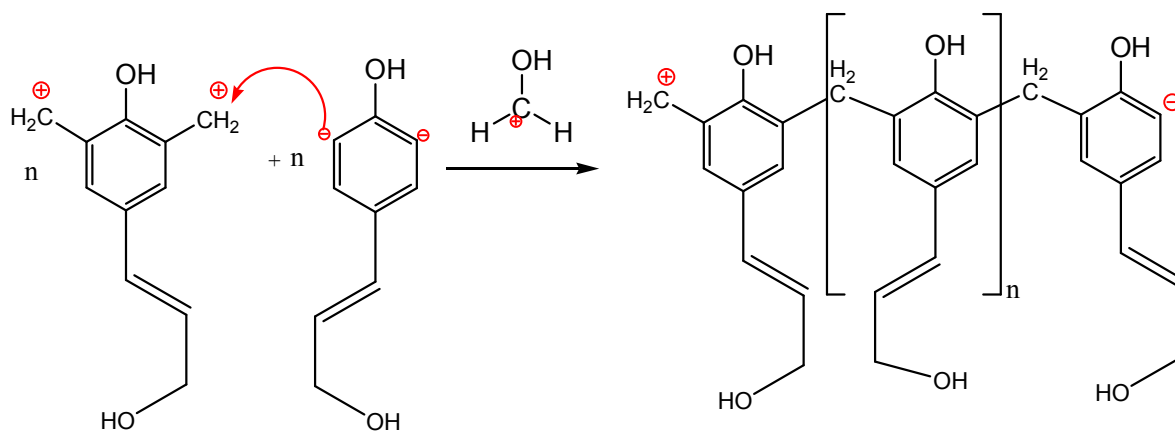
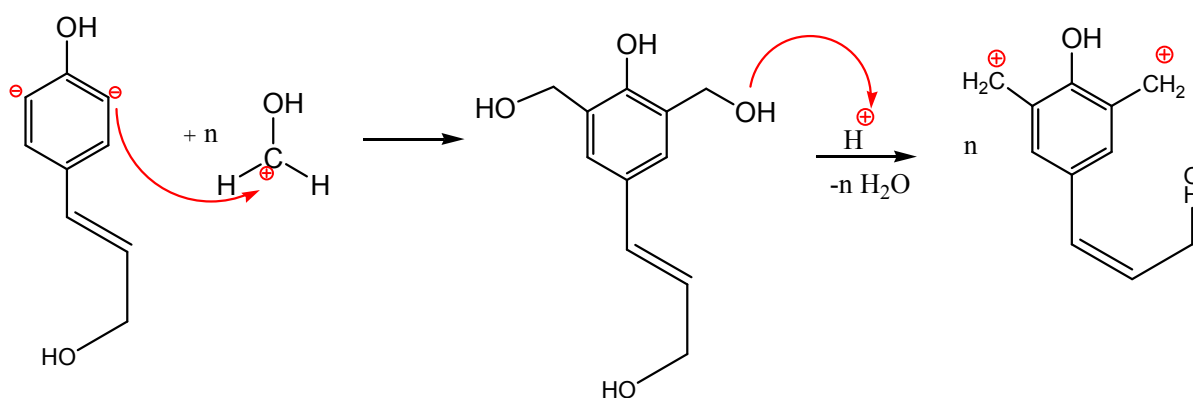
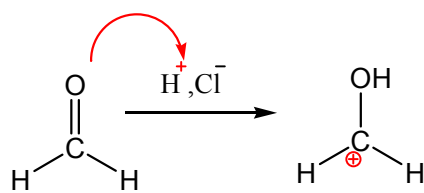
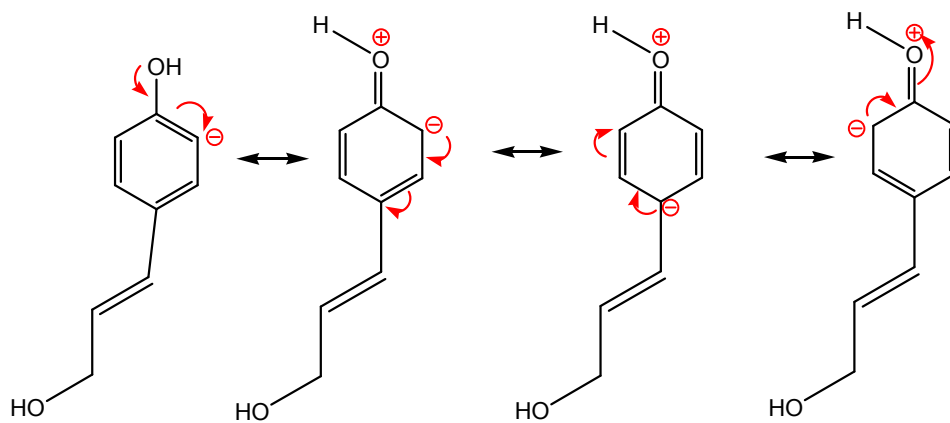


Schéma 3 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère *l'alcool coumarique, -formaldéhyde* linéaire (2^{ème} estimation) :



4.4 Schémas réactionnel 3 (l'alcool *coniférylique* –formaldéhyde):

➤ 3^{ème} estimation :

