REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés Industrielles

Mémoire de Master

Filière : Génie des Procèdes

Spécialité : Génie Chimique

Utilisation des Supports Solides en Synthèse Organique : Synthèses des Tanins et leur Application en Industrie du Cuir

---

Présenté par

DJOUDI Saida

FILKOU Ahlem

Encadrées par

Pr. M. HACHEMI

Année Universitaire : 2019/2020

Remercîments

Nous adressons les plus grands remerciements à notre promoteur,
Mr. M. Hachemi, Professeur à la Faculté de technologie
de L'Université M'hamed Bougera de Boumerdes, d'avoir bien voulu
nous diriger, le remercier pour tous ses conseils, de nous avoir fait
bénéficier de ses grandes compétences scientifiques et intellectuelles ;
ses orientations, sa confiance, et ses observations pour la réalisation
de ce modeste travail.

Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à
Mme. A. Bedad, personne qui, sans sa direction, son savoir-faire, sa
patience et sa générosité, ce mémoire n'aurai jamais pu voir le jour.

A toutes personnes figurant dans nos listes de références.
A l'effort collectif de la communauté scientifique.

Résumé

Les tanins synthétiques traditionnels sont élaborés par une réaction de condensation à chaud catalysé en milieu acide ou basique (produit toxique pour l'environnement) aujourd'hui nous étions intéressés par la synthèse de ces tanins par réaction de polycondensation sans solvant grâce à l'utilisation de catalyseurs solides acides et basiques.

La chimie en phase solide est moins toxique, plus propre et moins dangereuse, ce qui la rend parfaitement compatible avec l'approche de la chimie verte. Cet article présente les bases de la phase solide la chimie en détaillant les principes, les supports et les caractéristiques des supports. Des exemples de les mises en œuvre sont fournies avec une méthode d'analyse des résultats.

Abstract

Traditionally, synthetic tannins are produced by reactions of classical hot-catalysed condensations in acid or basic medium (toxic product for the environment). Today we have been interested in the synthesis of these tannins by solvent-free polycondensation reactions using solid acid catalysts, and basics.

Solid-phase chemistry is less toxic, cleaner and less dangerous, making it perfectly compatible with the concept of green chemistry. This dissertation lays the foundations for the solid-phase chemistry, detailing the principles, supports and characteristics of the supports. Examples of implementations are provided, with methods for analysing the results.

Table des Matières

Chapitre I : La Chimie Verte 11

1. Définition 12
2. Emergence et Historique de la Chimie Verte 12
3. Les 12 Principes Fondateurs 13
4. Réactions Chimiques Vertes en Synthèse Organique 14
   - 4.1. Réactions d'Addition 15
   - 4.2. Réactions de Condensation 16
   - 4.3. Réactions de Substitution 16
     - 4.3.1. Substitution Nucléophile 17
     - 4.3.2. Substitution Electrophile 17
   - 4.4. Réactions d'Elimination 18
     - 4.4.1. Elimination Monomoléculaire E1 18
     - 4.4.2. Elimination Bimoléculaire E2 19
     - 4.4.3. Elimination E1cB 19
     - 4.4.4. Compétitivité entre mécanismes 20
   - 4.5. Réactions de Réarrangement 20
     - 4.5.1. Réarrangement 1,2 21
     - 4.5.2. Réactions Péricycliques 22

Chapitre II : La Catalyse et les Supports Solides 23

1. La Catalyse et les Catalyseurs 24
   - 1.1. Généralités et Principes 24
     - 1.1.1. Définition 24
     - 1.1.2. Cycle Catalytique 25
     - 1.1.3. Bases Energétiques 25
   - 1.2. Classification 26
     - 1.2.1. Catalyse Homogène 26
     - 1.2.2. Catalyse Hétérogène 28
     - 1.2.3. Catalyse Enzymatique 29
2. Les Supports Solides 30
   - 2.1. Types de Solides 31

2.1.1. Solides Amorphes 31
2.1.2. Solides Lamellaires 31
2.1.3. Solides Microporeux 31
2.2. Types de Supports Solides 32
2.2.1. Support Type Gel 32
2.2.2. Support Type Surface 32
2.2.3. Composites 32
2.2.4. Polymères « Brosses » 33
2.2.5. Minéraux 33
2.2.5.1. Alumine 33
2.2.5.2. Alumine/KF 34
2.2.5.3. Fluorure de Sodium NaF 35
2.2.5.4. Bentonite 36
Chapitre III : Les Tanins 37
1. Introduction aux Tanins 38
2. Classification Des Tanins 39
2.1. Tanins Végétaux 39
2.2. Tanins Synthétiques 39
2.2.1. Les Tanins de Remplacement 40
2.2.2. Les Tanins Auxiliaires 40
2.2.3. Propriétés des Tanins Synthétiques 41
2.2.4. Théorie de Chimie des Tanins Synthétiques et leur Fabrication 42
2.2.4.1. Tanins Synthétises en Milieu Acide 44
2.2.4.1.1. Synthèses Obtenues par Méthode de Schiff 44
2.2.4.1.2. Synthèses Obtenues par Condensation de Stiasny 45
2.2.4.1.3. Tanins Synthétiques dérives de Phénols 46
2.2.4.1.4. Tanins Synthétiques dérives de l'Urée 46
2.2.4.2. Tanins Synthétisées en Milieu Basique 47
2.2.5. Réactivité avec les aldéhydes 47
2.2.6. L'Utilisation des Tanins Synthétiques 53
2.2.6.1. Leur emploi dans la Neutralisation 53
2.2.6.2. Leur emploi dans le Retannage 53
2.2.6.3. Leur emploi dans la Teinture 54

Chapitre IV : Le Tannage et l'Industrie de Cuir 55
1. Le Cuir en Point du Vert 56
2. Les Industries du Cuir et de Tannerie 56
3. Structure de la Peau 57
4. Le Tannage et Le Retannage 59
4.1. Types de Tannage 60
4.1.1. Le Tannage au Chrome 60
4.1.2. Le Tannage Végétal 62
4.1.3. Le Tannage Synthétique 62
4.2. Le Retannage 63
Chapitre V : Les Techniques d'Analyse 64
1. La Chromatographie sur Couche Mince (CCM) 65
2. Le Spectre Infrarouge (IR) 66
3. Le Spectre RMN 67
3.1. Spectroscopie RMN du Proton 67
3.2. Spectroscopie RMN du Carbone 13 69
Partie Pratique 70
1. Condensation Catalysée par Support Solide 72
1.1. Para-Crésol 72
1.2. α-Naphtol 73
1.3. Pyrogallol 75
1.4 Résorcinol 77
1.5 Pyrocatéchol 78
2. Analyse par RMN 79
2.1. Spectre du Pyrocatéchol 79
2.1.1. Interprétation des Spectres 82
2.2. Spectre du Résorcinol 83
2.2.1. Interprétation des Spectres 85
CONCLUSION 86

Liste des Figures

Figure 1 : Aperçu général des réactions d'addition
Figure 2 : Schéma idéalisé montrant la condensation de deux acides aminés pour donner une liaison peptidique
Figure 3 : Substitution d'un groupement OH avec du Chlore
Figure 4 : Pyrolyse d'un certain ester sulfonate de menthol
Figure 5 : Aperçu général du mecanism des réactions de rearrangement
Figure 6 : Isomérisation du pentane
Figure 7 : Deplacements Sigmatropiques des Hydrides
Figure 8 : Rearrangement de Claisen
Figure 9 : Schema d'une reaction catalytique typique
Figure 10 : Diagramme générique de l'énergie potentielle montrant l'effet d'un catalyseur dans une hypothétique réaction chimique exothermique
Figure 11 : Apercu generale de la catalyse enzymatique
Figure 12 : Examples de Tanins Auxilliares
Figure 13 : Novolak par condensation en milieu acide de deux molécules de phénol et une molécule de formol
Figure 14 : Sulfonation Partielle d'une Novolak
Figure 15 : Condensation les produits de réaction 1 et 2 avec une molécule de formol en milieu acide
Figure 16 : Condensation de l’acide para-crésol sulfonique
Figure 17 : Condensation de Schiff: acide phénol sulfonique en presence d'oxychlorure de phosphore
Figure 18 : Condensation de Stiasny: sulfonation du phénol par l'acide sulfonique
Figure 19 : Polymérisation du résorcinol avec du formaldéhyde en milieu aqueux catalysée par le carbonate de sodium
Figure 20 : Réaction entre les flavonoïdes et le formaldéhyde
Figure 21 : Réaction entre le formaldéhyde et un alcool : formation d’un hémiacétal
Figure 22 : Synthèse du furfural à partir du xylose
Figure 23 : Classement des Vitesses de réaction pour les tanins de type phloroglucinol
Figure 24 : Classement des Vitesses de réaction pour les tanins de type Resorcinol

Figure 25 : Structure de la Peau Humaine et Animale
Figure 26 : Acides aminés principaux du Collagène
Figure 27 : Formation triple Helice du Collagene
Figure 28 : Possibles Mecanismes du Tannage au Chrome III
Figure 29 : Autres Mecanismes du Tannage au Chrome III
Figure 30 : Schema des etapes de la chromatographie sur couche mince
Figure 31 : Spectre Infrarouge du m-crésol/ formol en présence de AL2O3/KF
Figure 32 : Spectre 1H de l'ethyl bromide expliquant les piques

Liste des Abréviations

- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- DDT : Dichlorodiphenyltrichloroethane
- EPA: United States Environmental Protection Agency
- CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
- E1cB : Elimination Monomoléculaire Base Conjuguée
- B.A.S.F : Compagnie Allemande « Badische Anilin und Soda Fabrik »
- SEi : Substitution Aliphatique Electrophile
- SPPS : Synthèse de Peptides en Phase Solide
- SPOC : Support Solide varier par Composes Organique
- PR : Phenol-Resorcinol
- PF : Phenol-Formaldehyde
- PRF : Phenol-Resorcinol-Formaldehyde
- COV : Composé Organique Volatil
- MTS : Matières Dissoutes Totales
- CCM : Chromatographie sur Couche Mince
- DIBALH : Hydrure de diisobutylaluminium - Diisobutylaluminium hydride
- RMN / SMN : Spectre Résonance Magnétique
- IR : Infrarouge
- FTIR : Spectre Infrarouge à Transformée de Fourier
- PCF : Pyro-Catechol-Formaldehyde
- RF : Resorcinol- Formaldehyde

❖ Introduction

Repenser les procédées industriels en termes de respect de l'environnement constitue une des préoccupations majeures des scientifiques. L'idée directrice est de remplacer des processus polluants et couteux par d'autres économes d'énergie, non toxiques, très sélectifs. Parmi les cibles figurent les solvants. De plus on préfère les réactions catalytiques, avec des catalyseurs recyclables qui diminuent le nombre d'étapes des synthèses, à celles stœchiométriques qui consomment des réactifs.

De nombreuses recherches de chimie combinatoire testent la réactivité et l'activité des catalyseurs, de façon à découvrir ceux dont l'activité et les propriétés sont optimisées. Ainsi, la catalyse, qui seul permet la maitrise de la sélectivité, se trouve au cœur des évolutions technologiques.

Résoudre un tel problème concret fait appel de plus en plus souvent aux compétences inhérentes de la catalyse. Il n'est pas surprenant de constater que l'industrie utilise massivement la catalyse en raffinage, pétrochimie, chimie de base, et chimie fine.

Lorsque la demande est forte et qu'il y a mobilisation des moyens de recherche et de développement, les progrès réalisés sont spectaculaires. Il existe alors des marges considérables d'amélioration, quoique nous sommes toujours très loin de l'efficacité de la nature enzymatique. De nombreuses synthèses chimiques utilisent, des solvants organiques couteux, toxiques, non recyclables, ainsi que l'usage parfois nécessaire d'acide minéraux forts, donc générateurs de pollution. L'attention est donc portée à la recherche de nouvelles expérimentales dans le but d'établir des protocoles économiques vertes à haut rendement.

S'affranchir des solvants constitue donc un objectif essentiel de la chimie propre. C'est pourquoi les techniques de réactions sans solvant grâce à l'emploi de supports solides minéraux non toxiques et recyclables sont d'une importance inégalée.

Dans ce travail, on étudie les nouvelles méthodes de synthèse des tannins synthétiques.

Chapitre I : La Chimie Verte

Dans l'opinion publique, le terme de chimie porte souvent une connotation négative. Certains sous-produits des activités chimiques, en effet, peuvent se révéler toxiques pour l'Homme et/ou pour l'environnement. L'ambition de la chimie verte est justement de réduire - voire d'éliminer - l'usage ou la production de telles substances toxiques lors de la mise en œuvre de procédés chimiques.

1. Définition

La chimie verte, également appelée chimie durable, est un domaine de la chimie et du génie chimique axé sur la conception de produits et de procédés qui minimisent ou éliminent l'utilisation et la production de substances dangereuses.[1] Selon l'IUPAC, c'est la « Conception de produits et de procédés chimiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation ou la production de substances dangereuses pour l'homme, les animaux, les plantes et l'environnement. »[2]

Alors que la chimie environnementale se concentre sur les effets des produits chimiques polluants sur la nature, la chimie verte se concentre sur l'impact environnemental de la chimie, y compris la réduction de la consommation de ressources non renouvelables et les approches technologiques pour prévenir la pollution.[3-7]

Les objectifs globaux de la chimie verte, à savoir une conception des molécules, des matériaux, des produits et des procédés plus efficaces en termes de ressources et intrinsèquement plus sûre, peuvent être poursuivis dans un large éventail de contextes.

2. Emergence et Historique de la Chimie Verte

La chimie verte est née d'une variété d'idées et d'efforts de recherche existants (tels que l'économie atomique et la catalyse) dans la période précédant les années 1990, dans le contexte de vives polémiques déclenchées par la parution de l'ouvrage *Silent Spring* de Rachel Carson en 1962 qui dénonce les effets sur l'environnement du DDT– considéré par beaucoup comme le point de lancement du mouvement écologiste en Occident, et d'une attention croissante aux problèmes de pollution chimique et d'épuisement des ressources. Le développement de la chimie verte en Europe et aux États-Unis était lié à un changement de stratégie dans la

résolution des problèmes environnementaux : un mouvement de réglementation de commandement et de contrôle et de réduction obligatoire des émissions industrielles en "bout de chaîne", vers la prévention active de la pollution par la conception innovante des technologies de production elles-mêmes. L'ensemble des concepts désormais reconnus comme la chimie verte a fusionné au milieu et à la fin des années 1990, parallèlement à une adoption plus large du terme (qui a prévalu sur des termes concurrents tels que chimie "propre" et "durable").[8, 9]

En 1998, Paul Anastas (qui dirigeait alors le programme de chimie verte à l'EPA) et John C. Warner (alors de Polaroid Corporation) ont publié une série de principes pour guider la pratique de la chimie verte.[10] Les douze principes abordent une série de moyens pour réduire les impacts de la production chimique sur l'environnement et la santé, et indiquent également les priorités de recherche pour le développement de technologies de chimie verte.

3. Les 12 Principes Fondateurs

P. T.Anastas et J.C.Waner on définit les 12 principes de la chimie verte, reprises par le CNRS comme suit :

- **Prévention.** Il vaut mieux prévenir les déchets que les traiter ou les nettoyer après leur création.
- **L'économie atomique.** Les méthodes synthétiques doivent essayer de maximiser l'incorporation de tous les matériaux utilisés dans le processus dans le produit final, ce qui signifie que moins de déchets seront générés.
- **Synthèses chimiques moins dangereuses.** Les méthodes de synthèse doivent éviter d'utiliser ou de générer des substances toxiques pour l'homme et/ou l'environnement.
- **Concevoir des produits chimiques plus sûrs.** Les produits chimiques doivent être conçus pour atteindre la fonction souhaitée tout en étant aussi non toxiques que possible.
- **Des solvants et des auxiliaires plus sûrs.** Les substances auxiliaires devraient être évitées dans la mesure du possible, et être aussi peu dangereuses que possible lorsqu'elles doivent être utilisées.

- **Concevoir pour l'efficacité énergétique.** Les besoins en énergie doivent être réduits au minimum et les procédés doivent être menés à température et à pression ambiantes chaque fois que cela est possible.
- **Utilisation de matières premières renouvelables.** Chaque fois que cela est possible, les matières premières renouvelables sont préférables aux matières premières non renouvelables.
- **Réduire les produits dérivés.** La génération inutile de dérivés - comme l'utilisation de groupes de protection - doit être minimisée ou évitée si possible ; de telles mesures nécessitent des réactifs supplémentaires et peuvent générer des déchets supplémentaires.
- **Catalyse.** Les réactifs catalytiques qui peuvent être utilisés en petites quantités pour répéter une réaction sont supérieurs aux réactifs stœchiométriques (ceux qui sont consommés dans une réaction).
- **Conception pour la dégradation.** Les produits chimiques doivent être conçus de manière à ne pas polluer l'environnement ; lorsque leur fonction est terminée, ils doivent se décomposer en produits non nocifs.
- **Analyse en temps réel.** Les méthodes d'analyse doivent être perfectionnées pour permettre une surveillance et un contrôle en temps réel, en cours de processus, avant que des substances dangereuses ne se forment.
- **Une chimie intrinsèquement plus sûre pour la prévention des accidents.** Dans la mesure du possible, les substances d'un procédé et les formes de ces substances doivent être choisies de manière à minimiser les risques tels que les explosions, les incendies et les rejets accidentels.

4. Réactions Chimiques Vertes en Synthèse Organique

Les réactions organiques sont des réactions chimiques impliquant des composés organiques Les principaux types de réactions organiques sont l'élimination, l'addition, la substitution, le réarrangement et les réactions d'oxydoréduction impliquant des composés organiques. Ces réactions sont utilisées en synthèse organique pour construire de nouvelles molécules organiques. La production de nombreuses substances chimiques, comme les

médicaments, les plastiques, les additifs alimentaires, etc…, met en jeu des réactions organiques. [11]

On peut classer ces réactions par mécanisme, par groupe fonctionnel, ou bien encore selon le type de réactif nécessaire pour attaquer une substance organique : un oxydant, un réducteur, une base, ou bien encore un acide.

4.1. Réactions d'Addition

Une réaction d'addition est une réaction organique dans laquelle deux ou plusieurs molécules se combinent pour en former une plus grande. [12, 13]

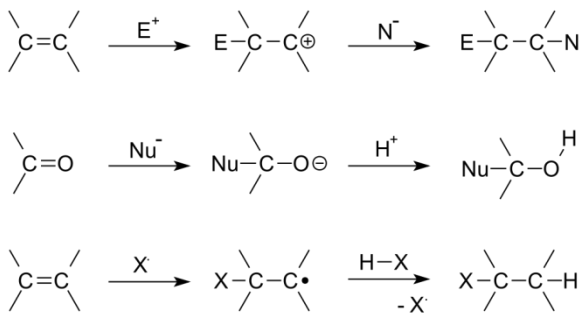


Figure 1

Les réactions d'addition sont limitées aux composés chimiques qui ont des liaisons multiples, tels que les molécules à double liaison carbone-carbone (alcènes) ou à triple liaison (alcynes), et les composés qui ont des cycles, qui sont également considérés comme des points d'insaturation. Les molécules contenant des doubles liaisons carbone-hétéro comme les groupes carbonyles (C=O), ou les groupes imines (C=N), peuvent subir une addition, car elles ont elles aussi un caractère de double liaison.

Une réaction d'addition est l'inverse d'une réaction d'élimination. Par exemple, l'hydratation d'un alcène en un alcool est inversée par déshydratation.

Il existe deux principaux types de réactions d'addition polaires : l'addition électrophile et l'addition nucléophile. Il existe également deux réactions d'addition non polaires, appelées addition radicalaire et conditions de charge cyclique.

Les réactions d'addition se rencontrent également dans les polymérisations et la condensation.

4.2. Réactions de Condensation

Une réaction de condensation est une classe de réaction d'addition polyvalente au cours de laquelle deux molécules, ou deux parties d'une même molécule, se combinent pour former le produit d'addition (le condensat), généralement en équilibre, en éliminant une molécule simple (le sous-produit), généralement l'eau. La réaction peut autrement impliquer les groupes fonctionnels de la molécule et la formation d'une petite molécule comme l'ammoniac, l'éthanol ou l'acide acétique au lieu de l'eau.[14]

La réaction contraire est l'hydrolyse.

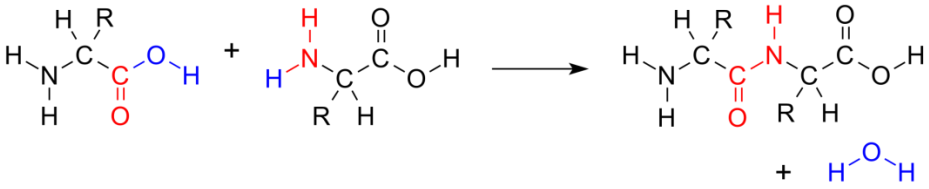


Figure 2

4.3. Réactions de Substitution

Une réaction de substitution (réaction de déplacement unique ou substitution unique) est une réaction au cours de laquelle un groupe fonctionnel d'un composé est remplacé par un autre. [13, 15] Ces réactions sont d'une importance capitale en chimie organique. Elles sont classées comme électrophiles ou nucléophiles selon le réactif impliqué, selon qu'un intermédiaire réactif impliqué dans la réaction est un carbocation, un carbanion ou un radical libre, et selon que le substrat est aliphatique ou aromatique. La compréhension détaillée d'un type de réaction aide à prédire le résultat du produit dans une réaction. Elle est également utile pour optimiser une réaction en ce qui concerne des variables telles que la température et le choix du solvant.