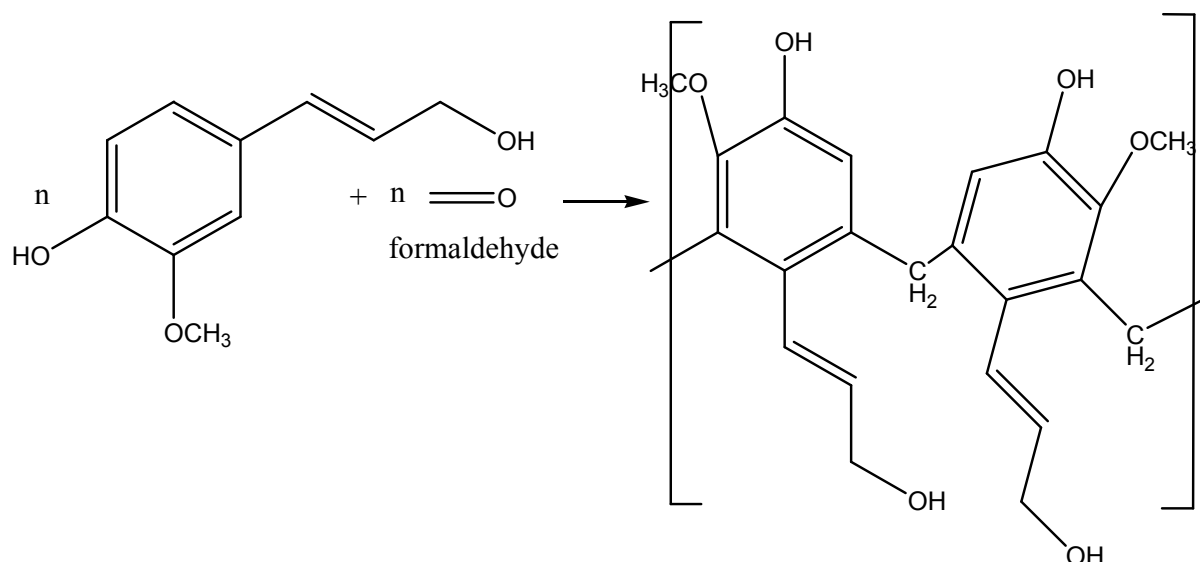
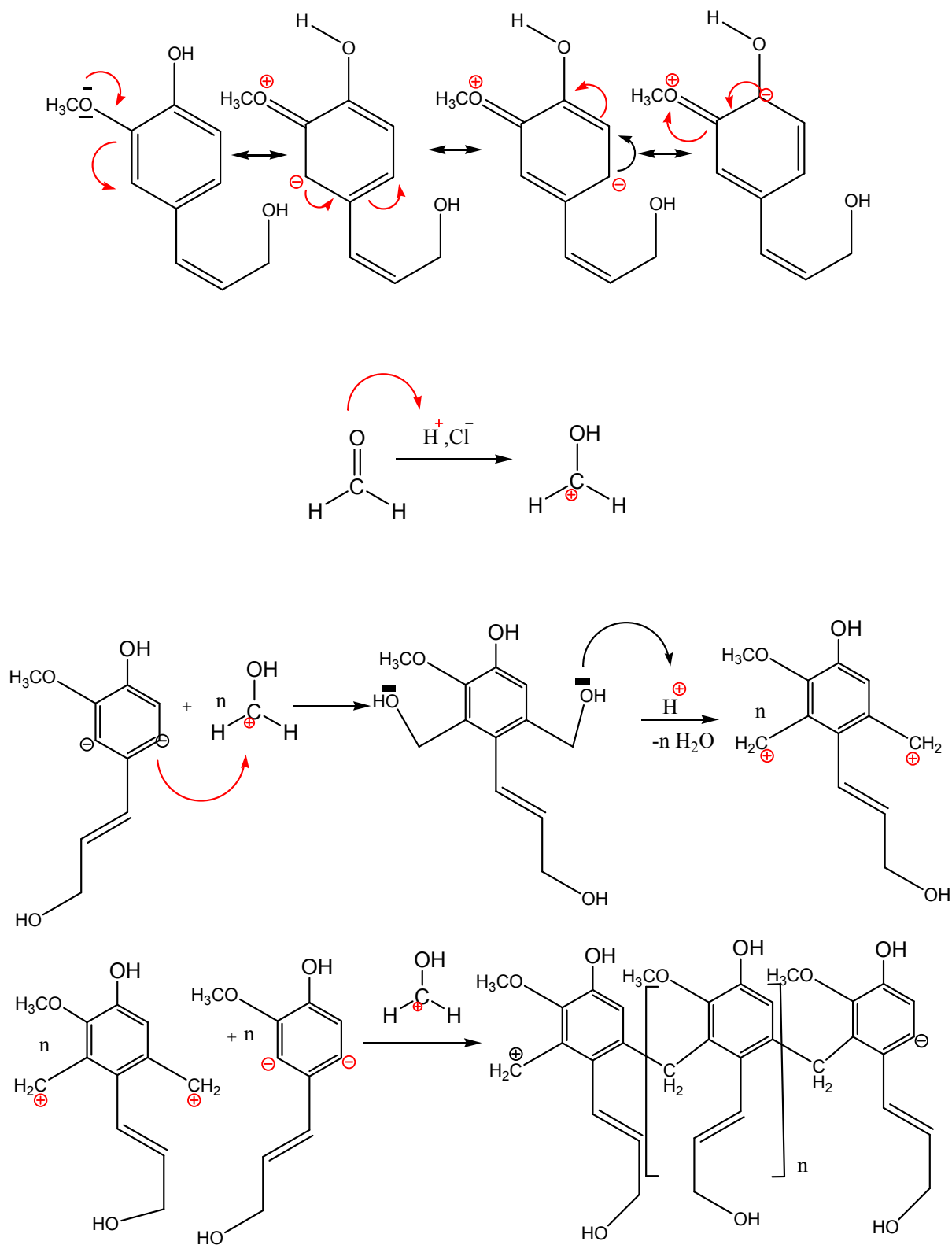


Schéma 4 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère l'alcool coniférylique -formaldéhyde linéaire (3^{ème} estimation) :



4.5 Schémas réactionnel 4 (l'alcool sinapylique -formaldéhyde) :

➤ 4^{ème} estimation :

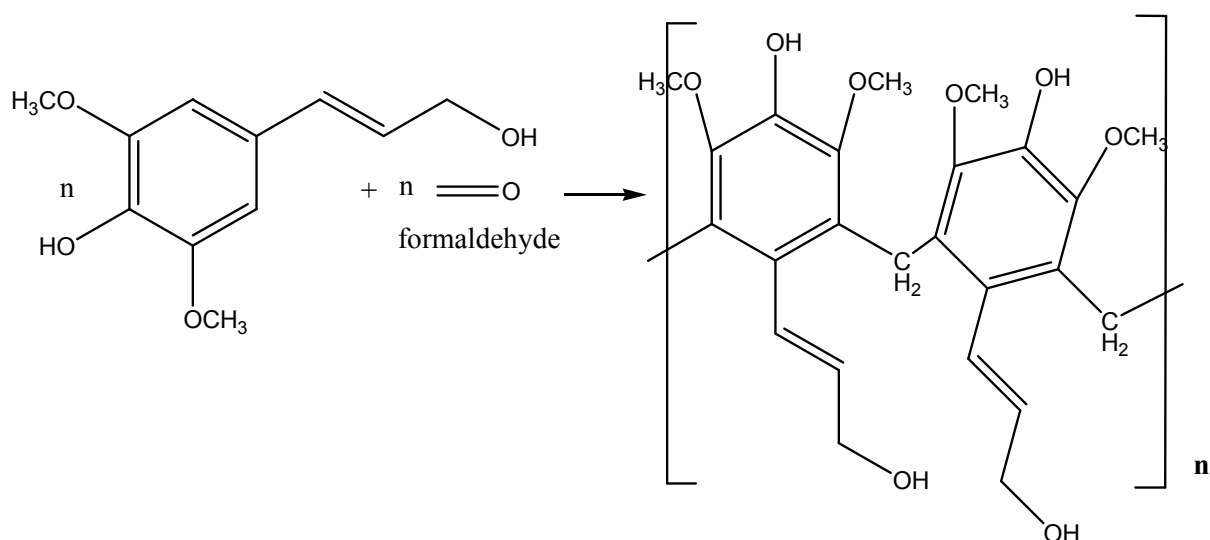
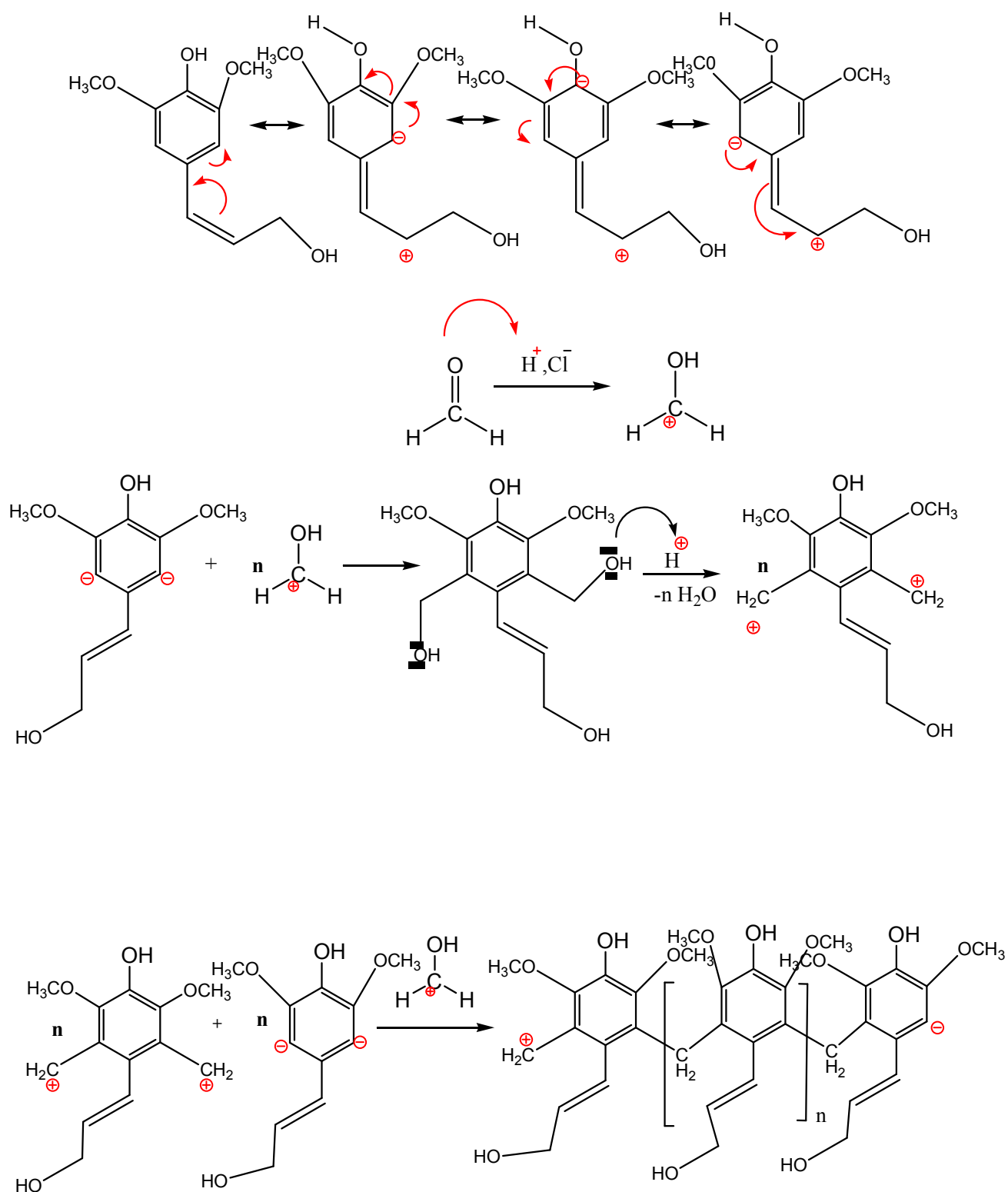