Un bon exemple de réaction de substitution est l'halogénation.

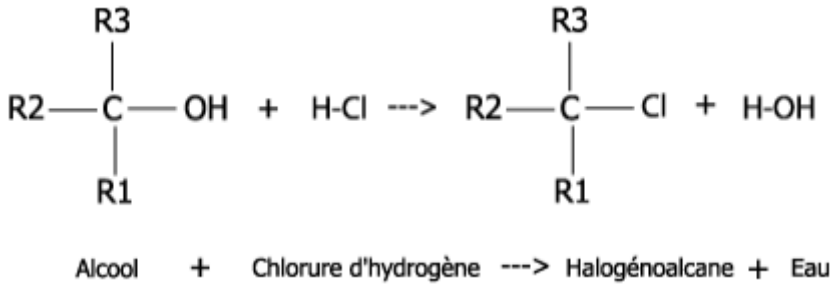


Figure 3

4.3.1. Substitution Nucléophile

La substitution nucléophile est une classe fondamentale de réactions dans lesquelles un nucléophile se lie ou attaque sélectivement la charge positive ou partiellement positive d'un atome ou d'un groupe d'atomes. Ce faisant, il remplace un nucléophile plus faible qui devient alors un groupe sortant ; l'atome positif ou partiellement positif restant devient un électrophile. L'ensemble de l'entité moléculaire dont l'électrophile et le groupe partant font partie est généralement appelé substrat. [13, 15]

La forme la plus générale de la réaction peut être donnée comme suit : R-LG indique le substrat.

$$Nuc: + R - LG \rightarrow R - Nuc + LG:$$

4.3.2. Substitution Electrophile

Les réactions de substitution électrophile sont des réactions dans lesquelles un électrophile déplace un groupe fonctionnel dans un composé, qui est généralement, mais pas toujours, un atome d'hydrogène. Les substitutions aromatiques électrophiles sont caractéristiques des composés aromatiques, et sont des moyens importants d'introduire des groupes fonctionnels de cycles benzéniques. L'autre type principal de substitution électrophile est la substitution aliphatique. [13]

Les réactions électrophiles avec des composés insaturés autres que les arènes conduisent généralement à une addition électrophile plutôt qu'à une substitution.

4.4. Réactions d'Elimination

Une élimination (ou β-élimination) est une réaction organique qui transforme un alcane substitué (halogénoalcanes, alcools…) en dérivé éthylénique, voire en alcène, si la molécule de départ, outre le groupe partant, n'est qu'une chaîne carbonée de type alcane. Deux substituants sont éliminés d'une molécule par un mécanisme en une ou deux étapes.[13]

L'élimination se produit en présence d'une base forte et en chauffant le mélange réactionnel.

Des exemples de réactions d'élimination sont le déshydrohalogenation et la déshydratation.

4.4.1. Elimination Monomoléculaire E1

E1 est un modèle permettant d'expliquer un type particulier de réaction d'élimination chimique. E1 signifie élimination unimoléculaire et a les spécifications suivantes :

- Il s'agit d'un processus d'élimination en deux étapes : l'ionisation et la déprotonation.
    - Ionisation : la liaison carbone-halogène se rompt pour donner un intermédiaire de carbocation.
    - Déprotonation du carbocation.
- Le réarrangement est possible.
- Les réactions sont indépendantes de la concentration et de la basicité de la base.
- E1 se produit généralement avec les halogénures d'alkyles tertiaires, mais est possible avec certains halogénures d'alkyle secondaires.
- La réaction se produit généralement en l'absence totale de base ou en présence d'une base faible (conditions acides et température élevée).
- Les réactions E1 sont en compétition avec les réactions SN1 car elles partagent un intermédiaire carbocationique commun.
- Elle s'accompagne de réactions de réarrangement carbocationique.

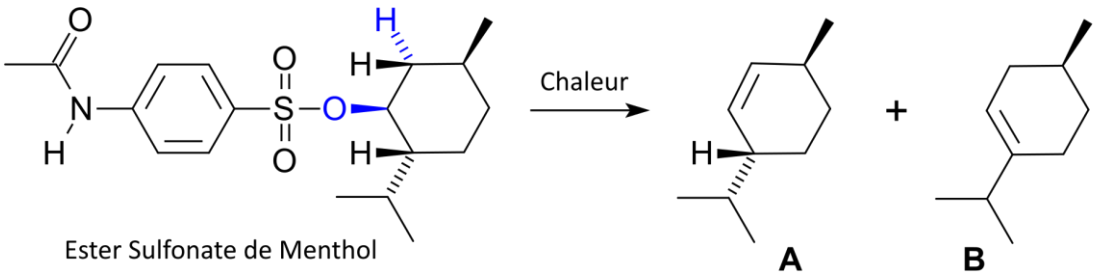


Figure 4

Si les voies SN1 et E1 sont en concurrence, la voie E1 peut être favorisée en augmentant la chaleur.

4.4.2. Elimination Bimoléculaire E2

L'élimination bimoléculaire E2 implique un mécanisme dans lequel les liaisons carbone-hydrogène et carbone-halogène se rompent pour former une double liaison.

Quelques spécificités de la réaction sont les suivantes :

- E2 est une élimination en une seule étape, avec un seul état de transition.
- Elle est généralement subie par les halogénures d'alkyle primaires substitués, mais elle est possible avec certains halogénures d'alkyle secondaires et d'autres composés.
- L'E2 utilise généralement une base forte. Elle doit être suffisamment forte pour éliminer un hydrogène faiblement acide.
- E2 entre en concurrence avec le mécanisme de réaction SN2 si la base peut également agir comme nucléophile (ce qui est vrai pour de nombreuses bases communes).

4.4.3. Elimination E1cB

La réaction d'élimination E1cB est un type de réaction d'élimination qui se produit dans des conditions basiques, où l'hydrogène à éliminer est relativement acide, tandis que le groupe sortant (tel que -OH ou -OR) est relativement pauvre. Habituellement, une base modérée à forte est présente. E1cB est un processus en deux étapes, dont la première peut être réversible ou non.

Il y a deux conditions principales pour qu'une réaction suive la voie E1cB :

- Le composé doit avoir un hydrogène acide sur son carbone β et un groupe de sortie relativement pauvre sur le carbone α.
- Un groupe de départ relativement pauvre est également nécessaire car un bon groupe de départ partira avant l'ionisation de la molécule. Par conséquent, le composé passera probablement par la voie E2.

4.4.4. Compétitivité entre mécanismes

Le taux de réaction est influencé par la réactivité des halogènes. Il existe un certain niveau de compétition entre la réaction d'élimination et la substitution nucléophile. Plus précisément, il y a des compétitions entre E2 et SN2 et aussi entre E1 et SN1. La substitution prédomine généralement et l'élimination ne se produit que dans des circonstances précises.

En général, l'élimination est favorisée par rapport à la substitution lorsque :

- L'obstacle stérique autour du α-carbone augmente.
- Une base plus solide est utilisée.
- La température augmente (augmentation de l'entropie).
- La base est un nucléophile pauvre. Les bases ayant un encombrement stérique sont souvent de mauvais nucléophiles.

4.5. Réactions de Réarrangement

Les réactions de réarrangement (ou réactions de transposition) est une vaste catégorie de réactions organiques dans lesquelles la chaîne carbonique d'une molécule est réorganisée pour donner un isomère structurel de la molécule d'origine.[13] Souvent, un substituant se déplace d'un atome à l'autre dans la même molécule.

Figure 5

Les trois principales réactions de réarrangement sont les réarrangements 1,2, les réactions péricycliques et la métathèse des oléfines.

4.5.1. Réarrangement 1,2

Un réarrangement 1,2 est une réaction organique dans laquelle un substituant se déplace d'un atome à un autre dans un composé chimique. Le mouvement implique deux atomes adjacents mais des déplacements sur de plus grandes distances sont possibles. L'isomérisation du squelette n'est normalement pas rencontrée en laboratoire, mais elle est à la base de grandes applications dans les raffineries de pétrole. En général, les alcanes à chaîne droite sont convertis en isomères ramifiés par chauffage en présence d'un catalyseur.

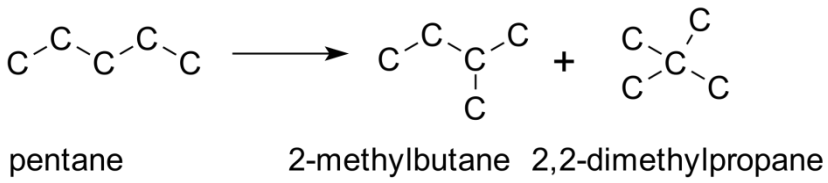


Figure 6

Un réarrangement 1,2 est souvent initié par la formation d'un intermédiaire réactionnel tel que :

- Un carbocation par hétérolyse dans un réarrangement nucléophile ou anionotrope
- Un carbanion dans un réarrangement électrophile ou cationotrope
- Un radical libre par homolyse
- Un nitrène

4.5.2. Réactions Péricycliques

Une réaction péricyclique est un type de réaction avec formation et rupture de liaisons multiples carbone-carbone dans laquelle l'état de transition de la molécule a une géométrie cyclique, et la réaction progresse de manière concertée.

Deux exemples sont les déplacements sigmatropiques de l'hydrure et le réarrangement de Claisen.

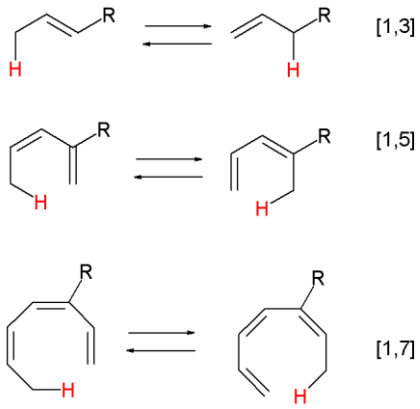


Figure 7

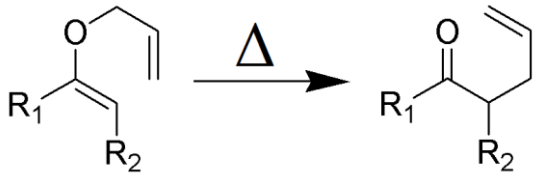


Figure 8

Chapitre II : La Catalyse et les Supports Solides

1. La Catalyse et les Catalyseurs

La Catalyse est d'une importance économique considérable, puisque de très nombreux produits industriels sont fabriqués grâce à des catalyseurs : matières plastiques, carburants, détergents, solvants, etc. Elle est également omniprésente dans le monde vivant, toutes les réactions métaboliques se faisant avec l'assistance de catalyseurs biologiques, dont la plupart sont des enzymes. Etant un phénomène très vaste, les mécanismes catalytiques relèvent de domaines très variés de la chimie. Outre les catalyses acides et basiques, fréquentes en chimie organique, on peut citer la catalyse organométallique, dans laquelle les réactifs sont rassemblés autour d'un métal de transition tel le fer, le platine, l'iridium, le rhodium, le palladium, etc.

1.1. Généralités et Principes

1.1.1. Définition

On appelle catalyse l'altération de la cinétique d'une réaction au moyen d'une petite quantité d'une espèce chimique, appelé catalyseur[16, 17], dans le but de la faire démarrer, de l'accélérer ou d'orienter la sélectivité dans une direction privilégiée[18], sans l'intervention du catalyseur dans le bilan réactionnel.

Certaines sources disent que l'action d'un catalyseur est uniquement de nature cinétique.[19, 20] En effet, il augmente, parfois de façon très importante, la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible. Cependant, son effet sur la sélectivité de certaines réactions capables de suivre différents mécanismes, et donc de donner différents produits. Le catalyseur n'est pas consommé et se retrouve inaltéré à la fin de la réaction. En d'autres termes, il modifie la valeur de la constante de vitesse d'une réaction, mais ne change rien à la constante d'équilibre de la réaction. En conséquence, l'utilisation d'un catalyseur ne permet pas d'augmenter le rendement d'une réaction.

1.1.2. Cycle Catalytique

En général, les réactions chimiques se produisent plus rapidement en présence d'un catalyseur parce que celui-ci fournit une voie de réaction - ou mécanisme - alternative avec une énergie d'activation plus faible que le mécanisme non catalysé. Dans les mécanismes catalysés, le catalyseur réagit généralement pour former un intermédiaire, qui régénère ensuite le catalyseur original dans un processus.[21]

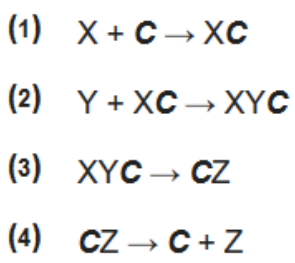


Figure 9

Les catalyseurs réagissent généralement avec un ou plusieurs réactifs pour former des intermédiaires qui donnent ensuite le produit de réaction final, le catalyseur étant régénéré dans le processus. Un schéma de réaction typique, où C représente le catalyseur, X et Y sont des réactifs, et Z est le produit de la réaction de X et Y est présenté sur la page suivante (Figure 9) :

Bien que le catalyseur soit consommé par la réaction 1, il est ensuite produit par la réaction 4. Comme un catalyseur est régénéré dans une réaction, il suffit souvent de petites quantités pour augmenter la vitesse de la réaction. Dans la pratique, cependant, les catalyseurs sont parfois consommés dans des processus secondaires.

1.1.3. Bases Energétiques

Il n'est pas possible de réaliser des réactions avec des catalyseurs dans lesquels l'énergie totale des produits finis est supérieure à celle des matières premières. De telles réactions sont également interdites sur le plan thermodynamique avec les catalyseurs : La catalyse est donc un phénomène cinétique et non thermodynamique. Puisqu'un catalyseur implique une énergie d'activation plus faible, plus de collisions moléculaires ont l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition. Ainsi, les catalyseurs peuvent permettre des réactions qui, autrement, seraient bloquées ou ralenties par une barrière cinétique.

Le catalyseur peut donc augmenter la vitesse de réaction ou la sélectivité, ou permettre la réaction à des températures plus basses. Cet effet peut être illustré par un diagramme de profil énergétique. (Figure 10)

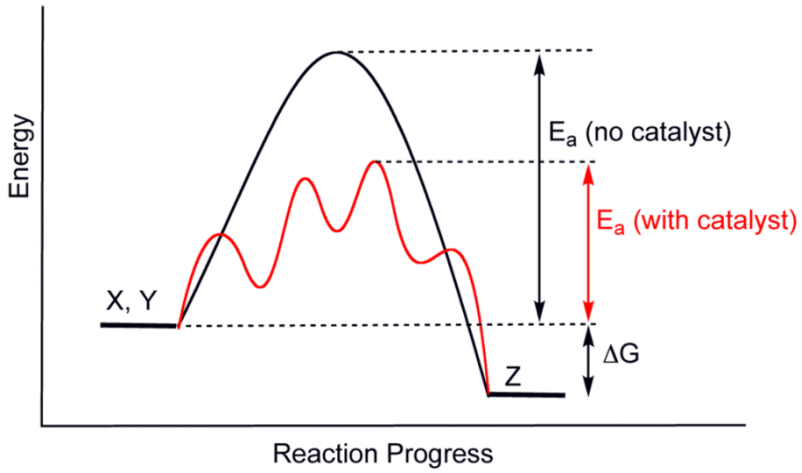


Figure 10

L'efficacité catalytique repose uniquement sur la capacité à modifier l'énergie d'activation (ΔG) d'une réaction chimique. C'est la quantité d'énergie qu'il faut d'abord surmonter pour déclencher la réaction. Au cours de celle-ci, le réactif est de plus en plus modifié, il prend un état de transition énergétiquement défavorable. C'est là que s'installe l'effet du catalyseur qui, en raison de sa structure spatiale et des conditions de charge, augmente la probabilité que le réactif passe à l'état de transition.

1.2. Classification

La catalyse peut être classée comme homogène ou hétérogène. Les enzymes et autres biocatalyseurs sont souvent considérés comme une troisième catégorie. Des principes mécanistes similaires s'appliquent à la catalyse hétérogène, homogène et biocatalytique.

1.2.1. Catalyse Homogène

Les réactifs et le catalyseur forment une seule phase, c'est-à-dire, dans un même solvant.[22] Dans la catalyse homogène, le catalyseur et le substrat peuvent être présents soit en phase gazeuse, soit en phase liquide.

Si l'activité du catalyseur homogène utilisé est très élevée et qu'il passe par des cycles catalytiques suffisants, la séparation du catalyseur n'est pas nécessaire. Dans de tels cas, le catalyseur reste dans le produit en très petites quantités.

Avantages

- Les catalyseurs homogènes sont généralement plus sélectifs que les catalyseurs hétérogènes.
- Pour les procédés exothermiques, les catalyseurs homogènes déversent de la chaleur dans le solvant.
- Les catalyseurs homogènes sont plus faciles à caractériser avec précision, de sorte que leurs mécanismes de réaction se prêtent à une manipulation rationnelle.[23]

Inconvénients

- La séparation des catalyseurs homogènes des produits peut être difficile. Dans certains cas impliquant des catalyseurs de haute activité, le catalyseur n'est pas retiré du produit. Dans d'autres cas, les produits organiques sont suffisamment volatils pour pouvoir être séparés par distillation.
- Les catalyseurs homogènes ont une stabilité thermique limitée par rapport aux catalyseurs hétérogènes. De nombreux complexes organométalliques se dégradent à <100 °C. Certains catalyseurs à base de pinces, cependant, fonctionnent à près de 200 °C.[24]

Exemple : Décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions de fer (III) en solution aqueuse. $2H_2O \rightarrow 2H_2O + O_2$

Au cours de cette transformation, la couleur orange des ions de fer (III) en solution disparait puis réapparait : les ions de fer (III) ont participé à la transformation mais ont été régénères en fin de réaction.

1.2.2. Catalyse Hétérogène

Les catalyseurs hétérogènes agissent dans une phase différente de celle des réactifs.[25] La plupart des catalyseurs hétérogènes sont des solides qui agissent sur des substrats dans un mélange réactionnel liquide ou gazeux. Parmi les catalyseurs hétérogènes importants figurent les zéolites, l'alumine[26], et l'oxyde de vanadium pour l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le procédé dit de contact. Des exemples typiques de réactions hétérogènes sont les hydrogénations catalytiques, où le substrat en solution est réduit au moyen d'un catalyseur insoluble et où la réaction a lieu à l'interface entre le solide et la solution. [27]

Un catalyseur hétérogène possède des sites actifs, qui sont les atomes ou les faces cristallines où la réaction se produit réellement. Selon le mécanisme, le site actif peut être soit une surface métallique plane exposée, soit un bord de cristal avec une valence métallique imparfaite, soit une combinaison complexe des deux. Ainsi, non seulement la majeure partie du volume, mais aussi la majeure partie de la surface d'un catalyseur hétérogène peut être catalytiquement inactive.

La catalyse hétérogène est très importante car elle permet une production à grande échelle plus rapide et la formation sélective de produits. Environ 35 % du PIB mondial est influencé par la catalyse[28]. 90 % de la production de produits chimiques (en volume) est assistée par des catalyseurs solide[29]. Les industries chimique et énergétique dépendent fortement de la catalyse hétérogène. Par exemple, le procédé Haber-Bosch utilise des catalyseurs à base de métal pour la synthèse de l'ammoniac, un composant important des engrais.

Exemple n°1 : la dismutation de l'eau oxygénée H_2O_2 en présence de platine en eau et dioxygène.[30] $\boldsymbol{2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2}$

<u>Exemple n°2</u> : Oxydation ménagée de l'éthanol en présence de cuivre métallique en éthanol et eau. $\mathbf{2CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + O_2 \rightarrow 2CH_3CHO + 2H_2O}$

Dans le contexte de l'électrochimie, en particulier dans l'ingénierie des piles à combustible, divers catalyseurs contenant des métaux sont utilisés pour améliorer les taux des demi-réactions qui composent la pile à combustible. Un type courant d'électrocatalyseur pour piles à combustible est basé sur des nanoparticules de platine qui sont supportées par des particules de carbone légèrement plus grandes. Lorsqu'il est en contact avec l'une des électrodes d'une pile à combustible, ce platine augmente le taux de réduction de l'oxygène en eau, en hydroxyde ou en peroxyde d'hydrogène.

1.2.3. Catalyse Enzymatique

En biologie, les enzymes sont des catalyseurs à base de protéines dans le métabolisme et le catabolisme. La plupart des biocatalyseurs sont des enzymes, mais d'autres classes de biomolécules non protéiques présentent également des propriétés catalytiques, notamment les ribozymes et les désoxyribozymes synthétiques.[31]

Les biocatalyseurs peuvent être considérés comme des intermédiaires entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes, bien qu'à proprement parler les enzymes solubles soient des catalyseurs homogènes et les enzymes liées à la membrane sont hétérogènes. Plusieurs facteurs influent sur l'activité des enzymes (et d'autres catalyseurs), notamment la température, le pH, la concentration de l'enzyme, du substrat et des produits. Un réactif particulièrement important dans les réactions enzymatiques est l'eau, qui est le produit de nombreuses réactions de formation de liaisons et un réactif dans de nombreux processus de rupture de liaisons.

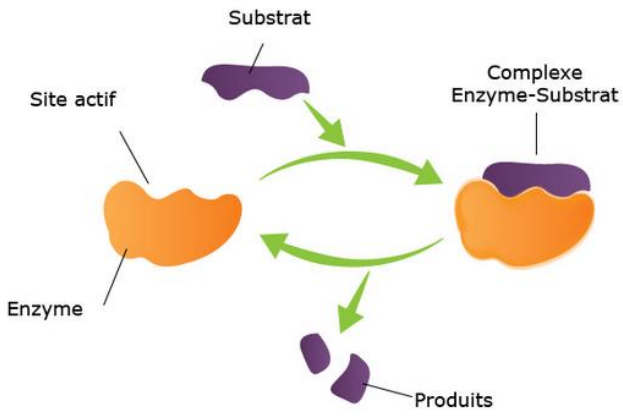


Figure 11

2. Les Supports Solides

En chimie, la synthèse en phase solide est une méthode dans laquelle les molécules sont liées de manière covalente sur un support solide et synthétisées étape par étape dans un seul récipient de réaction en utilisant la chimie des groupes protecteurs sélectifs. Les avantages par rapport à la synthèse normale à l'état liquide sont notamment les suivants :

- Efficacité et rendement élevés
- Une simplicité et une rapidité accrues

Les caractéristiques d'un support solide efficace sont les suivantes[32] :

- Il doit être constitué de particules dont la taille et la forme physiques permettent une manipulation aisée et une filtration rapide des liquides. Il doit être physiquement stable.

- Il doit être inerte vis-à-vis de tous les réactifs et solvants utilisés pendant la synthèse. La chimie organique en phase solide peut nécessiter une résine qui est en contact avec une large gamme de réactifs (conditions acides ou basiques fortes ; chimie des radicaux, des carbènes, des carbanions ou des ions carbenium ; conditions réductrices et oxydantes ; ou conditions de nitrations ou d'halogénations) et soumise à diverses conditions de réaction (variation de la température et de la pression).

- Il doit gonfler fortement dans les solvants utilisés pour la synthèse, permettant à tous les réactifs de pénétrer facilement dans les particules du polymère. Les interactions de la matrice polymère sèche avec les solvants appropriés conduisent souvent à une expansion spectaculaire des structures. L'ampleur du gonflement peut être quantifiée par diverses techniques, y compris l'analyse volumétrique.

- Elle doit être facilement modifiée pour permettre la fixation de la première entité par une liaison covalente. L'introduction de groupes fonctionnels adaptés à une élaboration chimique ultérieure est généralement réalisée par dérivation de polymères préformés, bien que, dans un certain nombre de cas, une unité monomère fonctionnalisée puisse être

copolymérisée au cours de la préparation du support. Diverses stratégies d'ancrage ont été utilisées. L'unité d'ancrage initiale sera le réactif limitant pour toutes les réactions ultérieures. La sélection d'un niveau de "charge" initial approprié du premier réactif déterminera le rendement maximal possible d'une synthèse.

2.1. Types de Solides

Les gammes des structures solides inorganiques pouvant servir de supports est remarquablement importante, on peut cependant distinguer trois types de solides :

2.1.1. Solides Amorphes

Ils présentent des pores d'une répartition hasardeuse, plus au moins imperméables aux molécules de réactifs permettant ainsi une réaction à la surface irrégulière ou peu dans les trous/pores (ex : SiO2, Al2O3).

2.1.2. Solides Lamellaires

Les structures des composes lamellaires sont caractérisées, en général, par la présence de feuillets structuraux moléculaire, correspondant à des modes de liaison simple, entre lesquels sont insères (selon le cas) des anions, des cations, ou des blocs structuraux. Les feuillets ont une symétrie quaternaire ou ternaire ; dans ce dernier, les structures peuvent être polyptiques. Le phénomène de syntaxe se produit entre polymorphes ou entre substance de composition chimiques différentes, ayant des affinités structurales (plans atomique identique).

2.1.3. Solides Microporeux

Leur structure comprend un étage régulier de canaux dans lesquels des molécules des dimensions appropriées peuvent s'insérer (ex : zéolites). La taille des pores et leur tortuosité peuvent être légèrement modifiées permettant le tamisage souhaité des molécules de réactifs ou de produits.

2.2. Types de Supports Solides

Pour obtenir des taux de réaction adéquats, il est nécessaire que tous les sites fonctionnels soient situés dans des régions bien solvatées et accessibles du support solide, en minimisant la diffusion ou les barrières stériques. La sagesse conventionnelle veut que les supports aient un niveau de réticulation minimal compatible avec la stabilité, ce qui permet d'obtenir des gels bien solvatés dans lesquels la chimie en phase solide se produit.[33, 34] On peut aussi utiliser des supports poreux mais rigides avec un degré élevé de réticulation.[35] La classification suivante des supports solides, basée sur les propriétés physiques, a été proposée:

2.2.1. Support Type Gel

Les supports de type gel sont le plus souvent utilisés pour la synthèse en phase solide et présentent une distribution égale des groupes fonctionnels dans un réseau de polymères hautement solvatés et inertes, idéal pour l'assemblage de grosses molécules. La capacité du support peut être adaptée pour permettre une synthèse sans problème et un rendement élevé par volume de résine. Le réseau de polymères est flexible et la résine peut se dilater ou exclure le solvant pour accueillir la molécule en croissance dans le gel.

2.2.2. Support Type Surface

De nombreux matériaux différents sont utilisés pour la fonctionnalisation des surfaces, notamment des perles en polyéthylène fritté, des fibres de cellulose (coton, papier, sépharose, etc), du polystyrène poreux hautement réticulé ou du polyrnéthacrylate, du verre à pores contrôlés et des silices.

2.2.3. Composites

Pour augmenter leur stabilité mécanique, les polymères de type gel peuvent être supportés par des matrices rigides. Un exemple précoce a utilisé le kieselguhr comme support

de matrice en polymérisant une solution de monomère polyamide après absorption en granulés de la matrice inorganique.

2.2.4. Polymères « Brosses »

Un composant linéaire, tel que le polystyrène, est greffé sur un film ou un tube de polyéthylène. Les chaînes de polymères s'étendent à partir de la surface rigide à la manière d'une brosse. Une fonctionnalisation peut être obtenue le long des chaînes qui s'étendent, et les groupes fonctionnels peuvent être modifiés à l'aide d'espaceurs avant la synthèse en phase solide.

2.2.5. Minéraux

Certains minéraux sous forme poudreuses tel que l'alumine KF, le fluorure de sodium ou même la bentonite ont prouvés leur efficacité en tant que supports dans la synthèse organique.

Dans ce travail, on se concentrera sur les supports **minéraux**.

2.2.5.1. Alumine

L'alumine, ou oxyde d'aluminium, est un composé chimique de formule Al2O3. Il s'agit d'un solide blanc inodore insoluble dans l'eau. Il est d'une dureté très élevée, seul le diamant et quelques produits de synthèses ont une dureté supérieure. Il en existe plusieurs polymorphes, le principal étant l'alumine α, rhomboédrique, qui existe dans le milieu naturel sous la forme du minéral appelé corindon, dont certaines variétés sont des pierres précieuses : le rubis, avec des traces de chrome, et le saphir, avec des traces de fer et de titane. Elle est peu conductrice d'électricité est présente une température de fusion élevée, légèrement supérieure à 2000°C.[36]

Bien que certains composés soient naturels, ils peuvent être synthétisés en laboratoire par le biais de différentes méthodes de préparation (la gibbsite, la boehmite et la diaspore sont par exemple des résidus du procédé *Bayer*). Les alumines de transition sont obtenues à partir de la déshydratation thermique d'hydrates d'aluminium (*hydroxydes ou oxyhydroxydes*) à des températures inférieures à 1200°C. Elles contiennent en général de l'eau en très faible quantité et possèdent une cristallinité peu marquée. Ces composés peuvent donc être notés Al_2O_3 ; xH2O, avec x très inférieur à 1. Les plus connues sont : η, γ, δ, θ et α. Au-delà de 1200°C, on obtient le corindon (*alumine α, à gauche*), thermodynamiquement stable et totalement anhydre.

Depuis de nombreuses années, les alumines ont démontré leurs performances comme support poreux de catalyse pour la transformation du pétrole, les réactions de pétrochimie mais également pour la chimie fine. Une des variétés d'alumine utilisée principalement pour les procédés de reformage et l'hydrotraitement 1 est l'alumine γ, les alumines θ et δ sont quant à elles surtout employées pour la dépollution automobile.

2.2.5.2. Alumine/KF

La plupart des catalyseurs hétérogènes basiques sont sous forme d'oxydes et les sites basiques sont des ions O^{2-} avec des environnements différents selon leurs types .si les sites basiques sont constitués par des éléments autre que O^{2-} ; les catalyseurs peuvent montrer des propriétés catalytiques différents. Parmi les catalyseurs du type non oxyde ; le fluorure de potassium supporté sur l'alumine (KF/AL2O3) est le plus largement étudié.

Le fluorure de potassium supporté sur l'alumine (AL2O3) a été utilisé en chimie organique et considéré comme un catalyseur commode à cause de sa manipulation facile après des réactions. Quoique l'alumine AL2O3/KF ait une large application dans la chimie organique, KF/Alumine est souvent connue comme étant un solide basique, voir même hyperbasique.

Ainsi ; KF/AL2O3 est parmi les meilleurs réactifs supporté étudiés et le plus fréquemment employés bien que les raisons de sa haute activité catalytique restent pour le moins inconnues) ainsi que l'influence des différents fluorure métalliques ; ce que l'on peut

dire c’est que le fluorure de potassium sur alumine apparait comme un remarquable réactif supporté qui agit comme un solide hyperbasique.

Les études concernent ce réactif supporté ont montré que sa nature est très complexe et dépendante de sa préparation : la quantité d’imprégnation et les conditions de séchage peuvent produire de grands changements au niveau de la réactivité chimique.

2.2.5.3. Fluorure de Sodium NaF

Le fluorure de sodium est un composé ionique de formule NaF. Il s'agit d'un solide incolore inodore soluble dans l’eau, utilisé comme source d'ions fluorures et il se cristallise avec une structure cubique type NaCl où les cations et les anions occupent tous les sites octaédriques.[37] La forme minérale de NaF est la villiaumite.

Le fluorure de sodium à diverses applications chimiques spécialisées dans la synthèse et la métallurgie extractive. Il réagit avec les chlorures électrophiles, notamment les chlorures d'acyle, les chlorures de soufre et le chlorure de phosphore.[38] Comme les autres fluorures, le fluorure de sodium est utilisé dans la désilylation en synthèse organique. Le fluorure de sodium peut être utilisé pour produire des fluorocarbures par la réaction de Finkelstein ; ce procédé a l'avantage d'être simple à réaliser à petite échelle mais est rarement utilisé à l'échelle industrielle en raison de l'existence de techniques plus efficaces (par exemple l'électrofluoration, le procédé de Fowler).

Le NaF est préparé par neutralisation de l'acide fluorhydrique ou l'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6), deux sous-produits de la réaction de la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) de la roche phosphatée lors de la production d'engrais superphosphatés à base de monophosphate de calcium. Les agents neutralisants comprennent l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium. Des alcools sont parfois utilisés pour précipiter le NaF :

$$HF + NaOH \rightarrow NaF + H2O$$

À partir de solutions contenant du HF, le fluorure de sodium précipite sous forme de bifluorure de sodium ($NaHF_2$). Le chauffage de ce dernier libère du HF et donne du NaF.

$$HF + NaF \rightleftharpoons NaHF_2$$

2.2.5.4. Bentonite

La bentonite est une argile colloïdale phyllosilicate d'aluminium absorbante composée principalement de montmorillonite.

Chacun des différents types de bentonite est nommé d'après l'élément dominant respectif, comme le potassium (K), le sodium (Na), le calcium (Ca) et l'aluminium (Al). Les experts débattent d'un certain nombre de problèmes de nomenclature concernant la classification des argiles de bentonite. Elle se forme généralement à partir de l'altération des cendres volcaniques, le plus souvent en présence d'eau. Cependant, le terme bentonite, ainsi qu'une argile similaire appelée tonstein, a été utilisé pour décrire des lits d'argile d'origine incertaine. À des fins industrielles, il existe deux classes principales de bentonite : la bentonite sodique et la bentonite calcique.

Elle possède diverses propriétés. Notamment, elle absorbe les protéines, réduit l'activité des enzymes. Les boues bentonitiques (recelant une fraction de bentonite) sont utilisées comme boues de forage dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés à leur place. Elles peuvent être ajoutées au compost.

Les bentonites se forment généralement dans un environnement sédimentaire marin à basse énergie, à partir de cendres volcaniques qui se sont accumulées dans l'eau et ont formé des couches argileuses.

Chapitre III : Les Tanins

1. Introduction aux Tanins

Les tanins sont généralement définis comme des substances phénoliques complexes solubles et astringentes d'origine végétale utilisées pour le tannage des peaux animales ou la précipitation des protéines.[39] Les tanins sont définis chimiquement comme des composés phénylpropanoïdes souvent condensés en polymères de longueur variable. Les composés phénoliques sont chimiquement définis comme des composés contenant des cycles aromatiques hydroxylés, le groupe hydroxy étant directement attaché au groupe phényle, phényle substitué ou autre groupe aryle.

Les tanins ont des poids moléculaires allant de 500 à plus de 3 000[40] (esters d'acide gallique) et jusqu'à 20 000 (proanthocyanidines).

Il existe trois grandes classes de tanins : les unités de base ou monomères du tanin sont indiquées ci-dessous. En particulier dans les tanins dérivés de flavonoïdes, la base représentée doit être (en plus) fortement hydroxylée et polymérisée afin de donner le motif de polyphénol à haut poids moléculaire qui caractérise les tanins. En règle générale, les molécules de tanin nécessitent au moins 12 groupes hydroxyle et au moins cinq groupes phényle pour fonctionner comme liants protéiques.

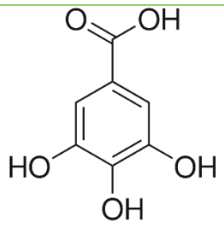
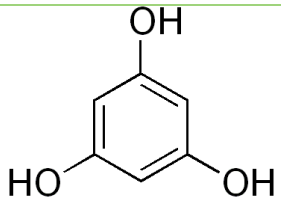
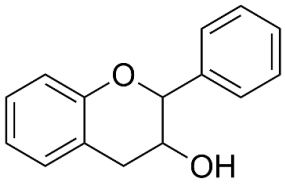
Unité de base	 **Acide Gallique**	 **Phloroglucinol**	 **Flavan-3-ol**
Classe/ Polymère	Tanin Hydrolysable « Pyrogallique »	Phlorotanin	Tannins condensés isomérisées (Phlobatannines) (anneau C)
Source	Plantes	Algues brunes	Plantes

Tableau 1 : Classification des Tanins

2. Classification Des Tanins

2.1. Tanins Végétaux

Les tanins végétaux sont séparés en deux familles : tanins ***pyrogalliques*** et tanins ***condensés***.[41] Ces tanins incorporés au cuir se présentent sous la forme d'une poudre d'extraits végétaux. Les principales écorces traitées dans les moulins et utilisées de nos jours sont le châtaignier, le mimosa, le chêne, le redoul, le tanoak, la ciguë, le quebracho, la mangrove, l'acacia (voir : Catéchol) et les myrobalans de Terminalia spp, (ex : Terminalia chebula.)

Il n'existe pas de protocole unique pour l'extraction des tanins végétaux. Les procédures utilisées pour les tanins sont très variables. Il se peut que l'acétone contenue dans le solvant d'extraction augmente le rendement total en inhibant les interactions entre les tanins et les protéines pendant l'extraction[42] ou même en brisant les liaisons hydrogène entre les complexes tanin-protéine.[43]

2.2. Tanins Synthétiques

En ce qui concerne leur production industrielle, peu de tanins synthétiques présentent aujourd'hui un intérêt pratique et commercial. Outre la simplicité de la méthode de fabrication, un certain degré de pureté des matières premières constitue le critère de leur aptitude. Les méthodes de fabrication, qui sont presque toutes la propriété du B.A.S.F. ont été élaborées de telle sorte que la production de tanins synthétiques ne présente aucune difficulté pratique. Les crésols, les naphtalènes et les hydrocarbures supérieurs sont utilisés comme matières premières dans la production de tanins synthétiques ; les premières substances ou leurs produits d'oxydation sont sulfonés au moyen d'acide sulfurique concentré, et la matière tannante est produite par condensation des acides sulfoniques avec du formaldéhyde. Le tanin synthétique brut ainsi obtenu doit encore être dilué et partiellement neutralisé avant de pouvoir être appliqué dans la pratique, ce qui est réalisé en mélangeant le produit brut avec de la soude caustique forte. L'acidité élevée est ainsi réduite à un degré approprié, appris par l'expérience, d'une part, et d'autre part, les sels des acides sulfoniques constituent des composants précieux des tanins synthétiques commerciaux.[44]

Le premier produit mis sur le marché a été baptisé « Neradol D » ; il s'agit du produit de condensation de l'acide crésol-sulfonique. Le deuxième tanin synthétique était le « Neradol N », qui représente le produit de condensation de l'acide naphtalène sulfonique ; lorsqu'il est dilué et neutralisé dans la même mesure que le Neradol D, le produit est appelé « Neradol ND ». Le dernier tanin synthétique a été appelé « Ordoval G », dont la matière première est un hydrocarbure encore plus élevé.

Aujourd'hui de nombreux tanins synthétiques ont été élaborés, et le principe de fabrication demeure toujours le même : obtention d'une grosse molécule possédant des groupes -SO3,-OH qui peut ainsi se fixer sur le collagène. On part de molécules organiques simples : phénol, crésol, naphtalène…on sulfone et on condense ces molécules sur elles-mêmes ou sur le formol, voir même l'urée-formol. Ces procédés ne sont que des modifications des méthodes préconisées autrefois par Schiff et Stiasny.

Le bilan pratique de ces recherches s'est traduit par la présence sur le marché d'une gamme de produits que l'on peut classer en deux grands groupes distingues :

2.2.1. Les Tanins de Remplacement

Ils sont caractérisés par leur degré de tannage égal à celui des végétaux et ainsi sont utilisés la plupart du temps en les mélangeant avec les extraits végétaux. Ils sont également caractérisés par leur degré de condensation, leur degré de sulfonation et leur groupement phénolique. Comme le nom l'indique, ils peuvent remplacer les tanins végétaux et donc réaliser un tannage complet.

2.2.2. Les Tanins Auxiliaires

Ils se distingue par leur faible astringence, leur grand pouvoir dispersant, leur propriété bactéricides, antiseptique et fongicides remarquable et le fait qu'ils donnent avec les sels de chrome des complexes blancs.

Ce sont les premiers mis au point par l'industrie chimique. Ils résultent de la condensation d'un acide crésol ou phénol sulfonique avec le formol. On peut les schématiser ainsi :

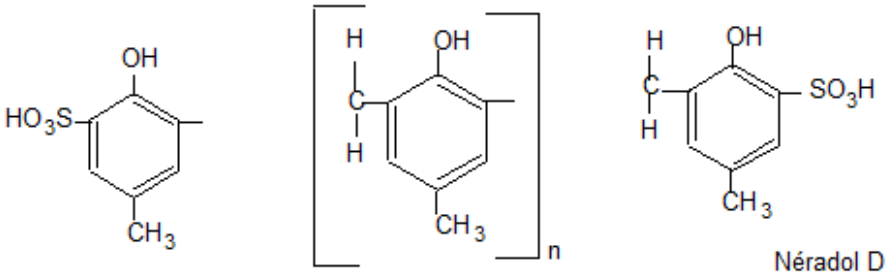


Figure 12

Cette formule, qui ne représente qu'une possibilité parmi bien d'autres, nous permet de mettre en évidence les éléments suivants :

- Le degré de condensation
- Les groupements sulfoniques
- Les groupements phénoliques

2.2.3. Propriétés des Tanins Synthétiques

Les tanins synthétiques possèdent des qualités qui les rendent particulièrement plus probantes en les mélangeant aux tanins végétaux, en effet :

- Leur pouvoir de pénétration rapide accélère l'action de ces tanins est réduit sensiblement la durée de tannage.
- Ils sont bactéricides et antiseptique et de ce fait, ils s'opposent à la moisissure des jus tannants.
- Ils ont la propriété de disperser les boues de ces jus spécialement les pholobaphénes et il en résulte une amélioration de rendement du tannage.
- Enfin, dans leur ensemble et grâce à la présence de groupement sulfoniques (SO_3-H) dans leur molécule, les tanins synthétiques ont une faculté de blanchiment très accentuée.

Employés conjointement avec les tanins végétaux, aussi bien que dans les procédés de tannage au chrome ou au fer, ils contribuent soit à éclaircir la couleur des fleurs, ce qui permet d'obtenir des cuirs blancs, suivant leur proportion dans les mélanges.