Schéma 5 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère l'alcool sinapylique -formaldéhyde linéaire (4^{ème} estimation) :



5. Synthèse et caractérisation du Poly (Ecorce-acétone) linéaire :

5.1 Mode Opérateur :

Dans un ballon tricol, munit d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et un agitateur, on place 0.5g d'écorce. On ajoute sur cette masse, 5mol de l'acétone et en présence d'un catalyseur (6% Maghnit H⁺). Maintenant la température à 50 °C Pendant 3 h25mn(rendement 43%).

Laissant la solution refroidir, La résine obtenue est alors lavée. et purifiée par le choix du solvant et non solvant. Enfin caractérisée par IR, RMN¹H et RMN¹³C (Annexe)

- ❖ Nous suggérons ci-dessous un ensemble de schémas et de mécanismes réactionnel entres les principaux composés organiques constituant l'écorce réagissant avec l'acétone qui peut être produite lors de cette synthèse

5.2 Schémas réactionnel 1 (les tanins -acétone):

➤ 1^{er} estimation :

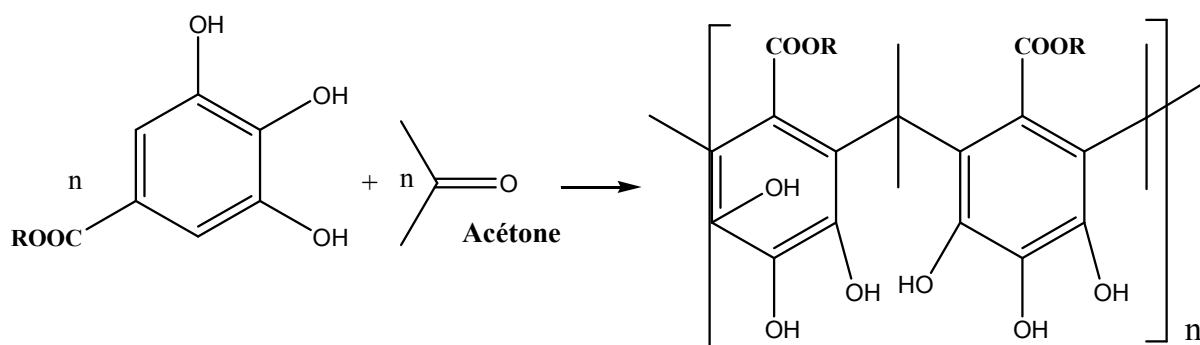
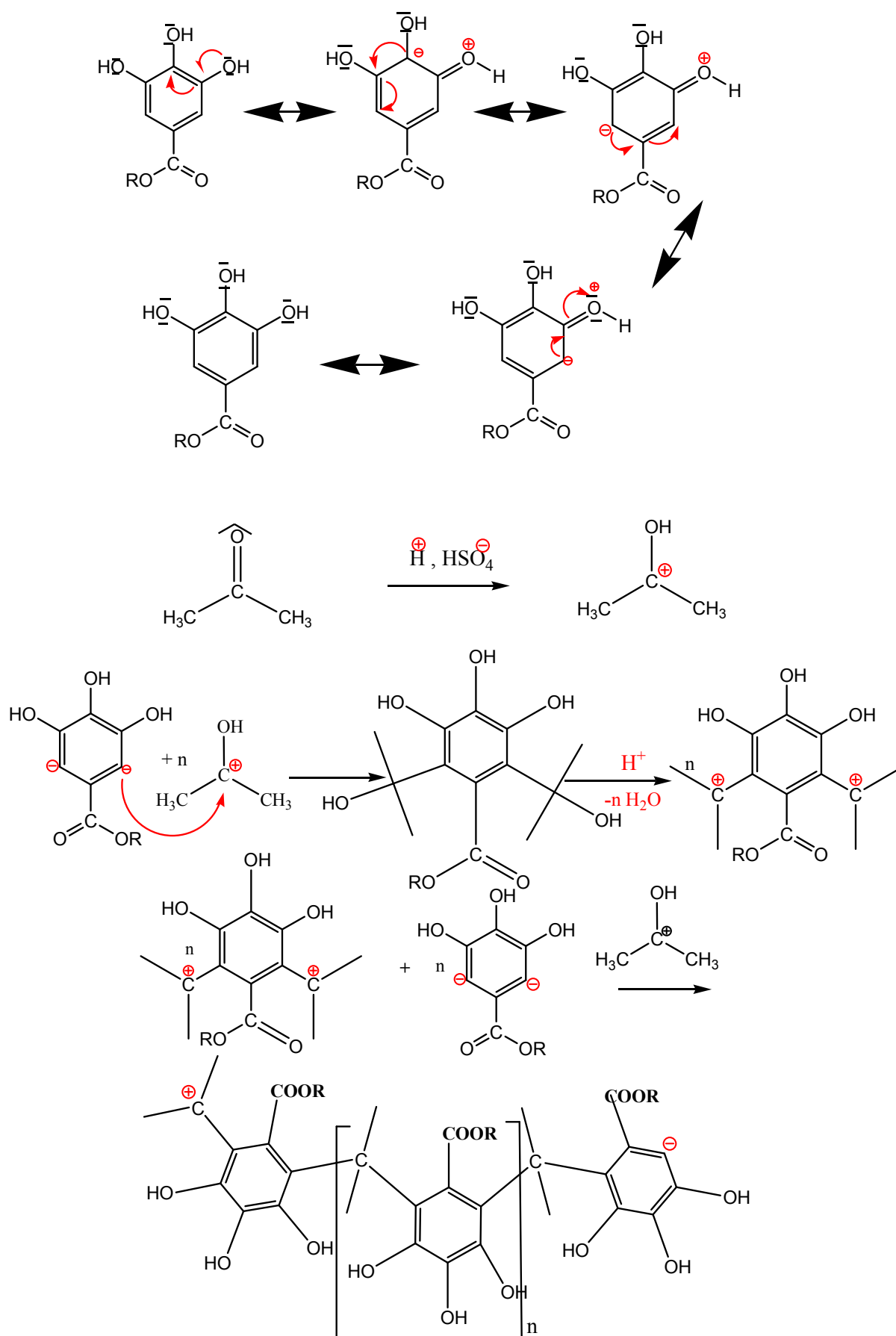


Schéma 6 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère les tanins -acétone linéaire (1^{er} estimation).