2.2.4. Théorie de Chimie des Tanins Synthétiques et leur Fabrication

L'intérêt des chercheurs est donc de trouver des produits de condensation de grosseur moléculaire analogue à celle du Neradol D, mais dont l'acidité et le pouvoir tannant se rapprocheraient davantage de ceux des extraits végétaux. Ce problème fut résolu par une méthode qui consiste à fabriquer séparément :

1. Une Novolak par condensation en milieu acide de deux molécules de phénol et une molécule de formol.

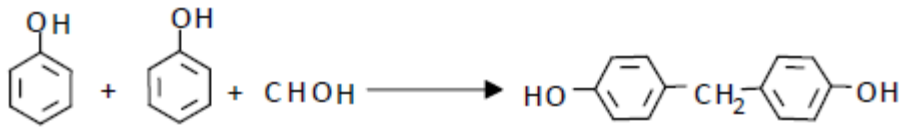


Figure 13

2. De sulfoner partiellement cette Novolak

Figure 14

3. De condenser les produits de réaction 1 et 2 avec une molécule de formol en milieu acide.

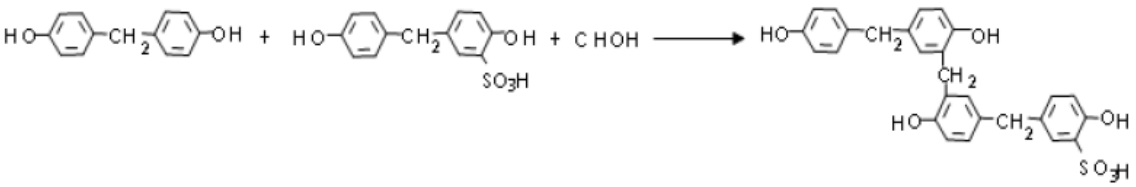


Figure 15

Il faut noter que de tels produits ne possèdent qu'un groupement SO_3H pour 4 noyaux phénoliques et que d'autres possibilités de condensation se présentent (par exemple Novolak sur Novolak, Novolak sulfonée sur Novolak sulfonée). Le produit final de condensation se compose en effet d'un mélange de molécules de grosseurs différentes, dont les plus volumineuses y sont en plus grand nombre et sont maintenues en solution sous forme colloïdale grâce au pouvoir dispersant des molécules plus petites et plus solubles dans l'eau.

Avec l'acide para-crésol sulfonique, la réaction peut s'écrire ainsi :

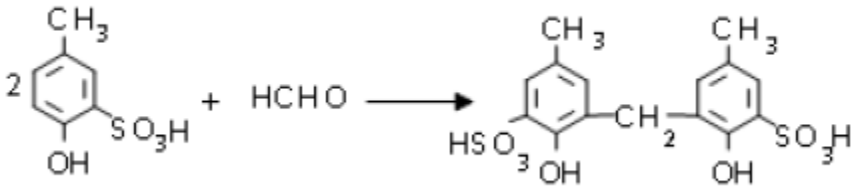


Figure 16

Selon leur constitution et le milieu ou elles sont préparées, les matières tannantes synthétisées peuvent être classés en deux principaux groupes :

- Les tanins condensés en milieu acide
- Les tanins condensés en milieu basique

2.2.4.1. Tanins Synthétisés en milieu acide

Dans cet ensemble, il est encore possible de classer les produits d'après leur mode de préparation et la nature de la matière qui a servi de base à savoir :

- Selon le mode de préparation :
  - Les syntans dont le mode de préparation se rattache plus ou moins directement à la méthode de condensation de Schiff.
  - Les syntans dans le mode de préparation dérivent de la méthode de condensation de Stiasny.

- Selon la nature qui a servi de base :
  - Les tanins synthétiques dérivés des phénols.
  - Les tanins synthétiques dérivés de l'urée.

2.2.4.1.1. Synthèses obtenues par méthode de Schiff

Le principe de la méthode de condensation de Schiff réside dans l'union de deux ou plusieurs molécules d'acide phénol sulfonique sous l'action de la chaleur et en présence d'oxychlorure de phosphore (POCl3), c'est une réaction d'estérification.

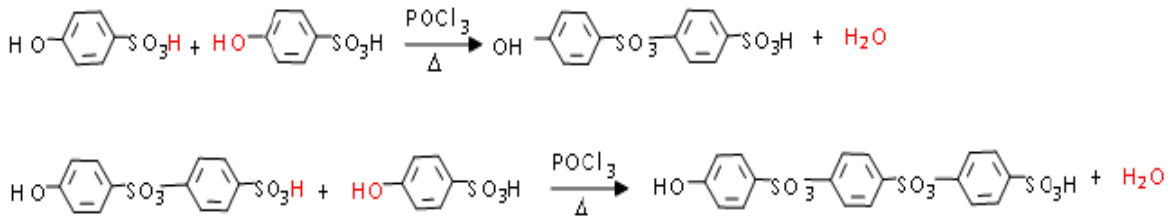


Figure 17

2.2.4.1.2. Synthèses obtenues par Condensation de Stiasny

Le produit de condensation du phénol avec le formol est insoluble dans l'eau, Stiasny procède alors à la sulfonation du phénol suivant la réaction :

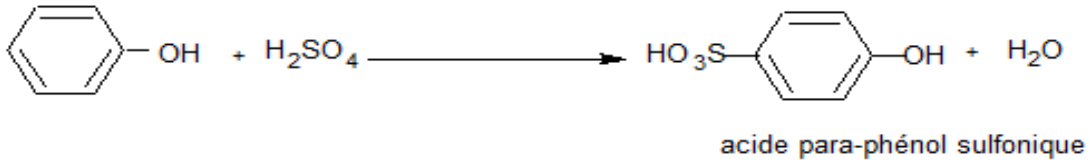


Figure 18

La condensation de l'acide para-phénol sulfonique obtenu, peut se faire différent comme illustré dans le tableau suivant :

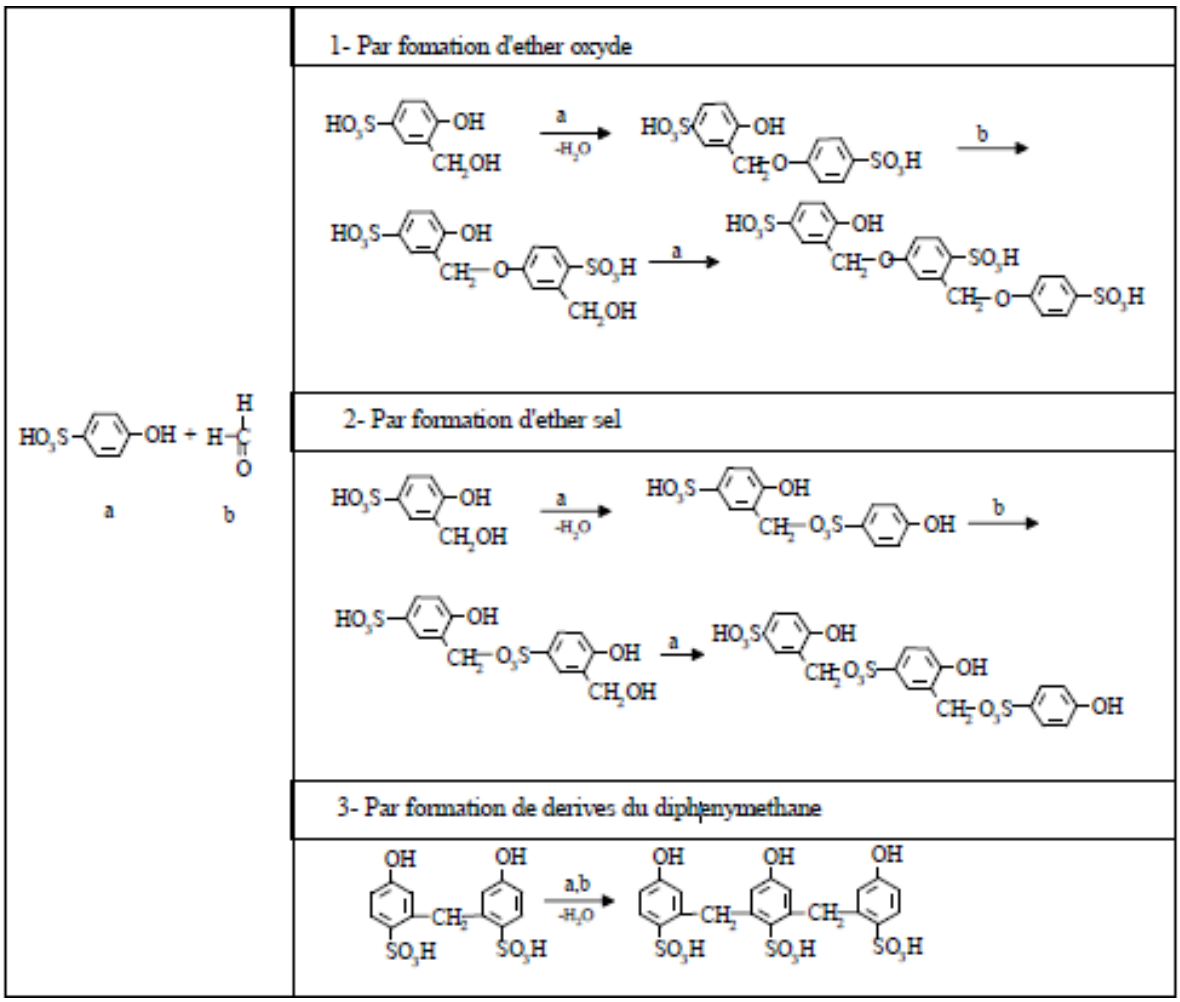


Tableau 2 : Différentes Voies de Condensation de l'Acide Paraphénol Sulfonique

2.2.4.1.3. Tanins Synthétique dérivés des Phénols

Georg Grasser à réaliser la fabrication industrielle des premiers syntans par l'application directe de la méthode de Stiasny. Le Néradol DE est un produit de condensation des acides crésol-sulfoniques avec le phénol. Les Néradol N et ND dérive des acides naphtols sulfoniques dans les mêmes conditions. D'une manière générale, les phénols et les hydrocarbures aromatiques ont été étudiés en vue de la préparation industrielle de tannins synthétiques. Il en a été de même pour certains produits bruts ou mélange Résiduaire tels que les godrons du gaz d'éclairage riche en composés phénoliques et en hydrocarbure tels que le naphtalène et l'anthracène.

Grasser, a étudié l'utilisation des diphénols et des triphénols dérivés du benzène, en l'espèce de la résorcine, la pyrocatéchine, l'hydroquinone et le pyrogallol. Tous ces composés conviennent à la préparation de matières tannantes ; toutefois, la résorcine exceptée, ce sont des premières d'un prix de revient trop élevé pour une application industrielle.

Par contre, les phénols monoatomiques ou polyatomiques correspondant au naphtalène et a l'anthracène constituent des produits industriels ; ils subissent la sulfonation avec autant de facilités que le phénol ordinaire et des acides sulfonique se prêtent aisément à la condensation avec le formol.

2.2.4.1.4. Tanins Synthétiques dérivés de l'Urée

L'emploi de l'urée comme auxiliaire du formol dans la condensation des acides phénols sulfoniques a été récemment préconisé. La préparation du tannin synthétique comporte en premier lieu la sulfonation du composé phénolique : phénol ; crésol ; résorcine…etc.

Le produit sulfoné est partiellement condensé avec le formaldéhyde puis la condensation est achevée avec l'urée.

2.2.4.2. Tanins Synthétisés en milieu basique

La réaction phénol-formaldéhyde a été observée pour la première fois en 1894 par L.Lederer et O.Manasse. Des mono, di et trialcools sont formés à un ph≈5. En présence d'un agent alcalin ; le phénol donne l'ion phénate qui est stabilisé par résonance. La C-alkylation en ortho et para se produisent presque exclusivement dans ces réactions catalysées par les alcalins.

Example : Polymérisation du résorcinol avec du formaldéhyde en milieu aqueux catalysée par le carbonate de sodium.

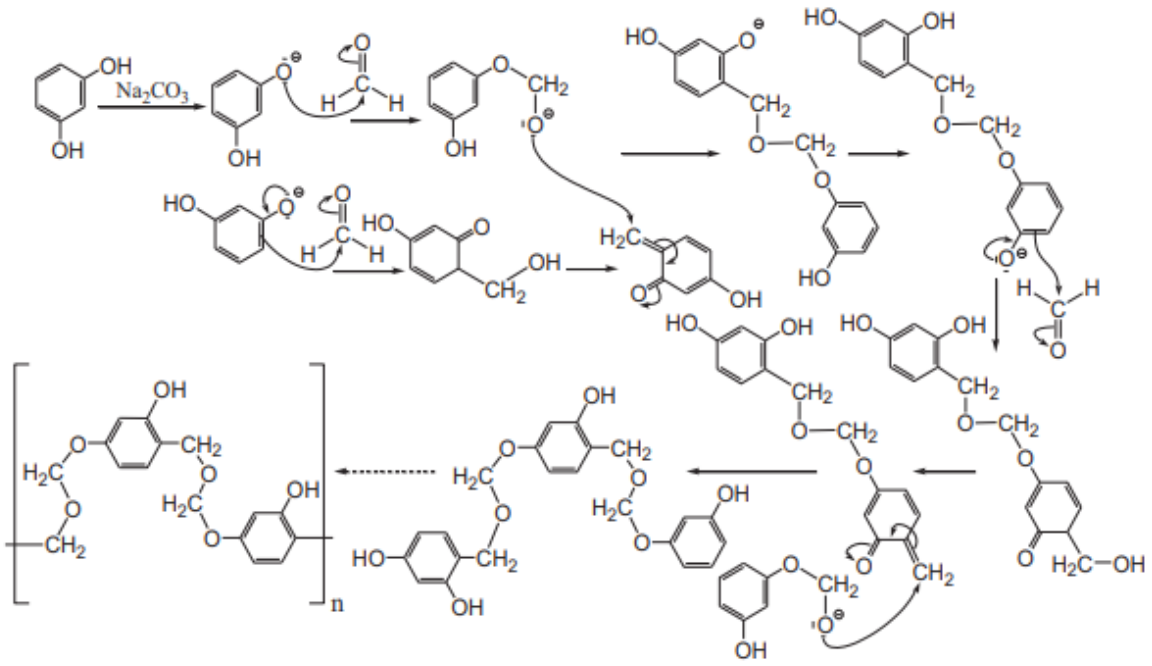


Figure 19

2.2.5. Réactivité avec les aldéhydes

Les polyflavonoïdes qui sont des molécules polyphénoliques, réagissent de la même manière que le phénol. Ces réactions peuvent bien évidement avoir lieu en milieu acide ou basique.

Lorsque le pH est plus basique, la nucléophilie du phénol est plus importante. Tout particulièrement vers pH 8 où des ions phénates sont formés. Concernant les réactivités des noyaux A et B, les sites nucléophiles du noyau A sont plus réactifs que ceux du noyau B. Ceci est valable pour n'importe quel type de tanins. L'explication réside dans la présence de

groupements hydroxyles vicinaux, ceci provoquant l'activation de la totalité du noyau B sans localisation particulière comme c'est le cas pour le noyau A. Les tanins condensations sont constitués d'un mélange des quatre types de polyflavonoïde (Prodelphinidine, procyanidine, prorobinetinidine et profisetinidine). Et concernant l'anneau A, la proportion de phloroglucinol par rapport à celle de résorcinol permet de prédire la réactivité des tanins avec les aldéhydes et donc d'imaginer la qualité du réseau tridimensionnel. Pour l'anneau B, la proportion de pyrogallol par rapport à celle de catéchol joue un rôle dans l'ouverture de l'hétérocycle pyranique et ainsi détermine le type de réarrangement possible pour la structure (ceci en fonction du pH).[45]

Lors de la préparation de résine à base de tanins, le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus souvent utilisé[46]. Il est utilisé sous deux formes : le para-formaldéhyde (polymère solide de 8 à 100 unités) ou le formalin (solution aqueuse à 37 %). Le formaldéhyde en solution réagit plus rapidement car il est déjà sous forme fractionnée, alors que le para-formaldéhyde ne pourra être totalement réactif seulement après avoir été dépolymérisé par mise en solution et/ou chauffage.

Chez les tanins condensés, il n'y a qu'un seul site très réactif. En effet, le second étant utilisé pour une liaison interflavonoïde. Le formaldéhyde réagit avec les tanins afin de former des ponts méthylène entre les différents sites réactifs en C6 et C8.

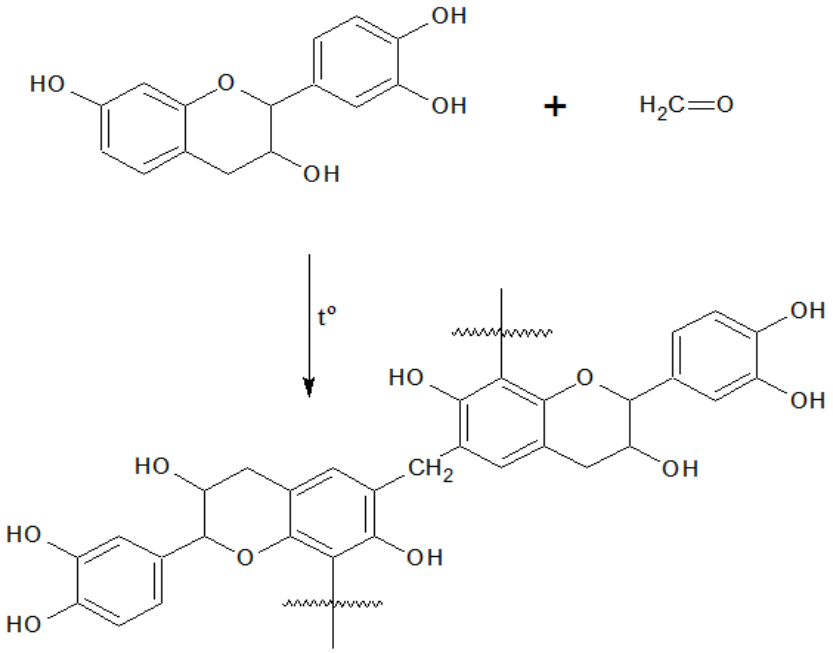


Figure 20

Les tanins qui ont un noyau A de type résorcinol possèdent une réactivité vis-à-vis du formaldéhyde qui est comparable, quoique légèrement inférieure, à celle du résorcinol.[45, 47]

Les noyaux B de type pyrogallol ou catéchol ne sont donc pas réactifs. Ils sont uniquement réactifs lorsqu'il y a formation d'anions à des pH très élevés (environ pH 10).[48]

Les noyaux B de type catéchol sont également réactifs à température élevée, mais la réactivité des noyaux A vis-à-vis du formaldéhyde est alors tellement importante que la durée de conservation des résines est alors extrêmement faible et non viable industriellement.[49]

Ainsi, ce sont uniquement les noyaux A qui interviennent dans la formation du réseau d'enchevêtrement. Mais certaines recherches ont montré qu'en milieu légèrement acide ou basique et avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol peuvent réagir avec le formaldéhyde.[50]

A température ambiante, des molécules modèles ont été étudiées et les formations de dimères pyrogallol-formaldéhyde mais également des dimères et des trimères résorcinol-formaldéhyde ont été démontrées. Les noyaux B participent donc à la formation du réseau tridimensionnel tanins-formaldéhyde mais ceci est très limité et ce réseau est donc très faible. Ainsi, des agents de réticulation comme des résines phénoliques ou aminoplastes peuvent être utilisés. Elles rendent possible les liaisons entre des sites qui sont trop distants afin d'être reliés par un pont méthylène. De même, l'addition d'une petite quantité d'acétate de zinc (5 à 10 % par rapport à la résine solide) et en travaillant à pH inférieur à 10 (plus précisément entre 4,5 et 5,5) induit la réaction entre les noyaux B de type catéchol et le formaldéhyde). Ceci permettant un haut degré de réticulation mais qui malheureusement ne confère pas au réseau des propriétés comparables à celles observées lors de l'addition de résines synthétiques. Concernant le pH utilisé, il a été trouvé que la réaction entre les tanins et le formaldéhyde est plus lente entre 4,0 et 4,5 pour les tanins de mimosa. Dans ce domaine de pH la quantité de formaldéhyde qui réagit avec les tanins est donc la plus faible. A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les flavonoïdes, en position C6 et C8. Mais aussi, même si c'est de manière plus lente, en position C2' et C6' du noyau B de type catéchol ou pyrogallol. Il y a deux réactions compétitives qui existent entre les tanins et le formaldéhyde. En effet, il y a la consommation d'aldéhydes par réaction du formaldéhyde avec les tanins et/ou avec les

condensats polyflavonoïdes-aldéhydes déjà formés. Mais il y a également la libération d'aldéhydes qui sont à nouveau disponibles pour réagir. Cette réaction peut être expliquée par la transformation des ponts éther instables qui ont été formés initialement, en ponts méthylène. Il y a même une troisième réaction mais uniquement dans le cas des tanins de quebracho, l'hydrolyse des liaisons interflavonoïdes : celle-ci provoque une dépolymérisation et donc un ralentissement de la réticulation. Ceci est expliqué par la structure des tanins de quebracho qui est pratiquement linéaire[46] ce qui n'est pas le cas pour les tanins de mimosa qui sont très ramifiés. Les liaisons interflavonoïdes sont ainsi plus sensibles à l'hydrolyse à cause de cette linéarité. En outre, le formaldéhyde possède une réactivité élevée et il est possible de la contrôler en utilisant des alcools. Cela induit la formation d'hémiacétals.

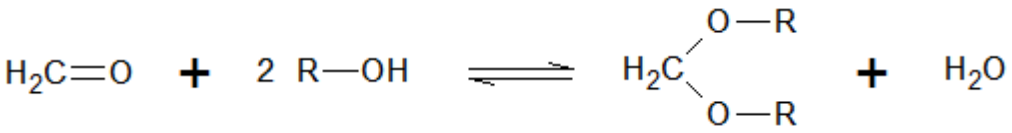


Figure 21

Ainsi, la libération du formaldéhyde a lieu quand l'alcool s'évapore lors de la phase de polymérisation de la résine (à haute température). Cette libération se fait progressivement lors de l'augmentation de la température, la réaction entre les tanins et le formaldéhyde se fait alors plus lentement. [46] Ceci a pour principal but d'allonger la durée de vie en pot des résines qui utilisent du formaldéhyde comme durcisseur, mais uniquement à température ambiante. Comme il a été démontré, les sites réactifs peuvent quelques fois être trop éloignés les uns des autres afin de former des ponts méthylène et donc créer un réseau tridimensionnel encore plus performant. En effet, le formaldéhyde est une molécule de petite taille et donc les ponts méthylène sont courts. Par exemple dans le cas des tanins de mimosa, les flavonoïdes sont reliés par des liaisons C4-C8 : les sites en position C6 présents sur les flavonoïdes qui sont en milieu de chaîne ne sont pas aussi facilement atteignables par le formaldéhyde que sur un monoflavonoïde. Ainsi, d'autres aldéhydes bifonctionnels peuvent être employés en complément ou en remplacement du formaldéhyde. De plus se pose la question de la toxicité, car certes le formaldéhyde est très réactif avec les tanins mais il est fortement toxique et cancérigène.

Le premier aldéhyde bifonctionnel qui peut être utilisé est le glyoxal. Il est préparé via deux manières : soit par oxydation en phase gazeuse de l'éthylène glycol ; soit par oxydation en phase liquide de l'éthanal. Le glyoxal est un intermédiaire de réaction couramment utilisé

en chimie et il est disponible en grande quantité dans le monde. En effet, il possède plusieurs avantages : il est très peu nocif, il ne présente que peu de risques pour l'homme et est classé parmi les composés non-toxiques par les organismes de santé. Il est biodégradable car il peut être assimilé et transformé par les champignons ou des bactéries. De plus, il n'est également pas volatil. Ainsi, il peut très facilement être utilisé industriellement. Et cela élimine le risque d'émissions de COV toxiques pendant la durée de vie du produit. Son principal défaut est sa réactivité moindre par rapport au formaldéhyde avec les composés phénoliques. Mais les travaux de Ballerini[51] ont montré que des résines à base de tanins de pin radiata peuvent être réalisées en utilisant le glyoxal comme durcisseur à la place du formaldéhyde. Les panneaux de bois mis au point avec cette résine possèdent une cohésion interne plus faible que les panneaux dit standards, mais ont des rejets en formaldéhyde nuls.

Un second aldéhyde bifonctionnel qui est utilisé est le glutaraldéhyde. Il est produit par oxydation du cyclopentène ou par réaction de Diels-Alder entre le méthyl vinyl éther et l'acroléine suivie d'une hydrolyse. Il est généralement utilisé comme désinfectant et donc à la différence du glyoxal, c'est un composé toxique extrêmement irritant. Même s'il réagit dans une moindre mesure que le formaldéhyde avec les tanins, il a été utilisé pour la fabrication de colles tanins-résorcine-glutaraldéhyde qui ont été étudiées par spectrométrie de masse (MALDI-ToF).[52]

Enfin, le troisième aldéhyde bifonctionnel qui est souvent utilisé, est le furfural. Il s'agit cette fois-ci d'une molécule hétérocyclique obtenue par déshydratation de sucres à cinq carbones qui sont issus de l'hydrolyse acide des hémicelluloses, en particulier le xylose.

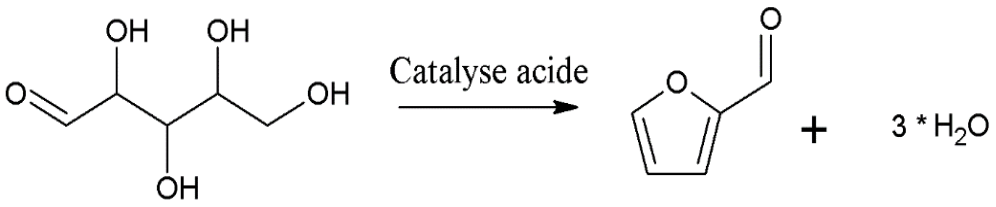


Figure 22

Cet intermédiaire de réaction est produit en très grande quantité dans le monde, principalement en Chine. Même s'il réagit lentement avec les composés phénoliques, c'est pourtant un agent de réticulation plus qu'efficace et c'est un excellent plastifiant lors de son

utilisation dans les adhésifs à base de tanins.[53] Cependant, ce composé est toxique et irritant. Mais, il possède une réactivité importante quasiment identique à celle du formaldéhyde avec les flavonoïdes qui possèdent un anneau A de type résorcinol. Pour les tanins possédant un anneau A de type phloroglucinol, l'encombrement stérique induit par le groupement hydroxyle en position C5 rend le site réactif en position C6 beaucoup moins accessible que celui en position C8.[54]

Les cinétiques de réaction de plusieurs aldéhydes avec les tanins condensés de type résorcinol et phloroglucinol ont été étudiées.[55]

Ces tests ont été réalisés avec le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, l'iso-butyraldéhyde et le furfural. Des différences majeures ont été observées dans les vitesses de réaction des tanins de type résorcinol et phloroglucinol avec ces différents aldéhydes.

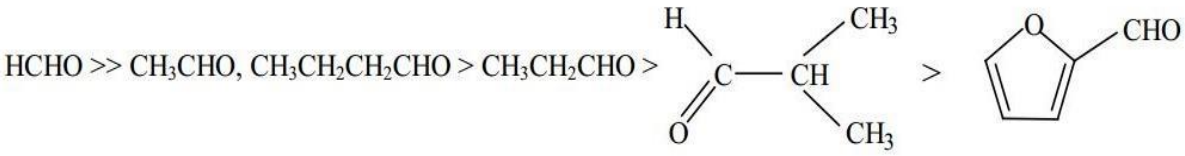


Figure 23

Pour les tanins de type résorcinol, l'échelle de réactivité est représentée ci-dessous

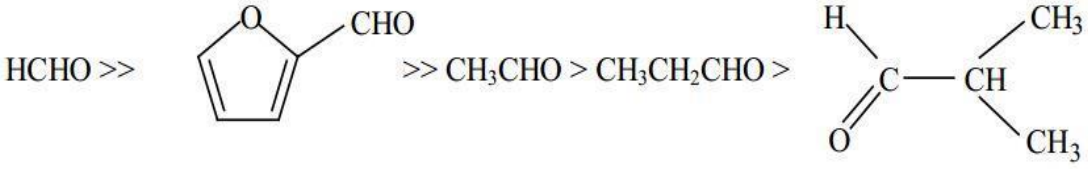


Figure 24

La différence de réactivité la plus importante est la position du furfural. Si sa réactivité vis-à-vis des composés phénoliques et des flavonoïdes possédant un anneau A de type résorcinol est importante, elle est fortement limitée par des problèmes d'encombrement stérique dans le cas des flavonoïdes ayant un anneau A de type phloroglucinol..[55] Dans le cas des flavonoïdes de type résorcinol, l'attaque de l'aldéhyde a lieu en position C8, site étant considérablement moins encombré stériquement que le site C6 des flavonoïdes de type phloroglucinol.

2.2.6. L'Utilisation des Tanins Synthétiques

Les tanins synthétiques sont employés, dans la plupart des cas en association avec les tanins végétaux. Mais il est bien évident que ce mélange doit être fait en tenant compte de la destination du cuir et des caractéristiques de deux tanins en présence : il est de première importance que les vitesses de pénétration soient du même ordre, ainsi que les puissances de fixation. Dans le cas contraire, le collagène opérerait un véritable triage en absorbant l'un des tanins de préférence à l'autre et les proportions du mélange se verraient ainsi graduellement modifiées d'une façon de plus en plus accentuée.

Les tanins synthétiques sont généralement utilisés dans les trois opérations suivantes :

- Neutralisation
- Retannage
- Teinture

2.2.6.1. Leur emploi dans la Neutralisation

Ces tanins, souvent additionnés aux produits neutralisants tamponnés ont la propriété de déplacer l'acide sulfurique fixé à la peau, et de prendre sa place, ainsi libéré, il est ensuite neutralisé.

Cette action est très variable suivant les tanins, elle dépend de la dimension des molécules et de sa constitution.

2.2.6.2. Leur emploi dans le Retannage

La recherche d'une qualité comme la charge dans le cuir est généralement obtenue par addition des tanins synthétique, ces tanins ont pour but de :

- Augmentation l'adhérence de la fleur
- Donner un meilleur plein (garnissage)
- Modifier l'aspect de la fleur
- Donner une meilleure aptitude au ponçage

- Charger le cuir en donnant de la main
- Rendre la peau plus ou moins souple
- Changer plus ou moins la charge du cuir (point isoélectriques)

En résumé, lorsque l'on désire retanner un cuir, il conviendra en premier lieu de définir les butes recherché (le caractère de l'article auquel il est destiné), puis se sélectionner les produits de retannage qui concourent à ces fins ; et en fonction de ces données, on déterminera les modalités d'application.

2.2.6.3. Leur emploi dans la Teinture

Les tanins synthétiques peuvent dégrader la coloration. En effets, ils modifient plus ou moins le point isoélectrique de la peau ; ce qui en résulte que les tanins synthétiques jouent un rôle important sur la répartition stratigraphique des colorants (répartition non homogène), c'est-C'est à dire qu'ils auront une action directe sur la répartition des colorants dans le volume du cuir.

En conséquence la couleur que nous obtiendrons dépendra de la quantité des tanins synthétiques et des colorants employées (avant, avec ou après). Ce phénomène de dégradation de la coloration s'explique par l'abaissement du point isoélectrique du cuir d'une part, et le blocage des possibilités de fixation des colorants d'autres parts. Ceci est provoqué par l'ajout des tanins synthétiques possédant la même réactivité que les colorants anioniques, qui vont donc prendre la place de ces derniers, et vont abaisser la teinture du cuir. Il en résulte une diminution de la quantité des colorants fixés en surface d'où une teinte claire.

En résumé, les tanins synthétiques jouent le rôle de retardateur de teinture. Cet aperçu donne une idée des larges possibilités nouvelles que les tanins synthétiques ouvrent à la tannerie.

Chapitre IV : Le Tannage et l'Industrie de Cuir

1. Le Cuir en Point du Vert

Consommer durable est devenu une préoccupation majeure. Les consommateurs souhaitent plus de transparence sur les conditions de production des vêtements et accessoires qu'ils achètent. Pour leur création, de nombreuses marques s'inscrivent aujourd'hui dans une démarche environnementale.

Déjà très contrôlé à tous les stades de sa production, le cuir franchit une nouvelle étape avec le **tannage synthétique**, alternative au tannage chrome. Innovation, valorisation des déchets, recyclage et cuir biodégradable, les tanneurs de synthèse rivalisent et offrent des solutions qui contribuent à réduire leur impact environnemental.[56]

2. Les Industries du Cuir et de Tannerie

L'industrie du cuir est un secteur très ancien qui produit une large gamme de produits tels que des chaussures, des sacs, des vêtements, etc. La matière première utilisée dans l'industrie du cuir est dérivée des déchets de l'industrie alimentaire, notamment de la transformation de la viande. Ces déchets sont transformés en produits en cuir désirables et utiles. Cette matière première est traitée et transformée en cuir utilisable dans les tanneries. L'industrie de la tannerie est donc considérée comme l'une des principales unités de traitement du cuir dans l'ensemble de l'industrie du cuir.[57]

Bien que l'industrie du tannage du cuir utilise principalement les déchets de l'industrie de la viande, elle implique également l'utilisation de nombreux produits chimiques pour convertir la matière première en produit fini. Ainsi, l'industrie du cuir consomme des ressources et produit des polluants qui sont toxiques et dangereux pour l'environnement.[58] L'industrie très polluante se situe généralement dans les économies en développement[58, 59], dans lesquelles la protection de l'environnement cède souvent le pas au développement économique, ce qui cause d'énormes problèmes à l'environnement naturel. Les pays en développement produisent aujourd'hui plus de 60 % des besoins mondiaux en cuir[60], et environ 90% de l'industrie du cuir léger utiliserait des composés à base de Cr dans ses procédés. [58, 61]

Dans les pratiques commerciales, le tannage au chrome est l'approche la plus couramment employée, qui utilise une grande quantité de sels de chrome basique qui deviennent la source de pollution au Cr dans cette industrie. Une tonne de matière première est convertie en seulement 200 kg de produit utilisable (dont 3 kg de Cr). Les déchets solides et liquides comprennent environ 250 kg de déchets solides non tannés, 200 kg de déchets tannés (dont 3 kg de Cr), et 50 000 kg d'effluents d'eaux usées (dont 5 kg de Cr). Au total, une tonne de matière première ne donne que 20 % de produit fini en cuir et plus de 60 % de déchets solides et liquides, y compris le "chrome", un métal lourd hautement cancérigène.[57]

3. Structure de la Peau

La peau est un organe en constant renouvellement. Elle a la caractéristique d'être à la fois imperméable comme une frontière intérieure-extérieure, et perméable comme une zone d'échange privilégiée. En plus d'être la première ligne de défense de notre corps contre les bactéries et les virus, une peau saine permet de conserver l'équilibre de nos fluides corporels et aide à réguler la température de notre corps.

La structure de la peau varie quelque peu avec l'espèce animale mais d'une façon plus générale, on trouve toujours sensiblement les mêmes dispositions.

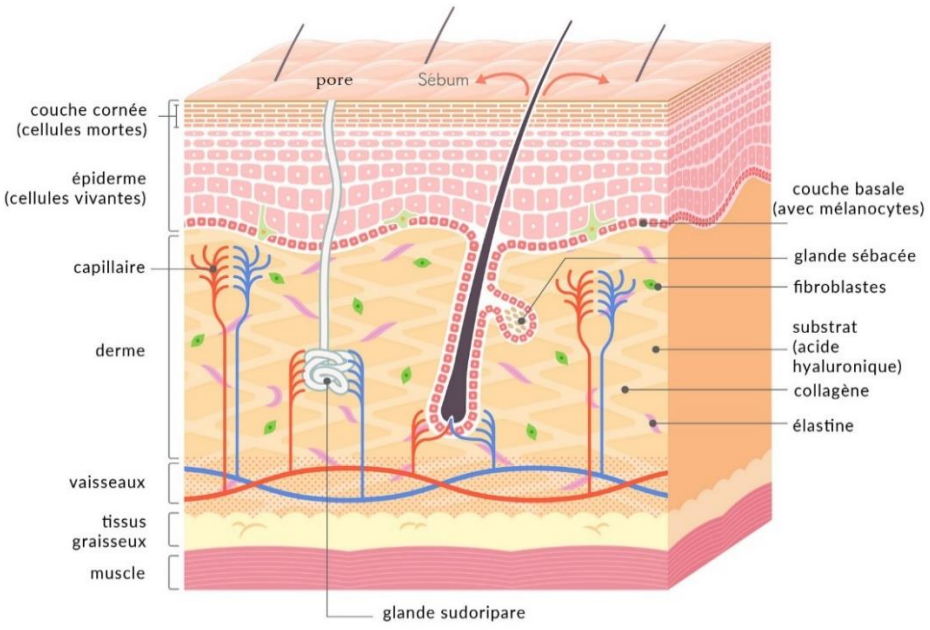


Figure 25

La peau se compose de trois parties essentielles qui sont, en allant de la surface externe vers l'intérieur : L'épiderme, le derme, le tissu sous-cutané (hypoderme). Chacune d'entre elles se divise encore en plusieurs sous-couches. Les phanères de la peau, par exemple les follicules, les glandes sudoripares et sébacées, jouent divers rôles dans la fonction générale de la peau.

Le collagène de type l est une protéine fibreuse. Cette molécule est en forme de corde de 300 nm de long, la plupart de cette longueur étant constituée de portions formées par trois chaînes hélicoïdales imbriquées et ayant le même axe. La séquence primaire de ces portions est un tripeptide (Gly-X-Y) qui sera répété entre 100 et 400 fois. X est une proline, acide aminé de formule brute CSH9N02, y est une proline également ou parfois une hydroxyproline (CSH9N03) et Gly est mis pour Glycine, acide aminé de formule brute C2HSN02.[62]

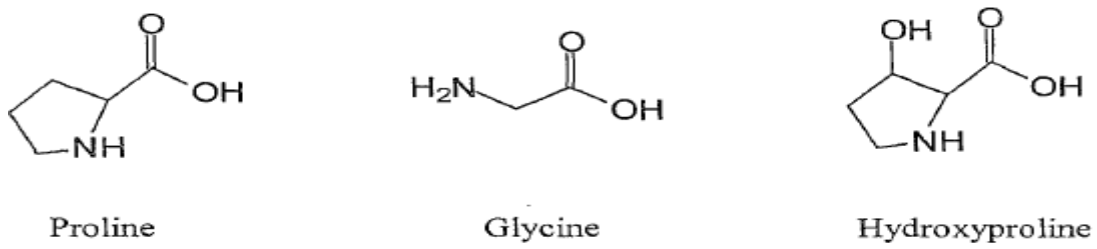


Figure 26

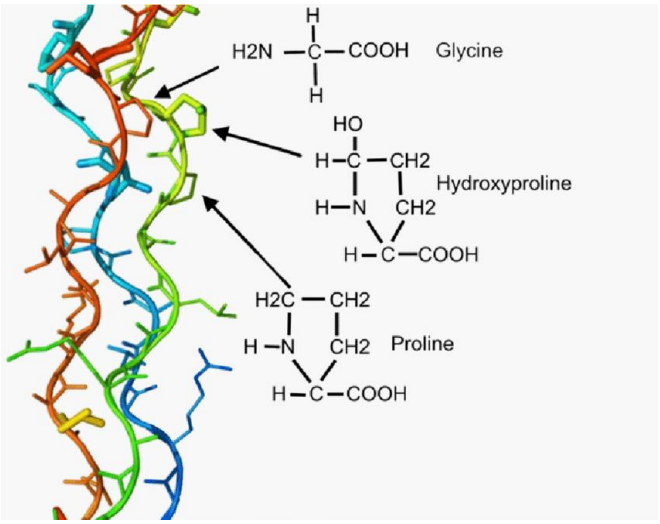


Figure 27

Ainsi, ce tri-peptide est constitué essentiellement de poly-prolines entre lesquels viennent s'insérer des molécules de glycine qui ne comptent que des éléments d'hydrogène en chaîne latérale et qui permettent en ce sens de stabiliser et maintenir l'hélice formée des trois chaînes par liaisons hydrogène entre les chaînes latérales des molécules de glycine.[63]

Le collagène est relativement inerte aux attaques chimique et enzymatique sous conditions physiologiques mais pour augmenter sa résistance mécanique et sa résistance à la

détérioration, il faut agir sur le renforcement du réseau d'enchevêtrement et sur la réduction de la quantité d'eau présente grâce au tannage.

4. Le Tannage et Le Retannage

Le processus de tannage et de retannage consiste à stabiliser en permanence les protéines de composition du cuir contre la chaleur, la dégradation et les contraintes thermomécaniques et à améliorer les propriétés intrinsèques du cuir grâce a un traitement chimique.[58]

Le tannage est une étape primordiale de transformer en cuir une peau débarrassée des poils et autres résidus. Ce procédé consiste à établir des liaisons entre les fibres de collagène de peaux pour les transformer en cuir, ce qui confère à ce dernier une résistance à l'eau, à la chaleur et à l'abrasion, ainsi qu'une plus ou moins grande souplesse ou fermeté selon le type de cuir recherché.

La préparation des peaux commence par leur salage. Le salage est utilisé pour empêcher la putréfaction de la substance protéique (collagène) de la croissance bactérienne pendant le délai entre l'obtention de la peau et son traitement. La salaison permet d'éliminer l'eau des cuirs et des peaux grâce à une différence de pression osmotique. La teneur en eau des cuirs et des peaux est fortement réduite et la pression osmotique augmente, au point que les bactéries sont incapables de se développer. Lors du salage humide, les peaux sont fortement salées, puis pressées en paquets pendant environ 30 jours. Lors de la salaison en saumure, les peaux sont agitées dans un bain d'eau salée pendant environ 16 heures. Le traitement peut également être réalisé en conservant les peaux à très basse température.

Les étapes de la production du cuir entre la salaison et le tannage sont collectivement appelées opérations « Beamhouse ». Elles comprennent, dans l'ordre, le trempage, le chaulage, l'enlèvement des tissus étrangers (épilation, décrassage et écharnage), le déchaulage, le battage ou le puering, la saturation et le décapage.

4.1. Types de Tannage

Les différentes méthodes de tannage sont :

- Tannage Végétal et végétal-mixte
- Tannage Minéral (Chrome, Fer, Zirconium, etc…)
- Tannage Synthétique

Dans ce travail, on mettra le focus sur le tannage aux tannins synthétiques, avec mention du tannage végétal aux tannins naturels, et le tannage au chrome, qui est le plus repandu et le plus polluant que l'on cherche à remplacer.