➤ 5.3 Schémas réactionnel 2 (l'alcool coumarique, -acétone) :

➤ 2^{ème} estimation :

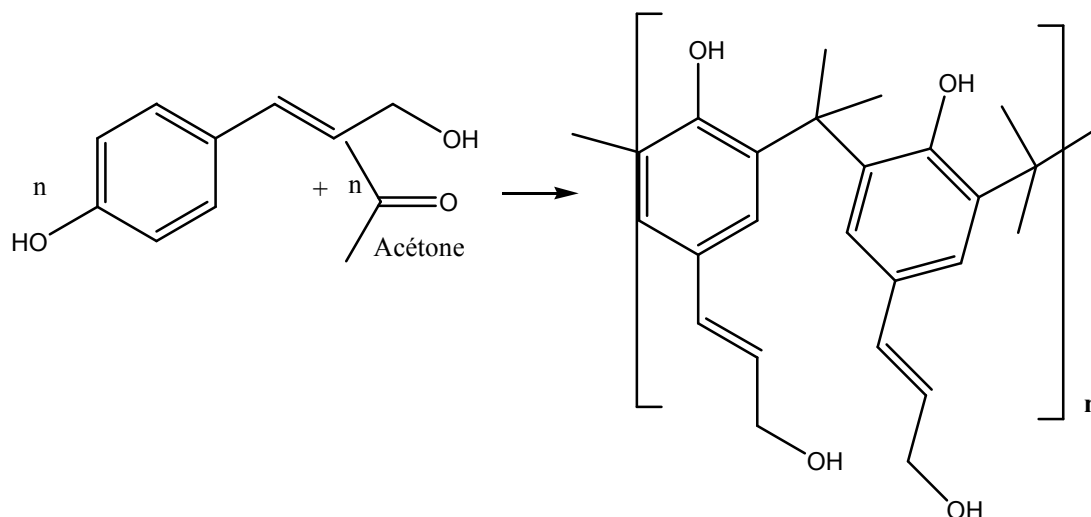
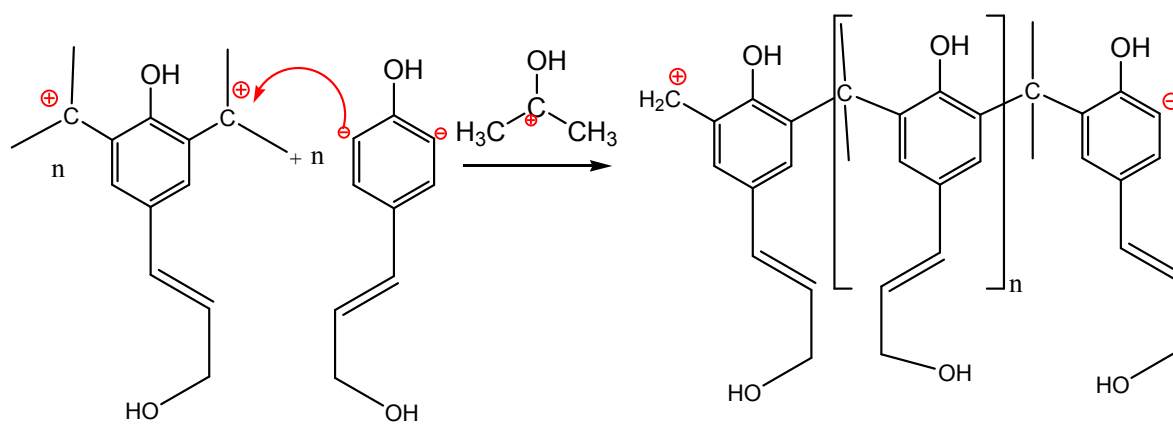
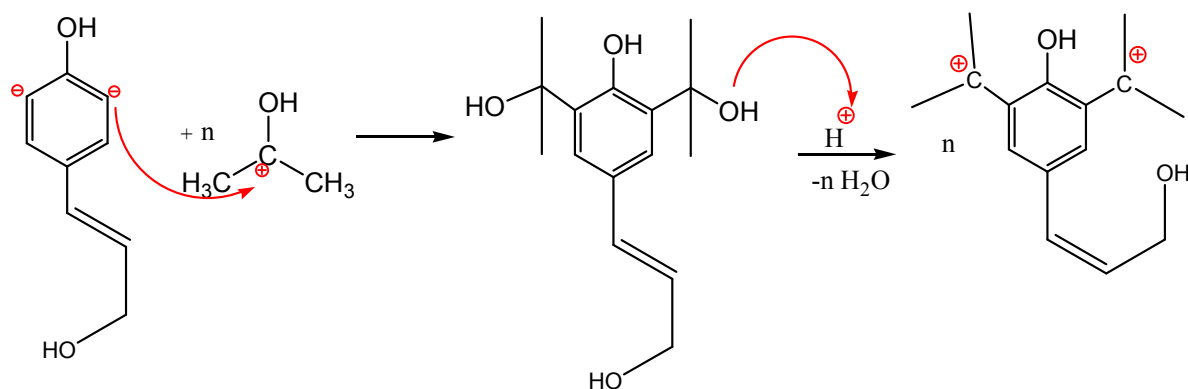
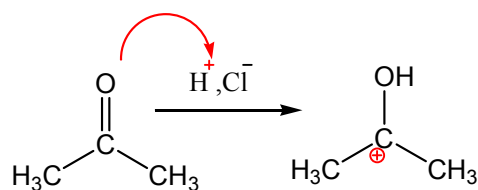
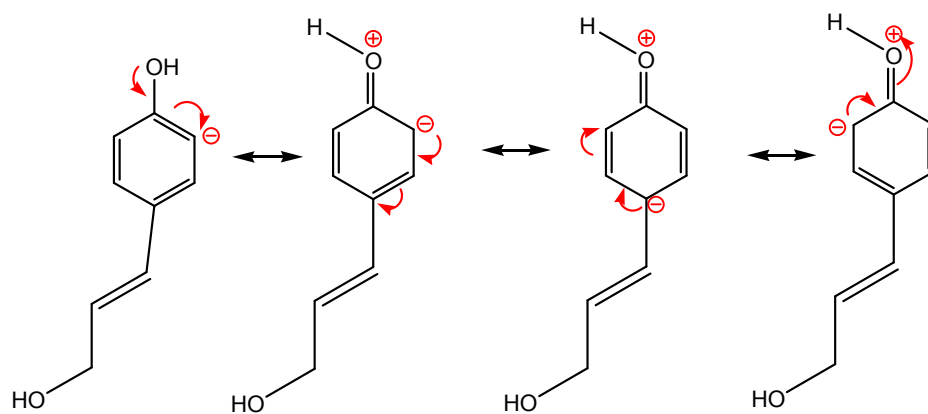


Schéma 7 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère l'alcool coumarique, -acétone linéaire (2^{ème} estimation)



5.4 Schémas réactionnel 3 (l'alcool coniférylique -acétone):

➤ 3^{ème} estimation :

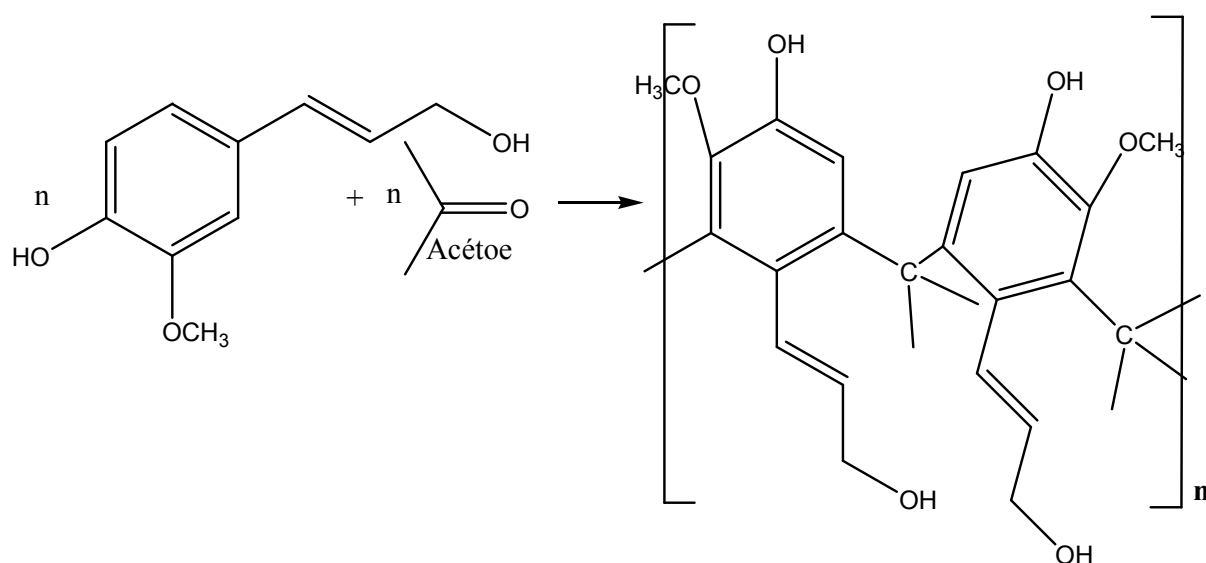
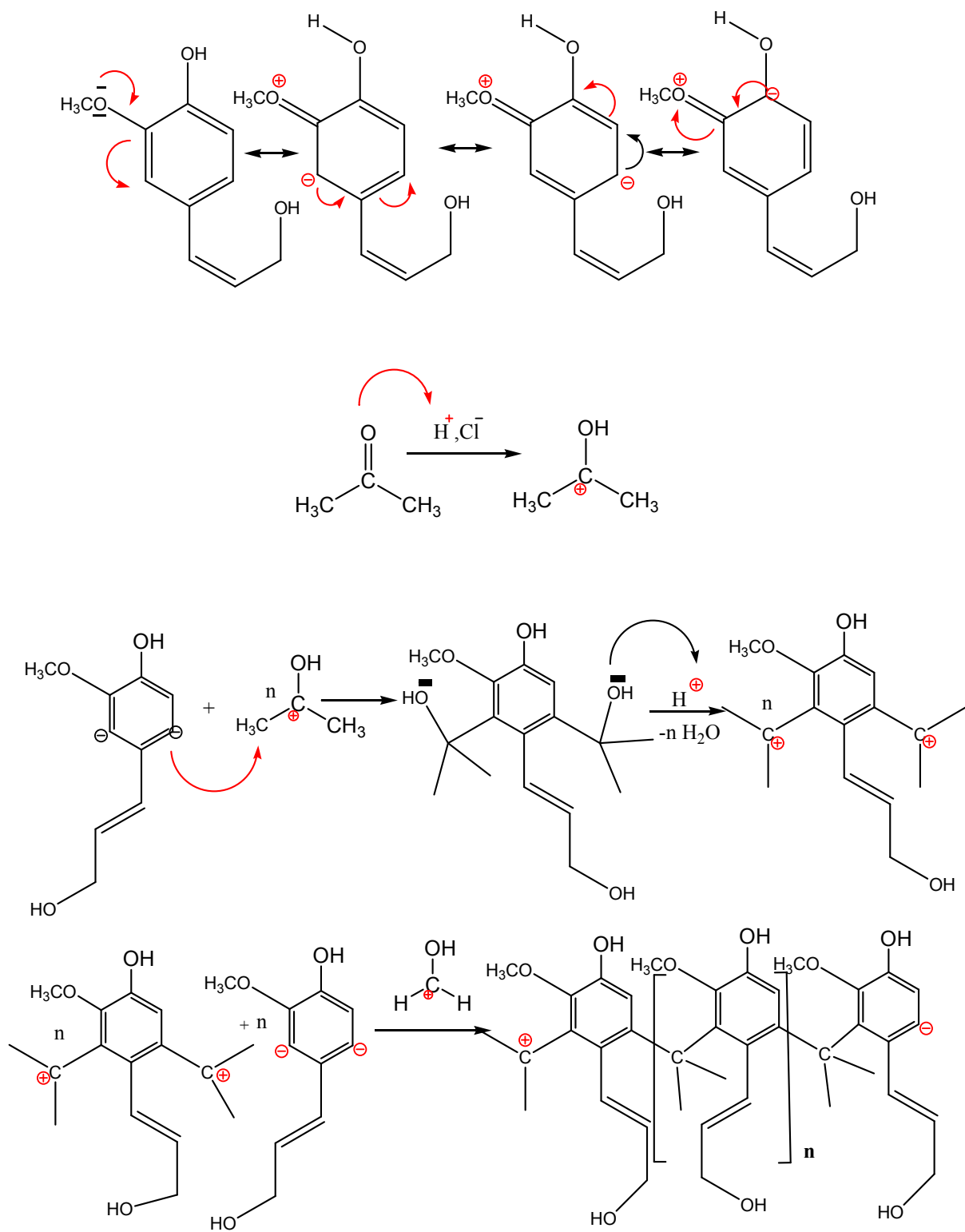


Schéma 8 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère l'alcool coniférylique -acétone linéaire (3^{ème} estimation) :



5.5 Schémas réactionnel 4 (l'alcool sinapylique-acétone linéaire):

➤ 4^{ème} estimation:

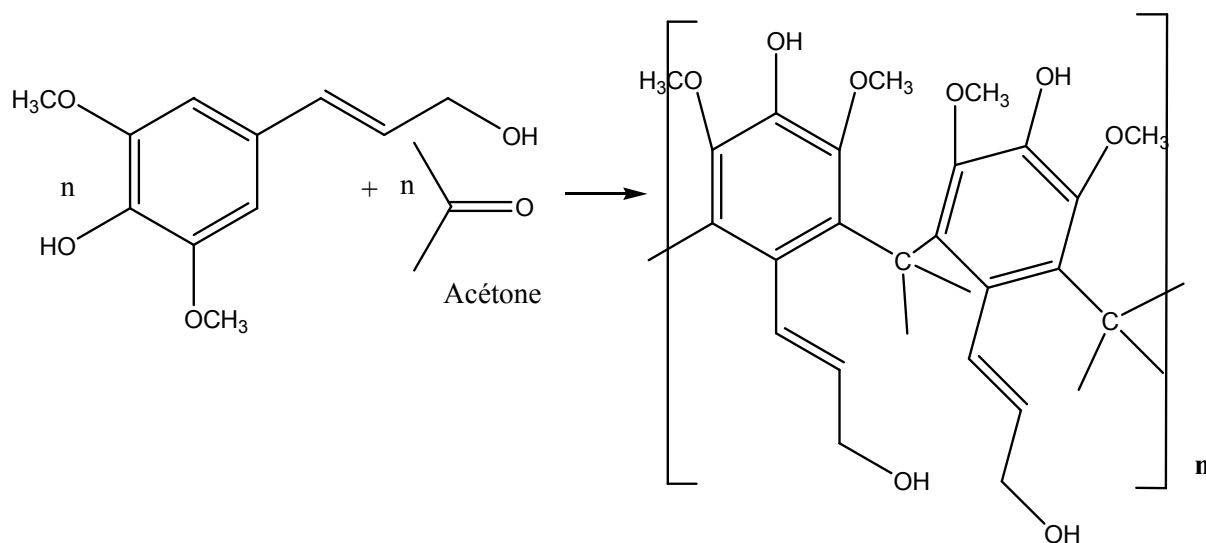
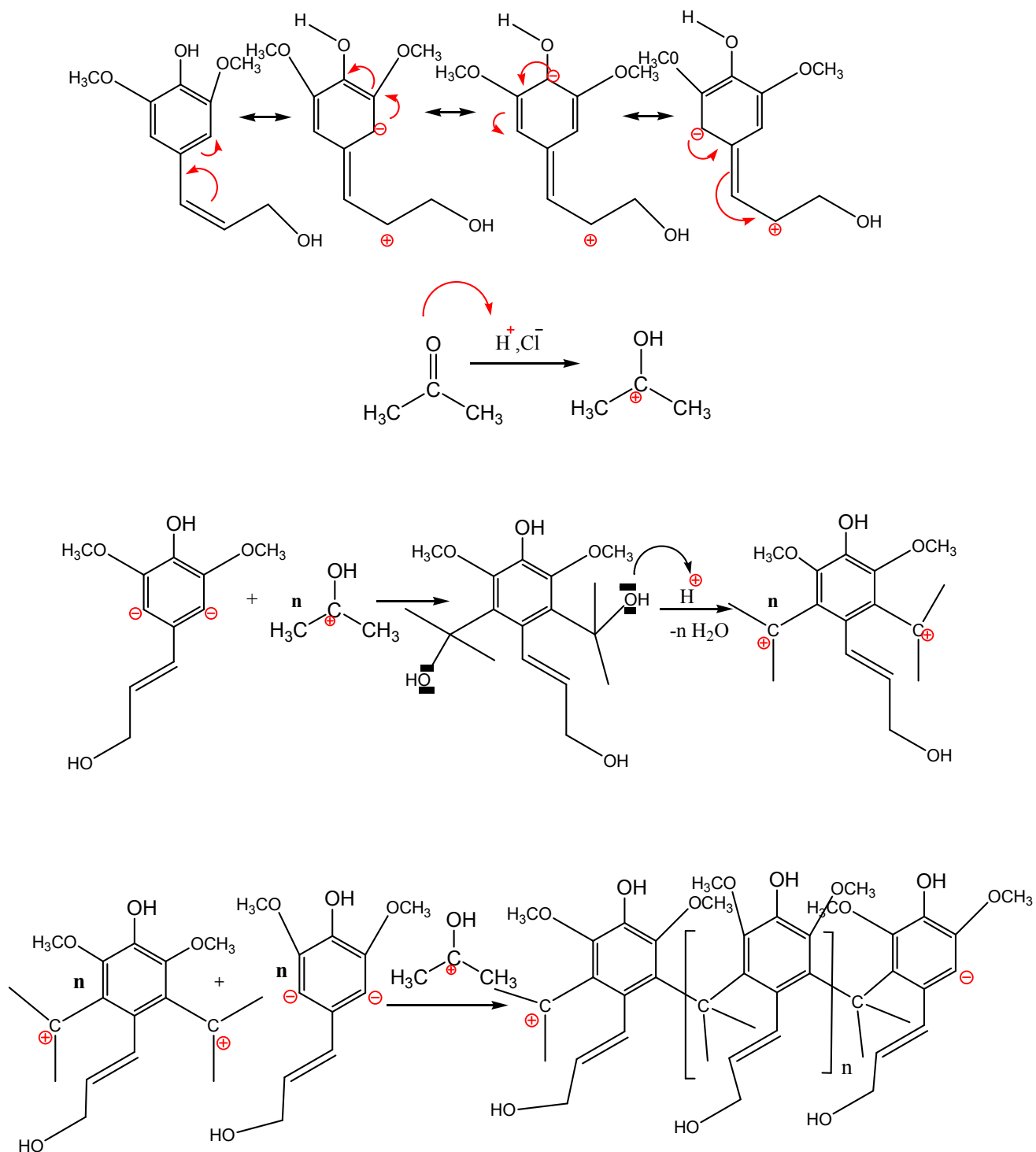


Schéma 9 : Mécanisme réactionnel de la synthèse du polymère l'alcool sinapylique-acétone linéaire (4^{ème} estimation) :





Conclusion

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ces travaux réalisés au sein du laboratoire de chimie à l'Université de Saida, montrent des études sur la polycondensation des résines naturelles REF et REA à partir d'une résine naturelle (écorce de pin) et/ou le formaldéhyde et l'acétone à des rapports molaires différents (E/F et E/A) en présence d'un catalyseur acide Saidit H^+ .

En suggérant une nouvelle technique écologique de synthèse des polymères qui se base sur l'utilisation d'argile modifiée chimiquement (saidite H^+) en tant que catalyseur hétérogène, économique et respectueux de l'environnement. La nouveauté de ce travail réside dans l'exploitation de l'argile locale largement disponible, peu coûteuse, dotée d'excellentes propriétés et de caractéristiques de grande qualité, qui ont fait l'objet de recherches permanentes.

Un avantage intéressant de la saidite H^+ est sa récupération.

La polymérisation en masse est la méthode préférable dans notre Synthèse pour éviter l'utilisation d'un solvant et donc rester dans le contexte de la chimie verte.

Concernant les synthèses et les caractérisations de nos supports ; nous avons synthétisées des Polymères linéaires (Poly (écorce -formaldéhyde) et Poly (écorce -acétone)) sur lesquels nous avons accomplis des réactions de polycondensation en milieu acide ; ces derniers ont été caractérisés par une méthode spectroscopique. L'utilisation de l'analyse IR et RMN H^+ a permis la détermination précise des structures des composés obtenues.

Les réactions ont été effectuées en variant la température, la quantité de catalyseur et le temps de la réaction dans le but de la détermination des meilleures conditions opératoires pour la synthèse du Poly (écorce -formaldéhyde) et Poly (écorce -acétone).

Les résultats nous ont permis d'observer que :

- La polymérisation se fait par réaction de poly condensation.
- La polymérisation par l'utilisation comme réactif le formaldéhyde à des excellents résultats par rapport à la polymérisation avec l'acétone .

Conclusion générale

- Le rendement pour la polymérisation peut atteindre 66% à de temps très court (94min) à $T = 80^{\circ}\text{C}$ avec 6% de saidite dans Poly (écorce - formaldéhyde) et dans Poly (écorce -acétone) le rendement peut atteindre 42.73% a de temps 600min avec aussi 6% de saidite et $T=50^{\circ}\text{C}$.
- L'augmentation de la température, le rapport molaire et la quantité de catalyseur en gendre un accroissement des rendements.

. Ces résultat clarifie l'étude cinétique de la polymérisation du Poly (écorce - formaldéhyde et Poly (écorce -acétone) :

- ❖ Le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de Saidite H^+ ; jusqu'à une valeur catalytique
- ❖ Le rendement augmente avec l'augmentation de la température.
- ❖ Le rendement augmente avec l'augmentation de rapport molaire.