4.1.1. Le Tannage au Chrome

Le sulfate de chrome (III) $\boldsymbol{[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3}$ a longtemps été considéré comme l'agent de tannage le plus efficace et le plus performant.[64, 65] Les composés de chrome (III) du type utilisé en tannage sont nettement moins toxiques que le chrome hexavalent, bien que ce dernier soit issu d'un traitement des déchets inadéquat. Le sulfate de chrome (III) se dissout pour donner le cation hexaaquachrome (III) $\boldsymbol{[Cr(H_2O)_6]^{3+}}$, qui, à un pH plus élevé, subit des processus appelés *olation* (réaction de condensation entre deux complexes métalliques coordinés par des ligands H_2O) pour donner des composés polychromes (III) actifs en tannage[66], étant la réticulation des sous-unités de collagène. La chimie du $\boldsymbol{[Cr(H_2O)_6]^{3+}}$ est plus complexe dans le bain de bronzage que dans l'eau en raison de la présence de divers ligands. Certains ligands comprennent l'anion sulfate, les groupes carboxyle du collagène, les groupes amine des chaînes latérales des acides aminés et les agents de masquage. Les agents de masquage sont des acides carboxyliques, comme l'acide acétique, utilisés pour supprimer la formation de chaînes de polychrome (III). Les agents de masquage permettent au tanneur d'augmenter encore le pH afin d'accroître la réactivité du collagène sans inhiber la pénétration des complexes de chrome (III).

Le tannage augmente l'espacement entre les chaînes de protéines dans le collagène de 10 à 17 Å.[67] Cette différence est cohérente avec la réticulation par les espèces de polychrome, du type de celles qui résultent de l'olation et de l'oxydation.

Avant l'introduction des espèces de chrome basique dans le tannage, plusieurs étapes sont nécessaires pour produire une peau tannable. Le pH doit être très acide lors de l'introduction du chrome pour que les complexes de chrome soient suffisamment petits pour s'insérer entre les fibres et les résidus du collagène. Une fois que le niveau de pénétration souhaité du chrome dans la substance est atteint, le pH du matériau est à nouveau augmenté pour faciliter le processus. Cette étape est connue sous le nom de basification. À l'état brut, les peaux tannées au chrome sont d'un bleu grisâtre, on parle donc de bleu humide. Le tannage au chrome est plus rapide que le tannage végétal (moins d'une journée pour cette partie du processus) et produit un cuir extensible qui est excellent pour les sacs à main et les vêtements.

Après l'application de l'agent de chrome, le bain est traité avec du bicarbonate de sodium pour augmenter le pH à 4,0-4,3, ce qui induit une réticulation entre le chrome et le collagène. L'augmentation du pH s'accompagne normalement d'une augmentation progressive de la température jusqu'à 40 °C.[68] La capacité du chrome à former des liaisons pontées aussi stables explique pourquoi il est considéré comme l'un des composés de tannage les plus efficaces. Le cuir tanné au chrome peut contenir entre 4 et 5 % de chrome[67]. Cette efficacité se caractérise par une stabilité hydrothermale accrue de la peau, et sa résistance au retrait dans l'eau chauffée.[65]

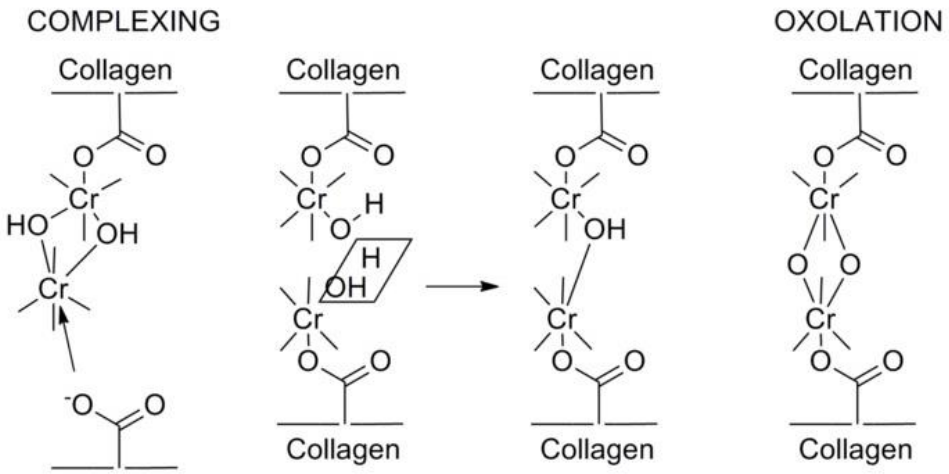


Figure 28

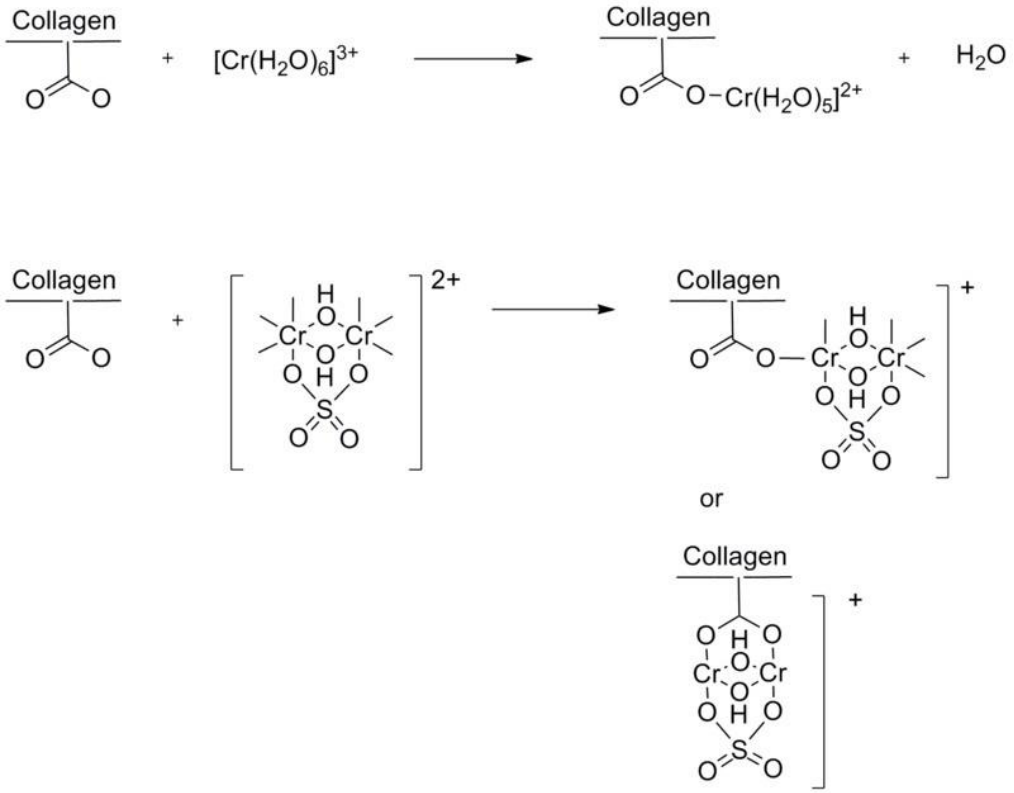


Figure 29

4.1.2. Le Tannage Végétal

Ce type de tannage utilise des tanins végétaux qui se trouvent naturellement dans l'écorce et les feuilles de nombreuses plantes. Ces tanins, grâce à leur richesse en groupements ions hydroxyde (OH), se lient facilement aux protéines de collagène de la peau animale et les enrobent, la rendant ainsi moins soluble dans l'eau et plus résistante aux attaques bactériennes.

Les peaux tendues sur des cadres sont immergées pendant plusieurs semaines dans des cuves dont la concentration en tanin augmente. Les peaux tannées aux tanins végétaux ne sont pas très souples.

4.1.3. Le Tannage Synthétique

Comme le tannage végétal, le tannage synthétique possède l'avantage de ne pas utiliser de métaux. Grâce à des polymères de synthèse, il est possible d'obtenir des cuirs utilisables pour toutes les applications habituelles.

Un procédé de préparation d'un agent de tannage synthétique consiste à polymériser un polymère polyvalent au moyen d'un composé aromatique sulfoné, prétraité avec un ligand organique, pour former une matrice polymère organique dépourvue de formaldéhyde. Ce produit se prête à une utilisation potentielle dans l'industrie du cuir, non seulement pour permettre un tannage au chrome respectueux de l'environnement dans la mesure où on élimine le procédé de picklage classique et le problème associé aux matières dissoutes totales (MTS) dans l'effluent, mais également pour favoriser éventuellement l'épuisement du chrome en raison de ses groupes carboxyliques multiples. Ce produit peut également être utilisé comme agent de retannage dans le traitement du cuir.

4.2. Le Retannage

Ces opérations se déroulent en foulon (inox, bois ou polypropylène) de dimensions différentes.

Il s'agit d'un deuxième tannage appliqué sur les peaux en *wet-blue*. L'opération de retannage-nourriture va donner les caractéristiques mécaniques propres à chaque article. Elle est suivie par l'opération de teinture qui donne aux peaux leur coloration de base.

Chapitre V : Les Techniques d'Analyse

1. La Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique de chromatographie utilisée pour séparer des mélanges non volatils basée sur les différentes affinités d'un ou plusieurs composés à l'égard de deux phases (stationnaire et mobile)[69]. La chromatographie sur couche mince est réalisée sur une feuille de verre, de plastique ou d'aluminium, qui est recouverte d'une fine couche de matériau adsorbant, généralement du gel de silice, de l'oxyde d'aluminium (alumine) ou de la cellulose. Cette couche d'adsorbant est connue sous le nom de phase stationnaire.

L'échantillon est entraîné par la phase mobile au travers de la phase stationnaire qui a tendance à retenir plus ou moins les composés de l'échantillon à l'aide de différentes interactions. L'échantillon est adsorbé puis désorbé sur la phase stationnaire, ou est plus ou moins soluble dans la phase mobile.

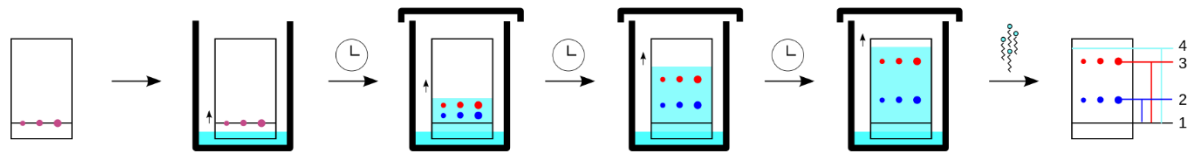


Figure 30

En chimie organique, les réactions sont suivies qualitativement avec la CCM. Des échantillons prélevés à l'aide d'un tube capillaire sont placés sur la plaque : une tache de matière première, une tache du mélange réactionnel et une tache croisée avec les deux. Une petite plaque CCM (3 par 7 cm) prend quelques minutes pour fonctionner. L'analyse est qualitative, et elle montrera si la matière de départ a disparu, c'est-à-dire si la réaction est complète, si un produit est apparu, et combien de produits sont générés (bien que cela puisse être sous-estimé en raison de la co-élution). Malheureusement, les CCM provenant de réactions à basse température peuvent donner des résultats trompeurs, car l'échantillon est chauffé à température ambiante dans le capillaire, ce qui peut altérer la réaction - l'échantillon chauffé analysé par CCM n'est pas le même que celui qui se trouve dans le flacon à basse température. L'une de ces réactions est la réduction de l'ester en aldéhyde par le DIBALH.

2. Le Spectre Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (spectroscopie IR ou spectroscopie vibrationnelle) est la mesure de l'interaction du rayonnement infrarouge avec la matière par absorption, émission ou réflexion. Elle est utilisée pour étudier et identifier des substances chimiques ou des groupes fonctionnels sous forme solide, liquide ou gazeuse. Un spectre infrarouge peut être visualisé dans un graphique de l'absorption (ou de la transmission) de la lumière infrarouge sur l'axe vertical en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde sur l'axe horizontal.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est généralement divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge, nommées d'après leur relation avec le spectre visible. Le proche infrarouge de plus haute énergie, environ 14000-4000 cm-1 (0,7-2,5 μm longueur d'onde) peut exciter des modes de vibration moléculaire harmonique ou combinée. L'infrarouge moyen, environ 4000-400 cm-1 (2,5-25 μm) est généralement utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rotationnelle-vibrationnelle associée. L'infrarouge lointain, environ 400-10 cm-1 (25-1000 μm) a une faible énergie et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle et les vibrations à basse fréquence. La région de 2-130 cm-1, qui borde la région des micro-ondes, est considérée comme la région du térahertz et peut sonder les vibrations intermoléculaires. Les noms et les classifications de ces sous-régions sont des conventions, et ne sont que vaguement basés sur les propriétés moléculaires ou électromagnétiques relatives.

Exemple : m-crésol/ formol en présence de AL_2O_3/KF

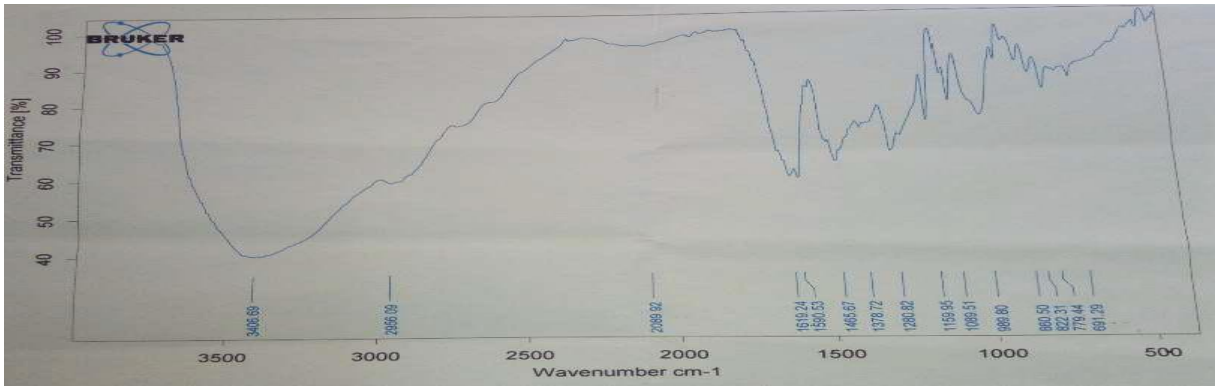


Figure 31

3. Le Spectre RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, plus connue sous le nom de spectroscopie RMN ou spectroscopie par résonance magnétique (SRM), est une technique spectroscopique permettant d'observer les champs magnétiques locaux autour des noyaux d'atomes. L'échantillon est placé dans un champ magnétique et le signal RMN est produit par l'excitation de l'échantillon de noyaux avec des ondes radio en résonance magnétique nucléaire, qui est détectée avec des récepteurs radios sensibles. Le champ magnétique intramoléculaire autour d'un atome dans une molécule modifie la fréquence de résonance, donnant ainsi accès aux détails de la structure électronique d'une molécule et de ses différents groupes fonctionnels. Comme les champs sont uniques ou très caractéristiques des composés individuels, dans la pratique moderne de la chimie organique, la spectroscopie RMN est la méthode définitive pour identifier les composés organiques monomoléculaires. Outre l'identification, la spectroscopie RMN fournit des informations détaillées sur la structure, la dynamique, l'état de réaction et l'environnement chimique des molécules.

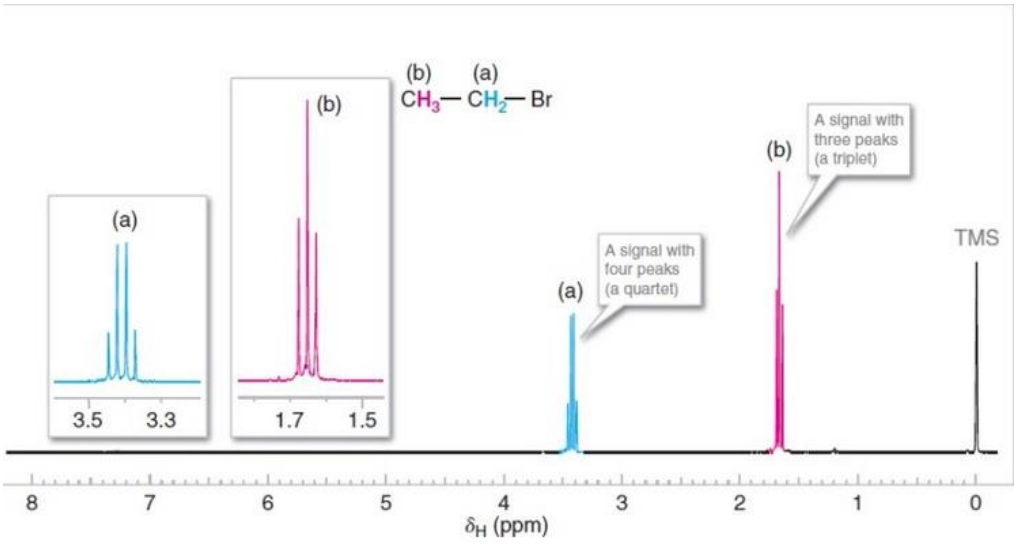
Les types de RMN les plus courants sont la spectroscopie RMN du proton et du carbone 13, mais elle est applicable à tout type d'échantillon contenant des noyaux possédant un spin.

3.1. Spectroscopie RMN du Proton

La résonance magnétique nucléaire des protons (RMN des protons, RMN de l'hydrogène-1 ou RMN ^{1}H) est l'application de la résonance magnétique nucléaire à la spectroscopie RMN en ce qui concerne les noyaux d'hydrogène-1 dans les molécules d'une substance, afin de déterminer la structure de ses molécules.[70] Dans les échantillons où l'hydrogène naturel (H) est utilisé, pratiquement tout l'hydrogène est constitué de l'isotope ^{1}H (hydrogène-1 ; c'est-à-dire ayant un proton pour noyau).

Le nombre de signaux dans le spectre nous indique combien d'ensembles différents de protons il y a dans la molécule. Dans l'exemple qui suit, le spectre du 1-bromoéthane, il y a deux signaux provenant de deux ensembles différents de protons. Un signal (composé de quatre pics) est représenté en bleu et marqué (a). L'autre signal (composé de trois pics) est en rouge

et est marqué (b). Ces signaux sont représentés deux fois dans le spectre, à une plus petite échelle sur le spectre de base, et sont étendus et déplacés vers la gauche au-dessus du spectre de base. [Ne vous inquiétez pas pour le signal à l'extrême droite du spectre (appelé TMS) ; il provient d'un composé (tétraméthylsilane) qui a été ajouté au 1-bromoéthane afin de calibrer les positions des autres signaux.



The 300-MHz ^{1}H NMR spectrum of 1-bromoethane (ethyl bromide). Zoomed-in expansions of the signals are shown in the offset plots.

Figure 32

La position des signaux dans le spectre le long de l'axe des x nous renseigne sur l'environnement magnétique de chaque ensemble de protons, qui résulte en grande partie de la densité électronique de leur environnement.

L'aire sous le signal nous renseigne sur le nombre de protons dans l'ensemble mesuré.

La multiplicité (ou schéma de division) de chaque signal nous renseigne sur le nombre de protons sur les atomes adjacents à celui dont le signal est mesuré. Dans le 1-bromoéthane, le signal (a) est divisé en un quartet de pics par les trois protons de l'ensemble (b), et le signal (b) est divisé en un triplet de pics par les deux protons de l'ensemble (a).

Les étapes suivantes résument le processus :

1. Compter le nombre de signaux pour déterminer combien d'environnements protoniques distincts se trouvent dans la molécule (en négligeant, pour l'instant, la possibilité de chevauchement des signaux).
2. Utiliser des tableaux ou des graphiques de décalage chimique pour corréler les décalages chimiques avec les environnements structurels possibles.
3. Déterminer la surface relative de chaque signal, par rapport à la surface des autres signaux, comme indication du nombre relatif de protons produisant le signal.
4. Interpréter le schéma de division de chaque signal pour déterminer combien d'atomes d'hydrogène sont présents sur les atomes de carbone adjacents à ceux qui produisent le signal et esquisser les fragments moléculaires possibles.
5. Reliez les fragments pour former une molécule qui soit cohérente avec les données.

3.2. Spectroscopie RMN du Carbone 13

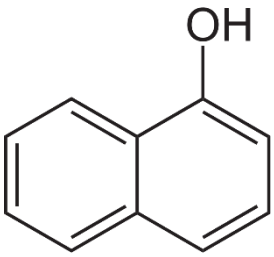
La résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (C^{13}) (plus communément appelée RMN du carbone 13 ou RMN du 13C ou parfois simplement RMN du carbone) est l'application de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) au carbone. Elle est analogue à la RMN du proton (^{1}H RMN) et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique tout comme la RMN du proton identifie les atomes d'hydrogène. En tant que tel, la RMN du 13C est un outil important pour l'élucidation de la structure chimique en chimie organique. La RMN du 13C ne détecte que le ^{13}C dont l'abondance naturelle n'est que de 1,1 %, car le principal isotope du carbone, ^{12}C est indétectable par RMN, car son noyau a un spin zéro.