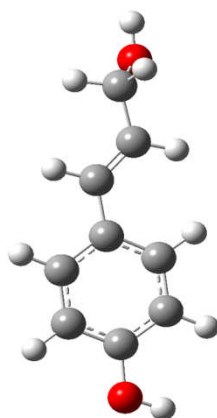


Annexes

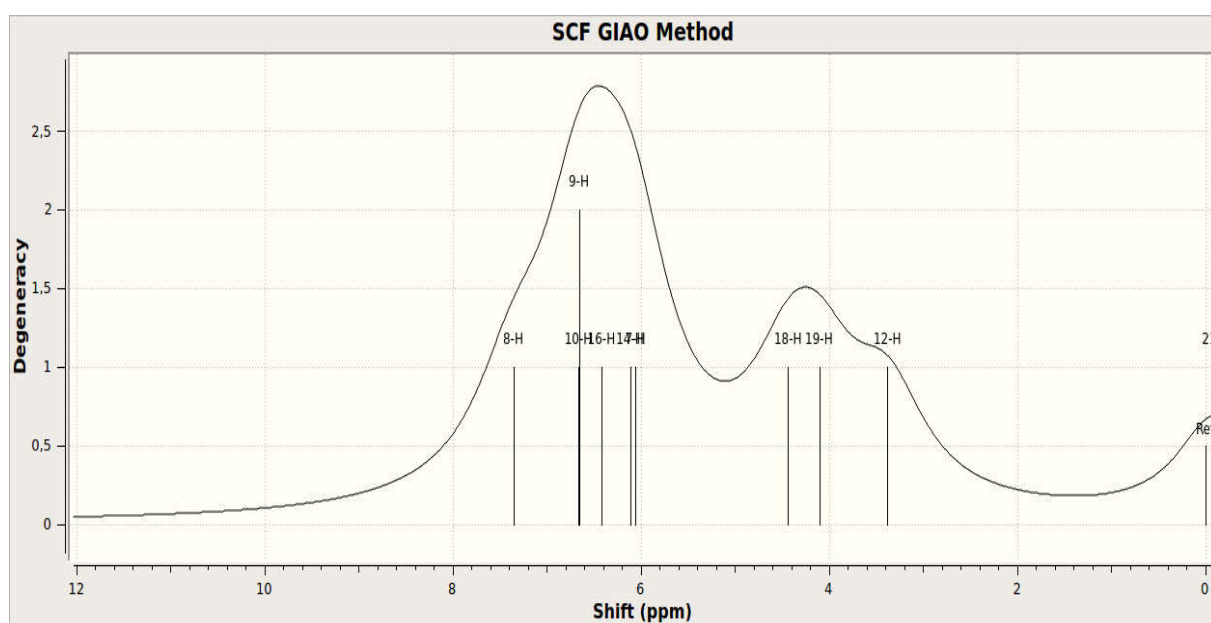
Annexes

La lignine :

Structure de l'alcool coumarique :

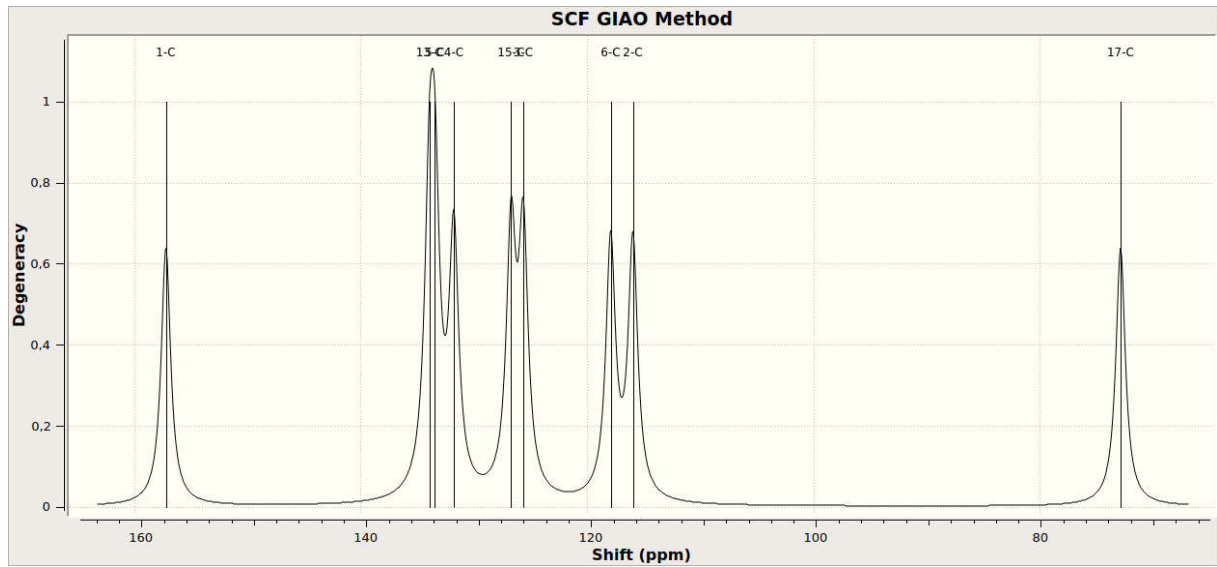


Spectre RMN¹H théorique de monomère l'alcool coumarique :



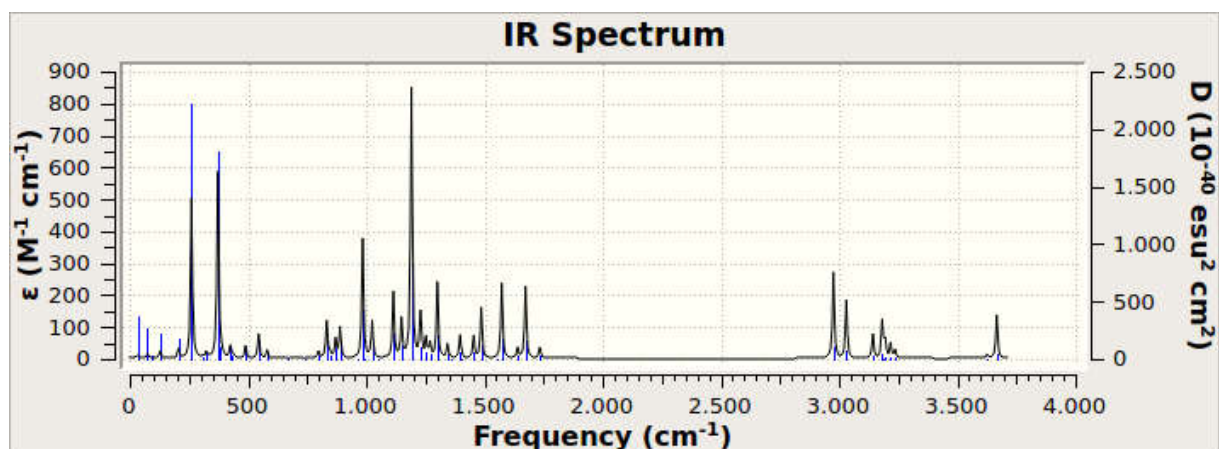
Annexes

Spectre RMN¹³C théorique de monomère l'alcool coumarique :

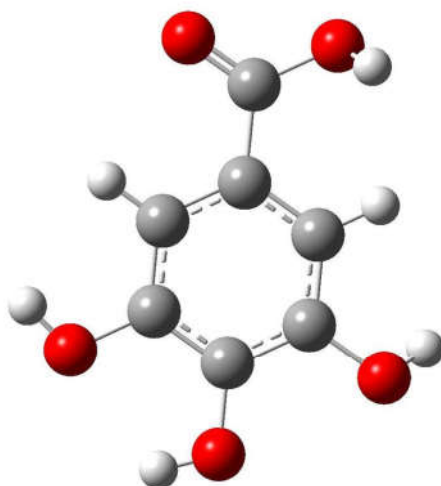


Annexes

Spectre IR théorique de monomère l'alcool coumarique :

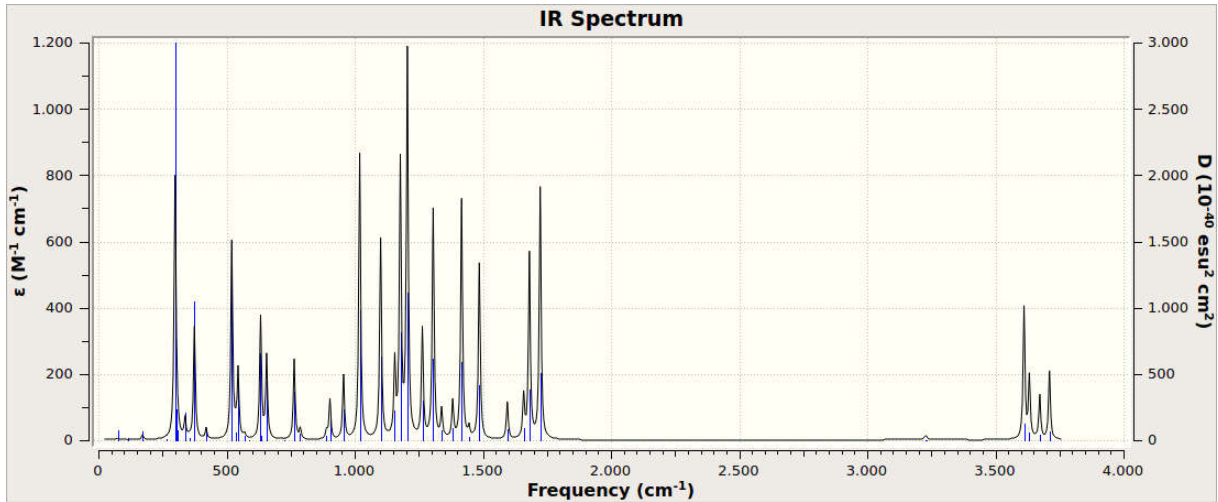


STRUCTURE de l'alcool sinapylique

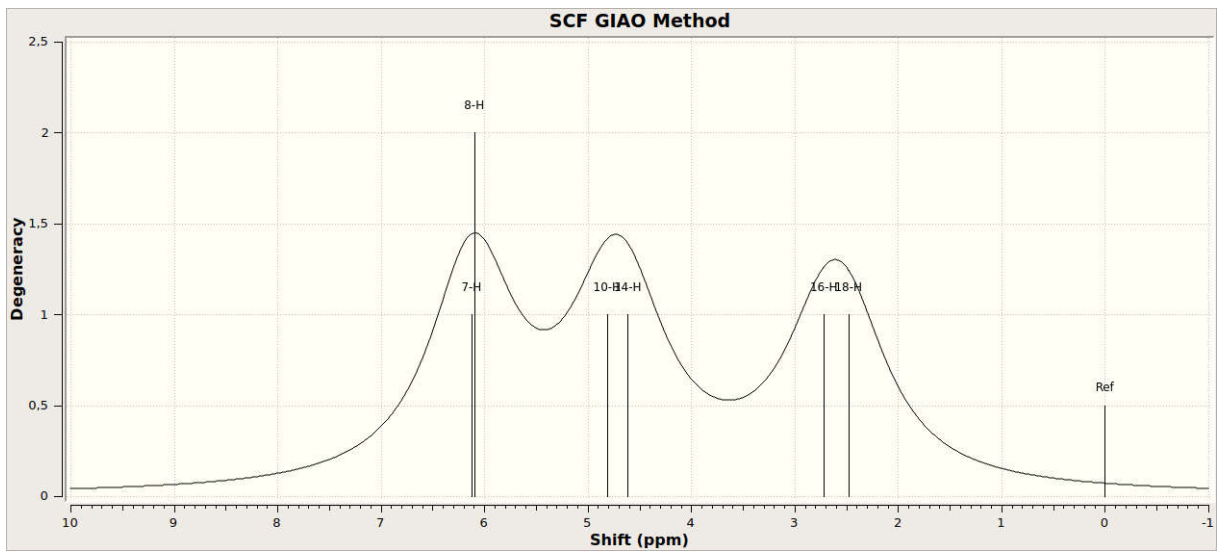


Annexes

Spectre IR théorique de monomère l'alcool sinapylique:



Spectre RMN¹H théorique de monomère l'alcool sinapylique:



ملخص

بدأنا عملنا بتحضير المحفز البيئي (SaiditH+) وهو محفز طيني ينشط بحمض الكبريتيك (0.25M). المونومر المختار من أصل نباتي؛ تتم دراسة راتينج لحاء الصنوبر الطبيعي عن طريق (الغسيل، الطحن، الغربلة، اختبار الذوبان وتكوينه الكيميائي (المجموعات الوظيفية)) بتمييز هذا الأخير بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. بدأ تحقيق التوليف عن طريق اختبارات لتصنيع الكيميائي للراتنجات الفينولية REF و poly REA؛ يتم تصنيع هذا الأخير عن طريق تفاعل التكثيف المتعدد في وجود محفز بيئي (Saidit H+) مع اختلاف المعلمات الفيزيائية والكيميائية (درجة الحرارة، المحفز، المذيبات والنسبة المولية) لتؤدي إلى ظروف تصنيع كيميائي أفضل. يتم إجراء المقارنة بين توليف REF و REA من خلال دراسة المحصول واختبارات الذوبان. كانت توليفات بولي لحاء-فورمالدهيد عند 80 درجة مئوية وبولي لحاء-أسيتون عند 50 درجة مئوية مع تقدير مخططات وآليات التفاعل هي الأفضل.

الكلمات المفتاحية:

لحاء الصنوبر ، سعيديت H + ، تكاثف متعدد ، بولي (EF) ، بولي (EA) .

Résumé

Nous avons commencé notre travail par la préparation de catalyseur écologique (SaiditH+) qui est un catalyseur argileux activé par l'acide sulfurique (0.25M). le monomère choisi est d'origine végétale ; l'étude de cette résine naturelle écorce de pin est réalisé par (lavage, broyage, tamisage, test de solubilité et sa composition chimique (groupement fonctionnels)) caractérisé finalement par spectroscopie IR. La réalisation de la synthèse est initiée par des tests pour la synthèse des résines phénoliques poly REF et poly REA ; La synthèse de ces dernières se fait par réaction de polycondensation en présence d'un catalyseur écologique (Saidit H⁺) avec la variation des différents paramètres physico-chimiques (température, catalyseur, solvant et le rapport molaire) pour aboutir à des meilleures conditions de synthèse. La comparaison entre synthèse de REF et REA est réalisée par l'étude des rendements, et des tests de solubilité. Les synthèses de poly Ecorce-formaldéhyde à 80°C et poly Ecorce-acétone à 50 °C ont été les meilleurs avec estimation des schémas et mécanismes réactionnels.

Les mots clés:

Ecorse de pin, Saidit H⁺, polycondensation, poly Ecorce-formaldéhyde, poly Ecorce-Acétone.

Abstract

We started our work with the preparation of ecological catalyst (SaiditH+) which is a clay catalyst activated by sulfuric acid (0.25M). The monomer chosen is of plant origin; the study of this natural pine bark resin is carried out by (washing, grinding, sieving, solubility test and its chemical composition (functional groups)) characterized finally by IR spectroscopic. The synthesis is initiated by tests for the synthesis of phenolic resins REF and poly REA; the synthesis of the latter is done by polycondensation reaction in the presence of an ecological catalyst (Saidit H⁺) with the variation of the different physico-chemical parameters (temperature, catalyst, solvent and molar ratio) to achieve better synthesis conditions. The comparison between REF and REA synthesis is carried out by studying yields and solubility tests. The syntheses of poly Bark-formaldehyde at 80°C and poly Bark-acetone at 50°C with estimation of the reaction patterns and mechanisms were the best.

Keywords:

Pine bark, Saidit H⁺, polycondensation, poly Ecorcek-formaldehyde, poly Ecorce-Acetone.