Partie Pratique

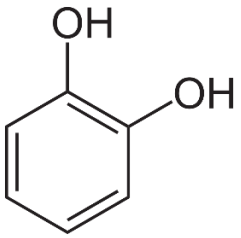
Ce travail est concentré en partie sur l'étude de composés phénoliques PF (Phénol-Formaldéhyde) qui sont le produit d'une polymérisation entre le phénol et le formaldéhyde dans certaines conditions de température et de pH. Les principaux défauts de ces substances de base sont leur volatilité et leur toxicité, et également le fait qu'elles sont essentiellement issues de sources pétrolières, ce qui d'un point de vue économique et environnemental amène à envisager des alternatives à ces produits.

Dans ce présent chapitre nous tenons à présenter toutes les réactions de condensation effectuées au niveau de notre laboratoire ainsi que les résultats préliminaires et toutes les observations notées durant notre travail. Pour les réactions de polycondensations de la synthèse de ces tanins, elles sont effectuées à température ambiante pendant 24 h. Notre travail consiste à faire condenser plusieurs produits phénoliques avec le formaldéhyde en présence d'un catalyseur dans les conditions opératoire normale (22 C^o et 1 atm).

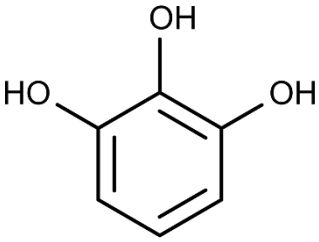
Les réactifs de base que nous avons utilisée dans nos synthèses sont :



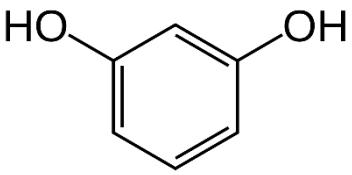
α-Naphtol



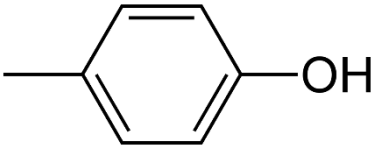
Pyrocatéchol



Pyrogallol



Résorcinol



Para-crésol

Les catalyseurs utilisés sont :

- En milieu acide : L'acide sulfurique (H_2SO_4).
- En milieu basique : NaOH
- Supports solides basiques : Alumine/KF, NaF,
- Supports solides acides : L'argile (La Bentonite).

Toutes les synthèses ont subies une agitation de 1 heure et un repos de 24 heures avant d'être analysées.

Remarque : Du a des contraintes de temps causées par la crise sanitaire du COVID19 cette année de 2020, certaines expériences et analyses n'ont pas pu être achevées (CCM et RMN). Cela dit, nous avons documenté les expériences inachevées et donnée nos observations.

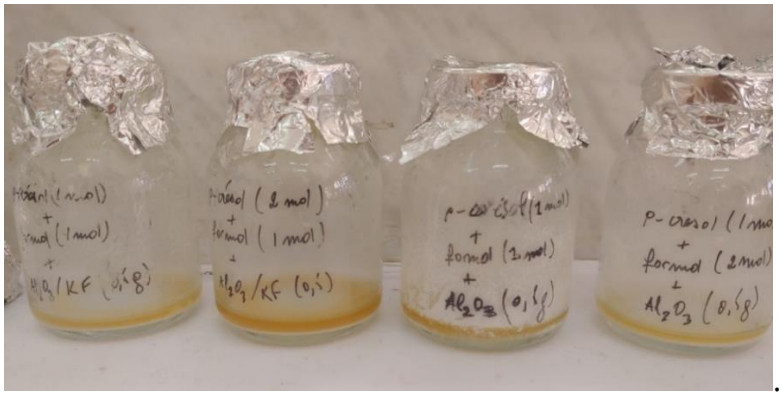
1. Condensation Catalysée par Support Solide

1.1. Para-Crésol

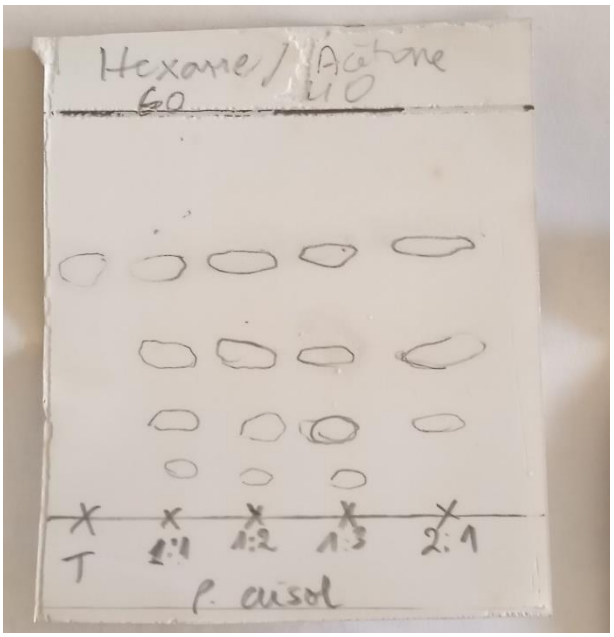
Les préparations se sont fait comme suit :

- Témoin : P-Crésol (1 mol) + Méthanol (2 mol)
- P-Crésol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- P-Crésol (2mol) + Formaldéhyde (1mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- P-Crésol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- P-Crésol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 0.5g Al_2O_3/KF

Apres agitation, avant repos :



Analyse CCM :



Interprétation : Le produit obtenu se présente sous forme d'un liquide de couleur miel qui tends vers le brun et dégage une odeur forte. Aucune précipitation n'a été observée. On remarque que le mélange s'est séparé en 4 entités, celle située plus haut au même niveau que le témoin indique qu'il en reste du réactif. Les trois autres taches confirment la présence de produits, et que la réaction s'est bien faite, malgré qu'elle ne soit pas totale.

1.2. α-Naphtol

Les préparations se sont fait comme suit :

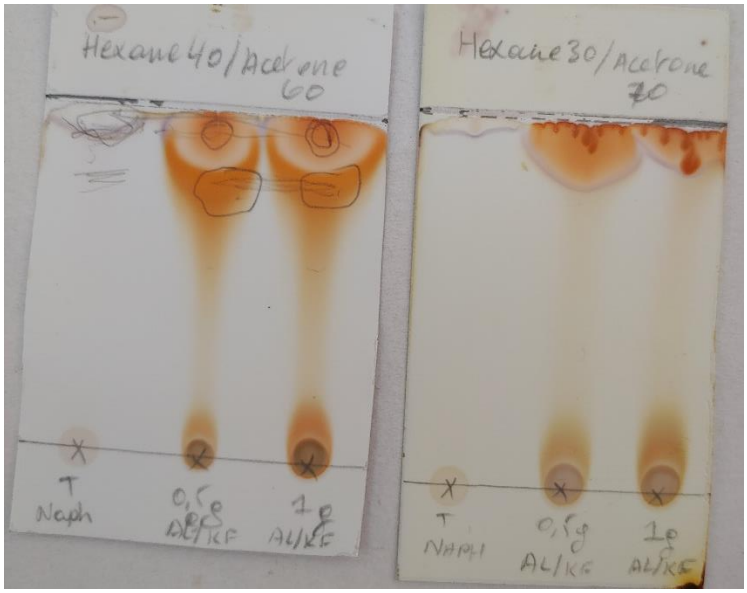
- Témoin : α-Naphtol (1 mol) + Méthanol (2 mol)
- α-Naphtol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- α-Naphtol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 1g Al_2O_3/KF
- α-Naphtol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- α-Naphtol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 1g Al_2O_3/KF

Apres agitation, avant repos :

Apres repos :

Interprétation : Apres agitation nous obtenons un mélange quasi-non-homogène et très pâteux. Après 24hrs le mélange se solidifie et prends une couleur verdâtre très prononcée, avec une odeur assez légère.

Analyse CCM :



Interprétation : On remarque une assez bonne séparation des entités dans les deux phases mobiles, avec une séparation nettement meilleure dans de l'Hexane40/Acetone60. On peut distinguer deux (2) taches représentant des produits (tanins) avec la tache témoin (Naphtol pur). Ceci veut dire que le réactif n'a pas disparu, et donc la réaction n'est pas totale.

1.3. Pyrogallol

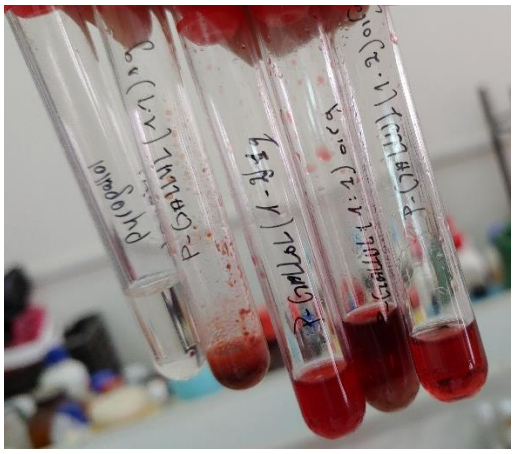
Les préparations se sont fait comme suit :

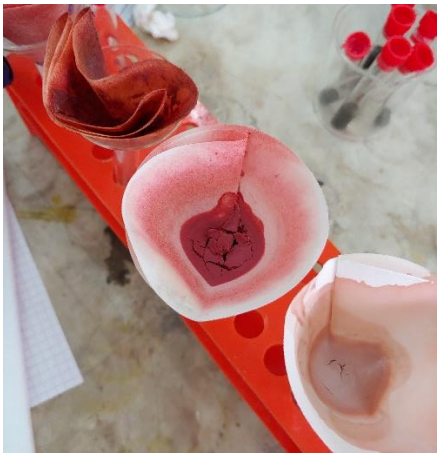
- Témoin : Pyrogallol (1 mol) + Méthanol (2 ml)
- Pyrogallol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- Pyrogallol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 1g Al_2O_3/KF
- Pyrogallol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- Pyrogallol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 1g Al_2O_3/KF

Apres agitation, avant repos :

Apres repos :

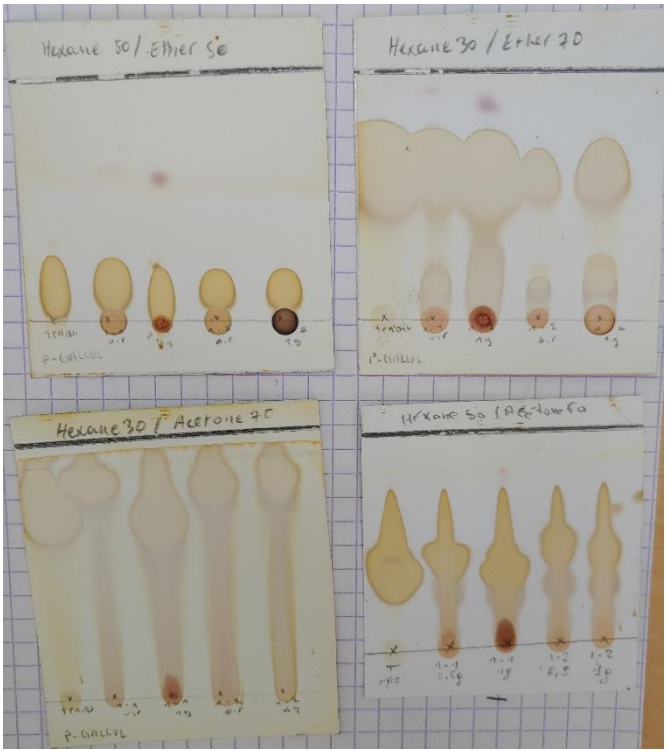
Pendant/Apres filtration :





Interprétation : Apres agitation on obtient un mélange humide et pâteux allant du blanc vers l'orange selon la quantité de Pyrogallol ajoutée. Plus le mélange est concentré en P-Gallol, plus la couleur est prononcée. Après 24hrs la couleur devient de plus en plus forte, allant vers le brun. La couleur change à nouveau lors de la filtration, cette fois-ci donnant un brun rosé.

Analyse CCM :



Interprétation :

Après une optimisation de la phase mobile on constate que la phase Hexane30/Ether70 était la plus adéquate pour ce mélange. On remarque de nouveau que la réaction n'est pas totale, puisque tous les échantillons donnent une tache correspondante a celle du témoin pur, mais il y'a apparition d'une tache un peu plus basse, qui ne peut être qu'un produit.

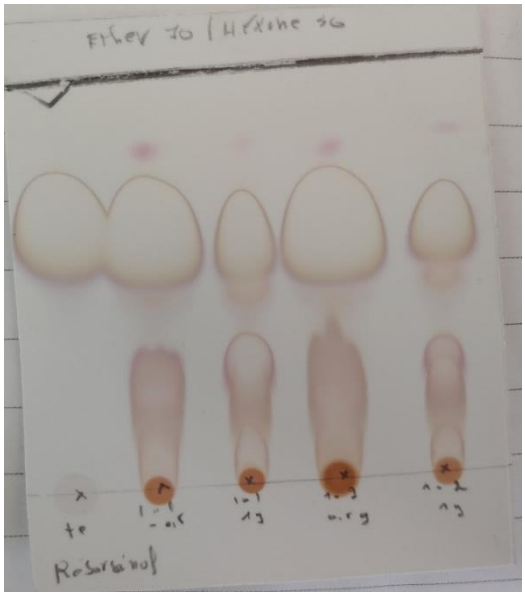
1.4 Résorcinol

Les préparations se sont fait comme suit :

- Témoin : Résorcinol (1 mol) + Méthanol (2 mol)
- Résorcinol l (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- Résorcinol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 1g Al_2O_3/KF
- Résorcinol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- Résorcinol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 1g Al_2O_3/K

Apres agitation, avant repos :

Analyse CCM :



Interprétation : Apparition de multiples produits, on distingue trois (3) taches vers le bas, la séparation n'étant pas parfaite, mais assez pour les remarquer. On constate toujours une réaction partielle, avec bien encore du réactif n'ayant pas réagi.

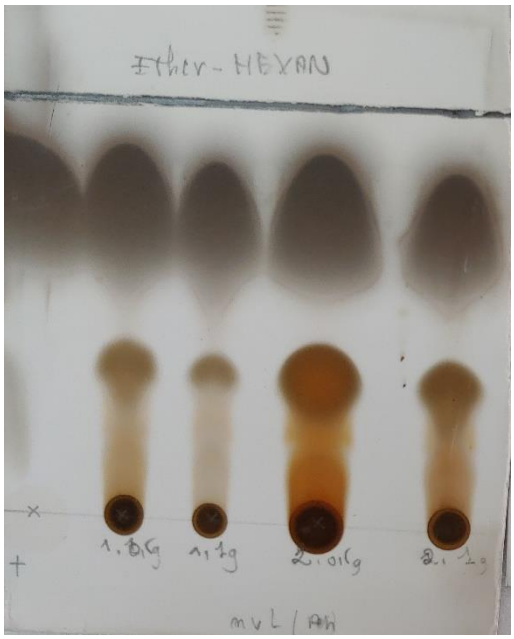
1.5 Pyrocatéchol

Les préparations se sont fait comme suit :

- Témoin : Pyrocatéchol (1 mol) + Méthanol (4 ml)
- Pyrocatéchol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- Pyrocatéchol (1mol) + Formaldéhyde (1mol) + 1g Al_2O_3/KF
- Pyrocatéchol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 0.5g Al_2O_3/KF
- Pyrocatéchol (1mol) + Formaldéhyde (2mol) + 1g Al_2O_3/KF

Apres repos :

Analyse CCM :



Interprétation : Le produit ayant noirci après les 24hrs au repos, on remarque des taches bien plus sombres sur la plaque. La phase mobile ayant bien séparé les entités, on distingue de trois (3) petites taches regroupées dans la tâche du bas.

❖ Conclusion :

On peut conclure de nos trouvailles que les réactions ne sont pas totales, mais la formation de produits a belle et bien eu lieu. L'analyse et l'identification de ses produits en question se fera grâce à la spectrométrie RMN.

2. Analyse par RMN

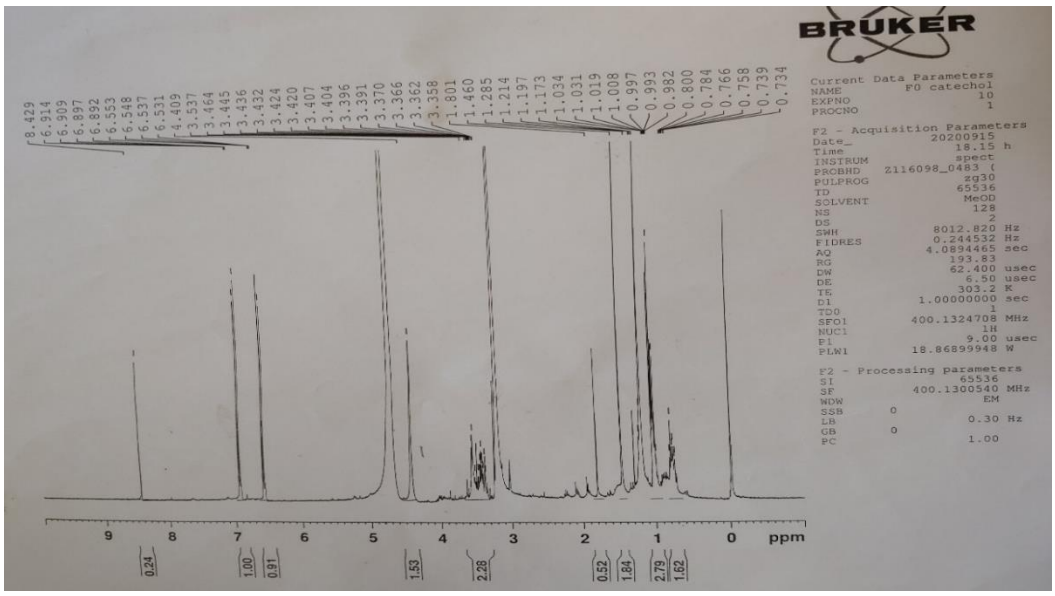
Afin de déterminer si les produits figurés sur nos plaques CCM sont bien les tanins qu'on recherche, nous avons analysé deux échantillons de nos essais : le Pyrocatéchol et le Résorcinol.

L'analyse se fait en plaçant une généreuse quantité de l'échantillon en bande sur une plaque CCM en verre. Après l'avoir retiré de la phase mobile, on gratte les bandes pour récolter le gel de silice imprégné pour l'analyse par machine RMN.

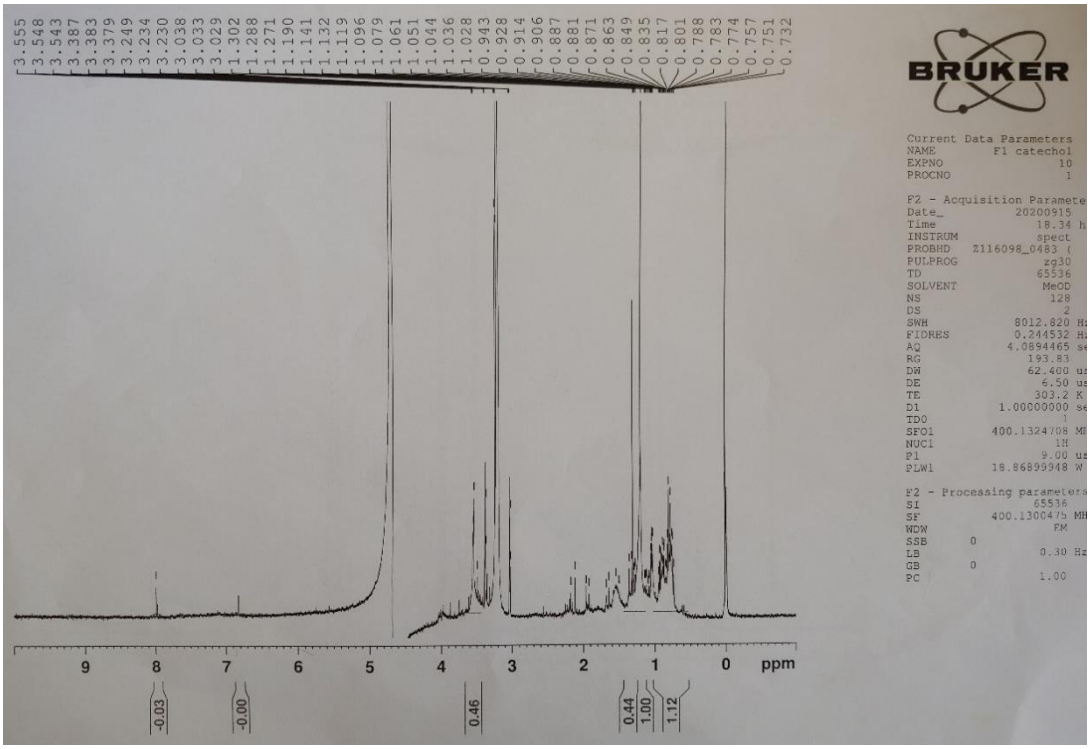
L'analyse RMN faite par le laboratoire nous a donner ceci :

2.1. Spectre du Pyrocatéchol

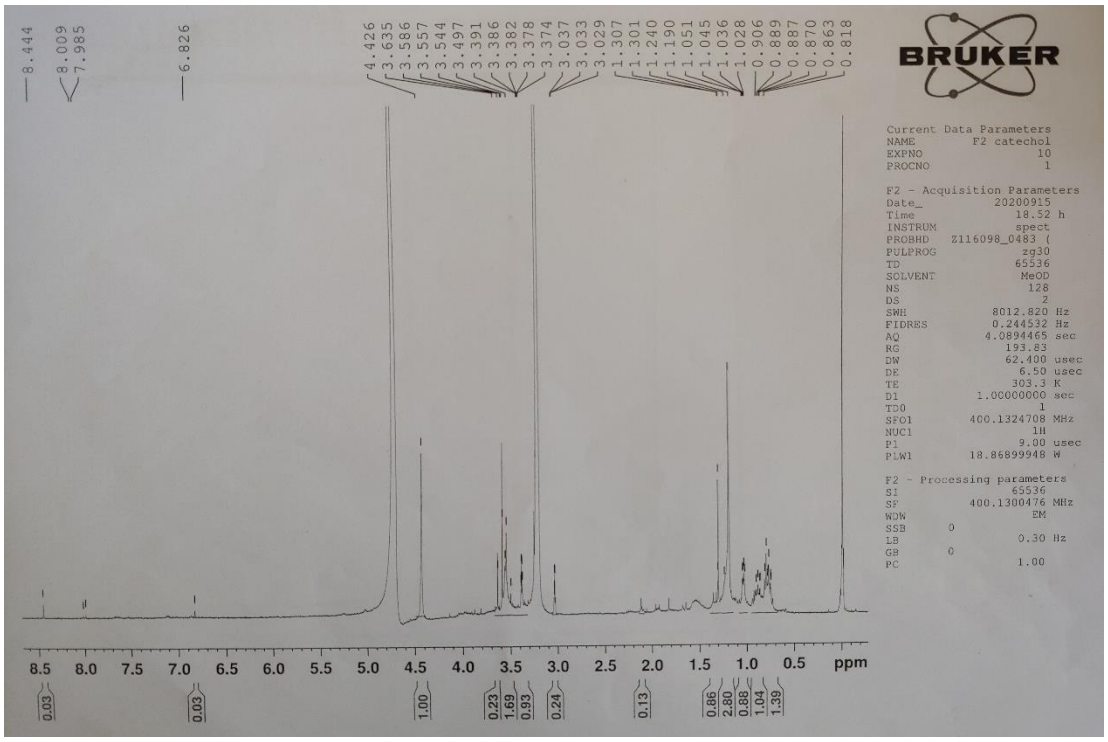
- **F0** : **Echantillon PCF0**



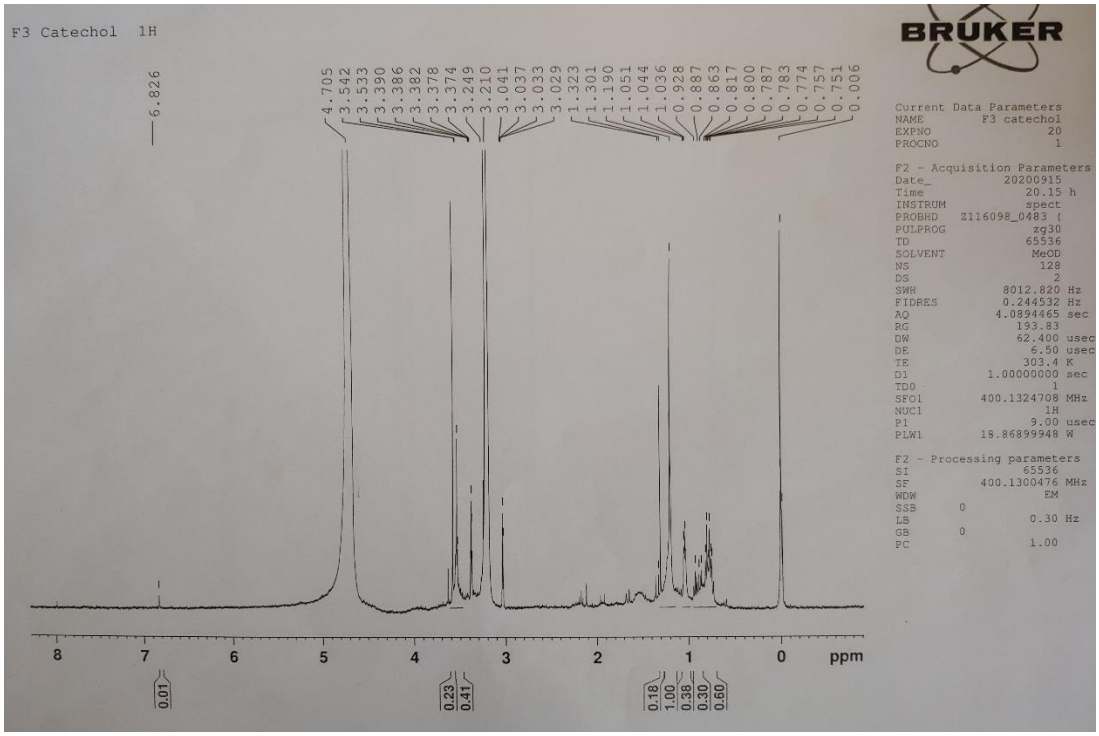
- **F1 : Echantillon PCF1**



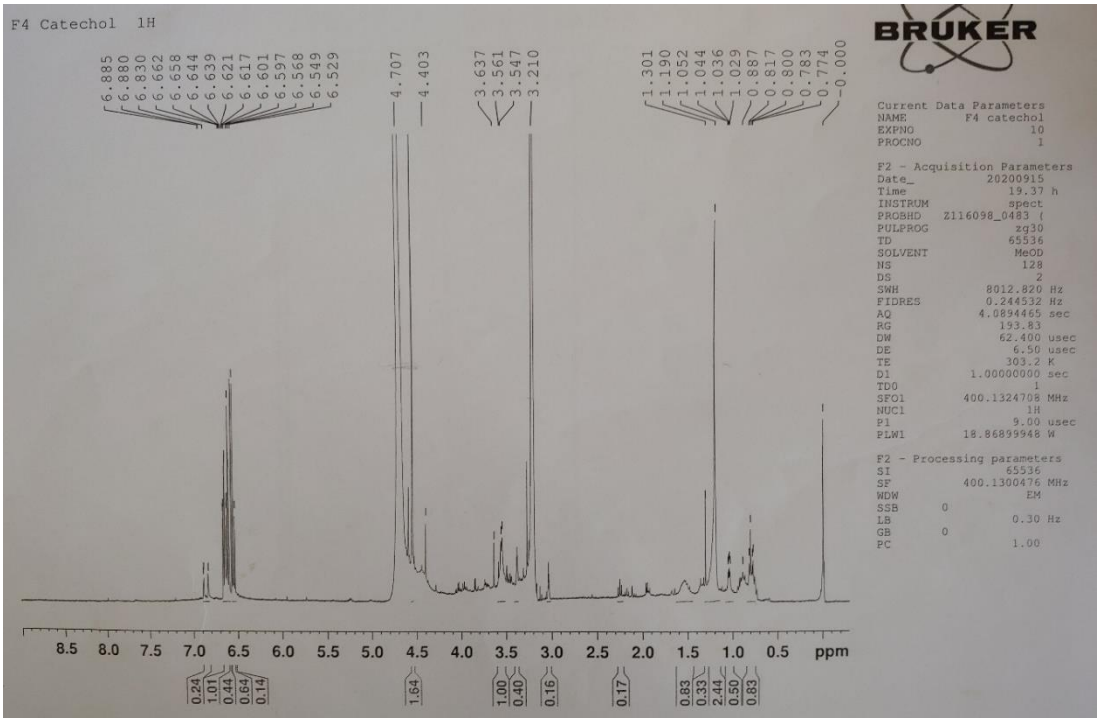
- **F2 : Echantillon PCF2**



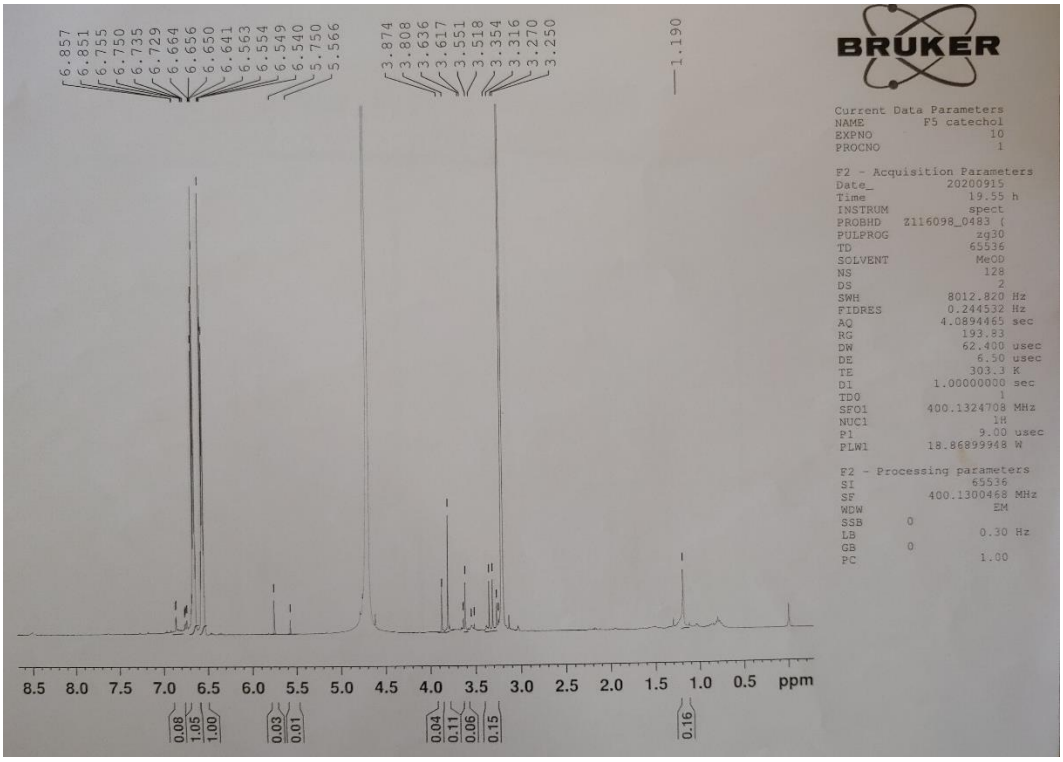
- **F3 : Echantillon PCF3**



- **F4 : Echantillon PCF4**



- **F5 : Echantillon PCF5**

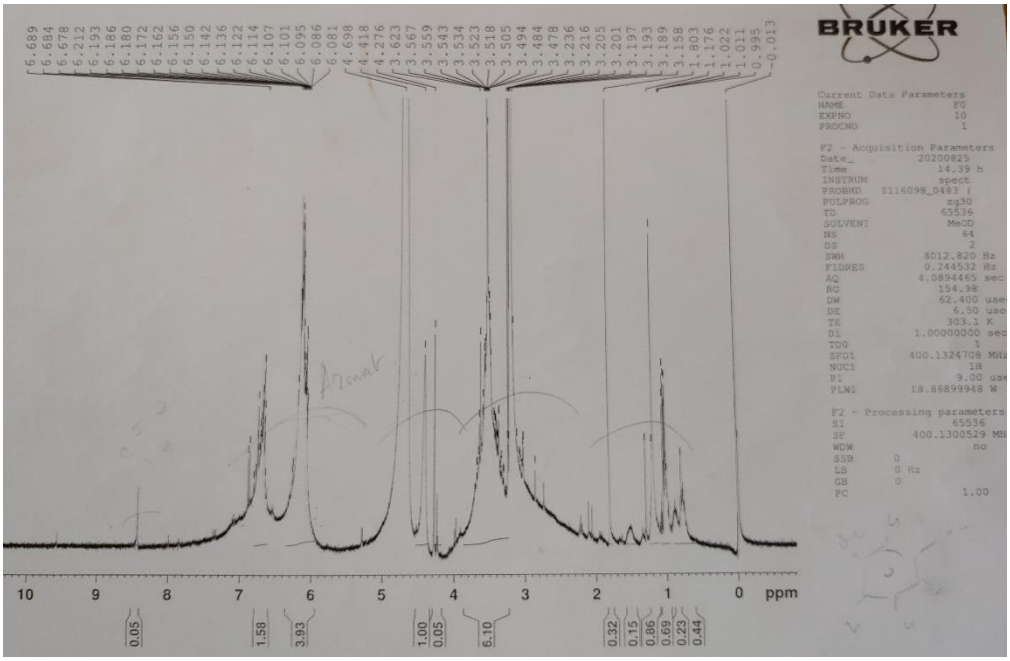


2.1.1. Interprétation des Spectres

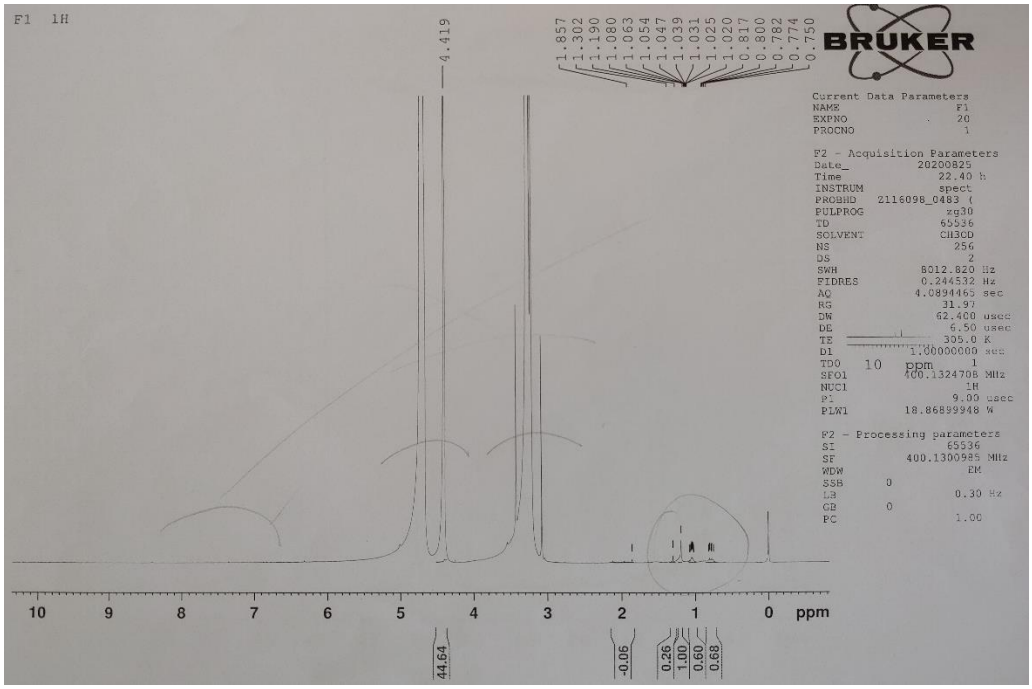
Si l'on compare le spectre F0 avec les spectres F1-F3, on remarque la disparition de certaines piques. On sait que les piques situés entre 0 et 2.5ppm sont des aldéhydes, et ceux entre 6 et 7ppm sont des aromatiques. Des aromatiques figurent sur F0 mais pas sur F1, F2 ou F3. Elle refigurent sur F4 et F5. On peut expliquer ceci par la compétitivité entre mécanismes chimiques. Le formaldéhyde est connue pour sa tendance à s'auto-condenser, donc nous n'avons pas un (1), mais au moins deux (2) réactions qui se sont déroulées en même temps dans ce mélange. L'un des produits est donc connu, le formaldéhyde s'autocondense et se polymérise en Paraformaldéhyde dans les spectres F1-F3. Tandis que F0, F4 et F5 montrent la présence d'aromatiques en quantités variables. Ces aromatiques sont les tanins que l'on recherche, et on peut ainsi confirmer le succès de cette synthèse. Si l'on calcule la surface des piques, on pourra identifier ces tanins par le nombre d'hydrogène présent dans la molécule.

2.2. Spectre du Résorcinol

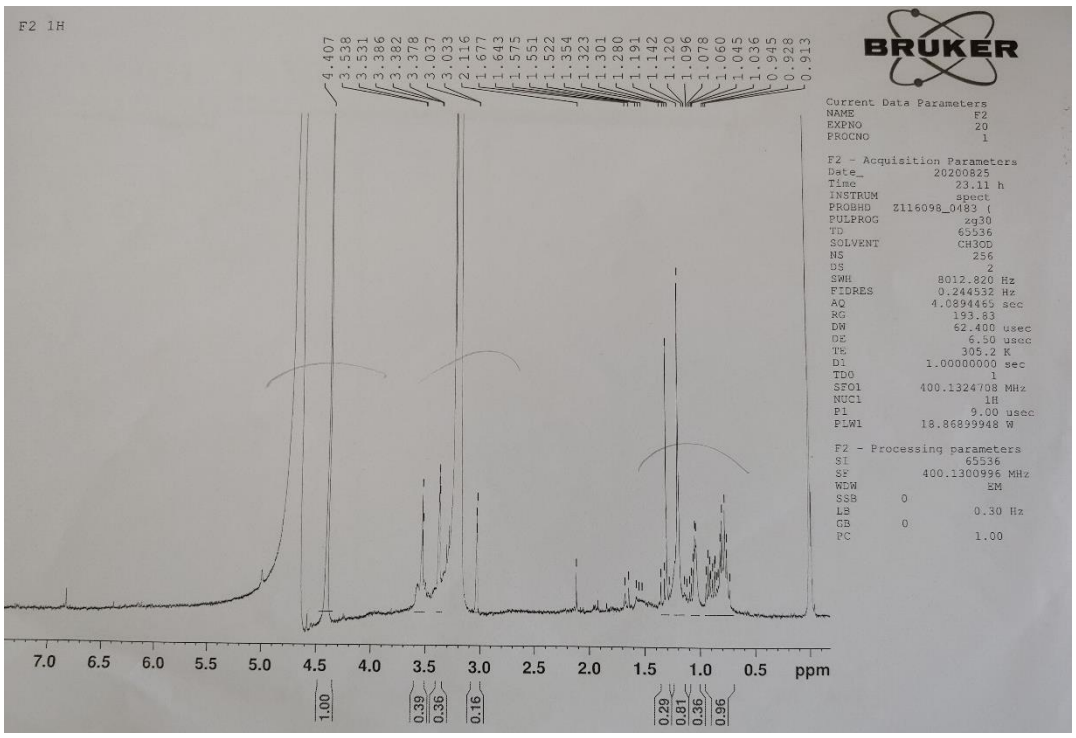
- **F0** : **Echantillon RF0**



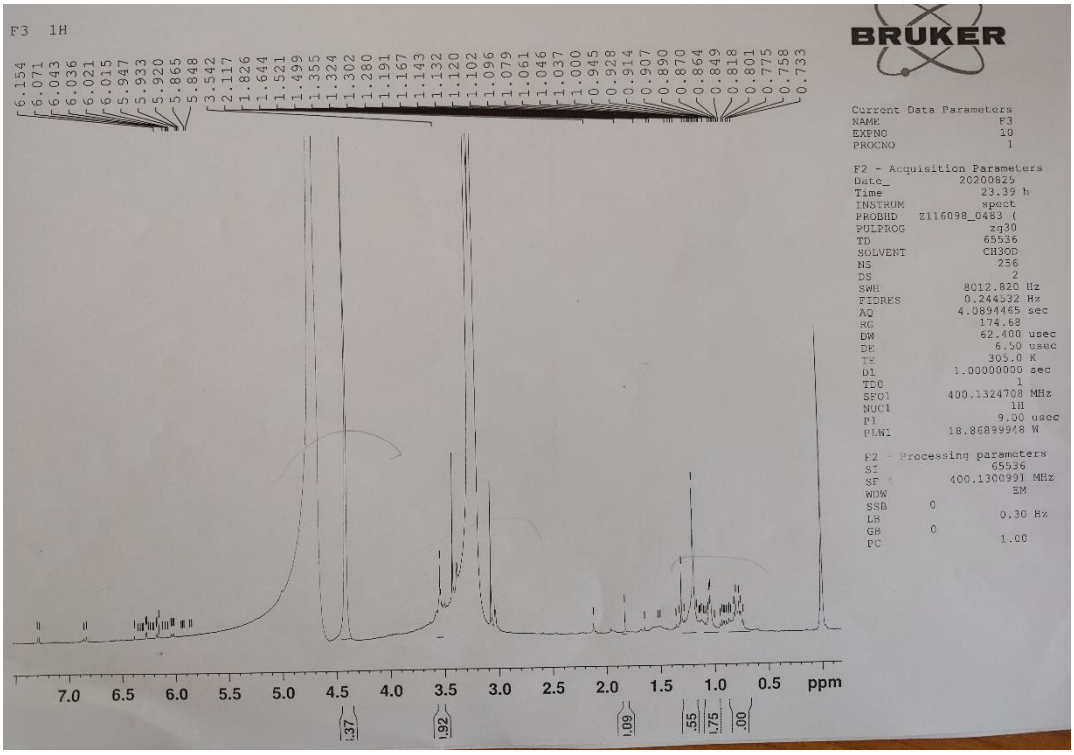
- **F1 : Echantillon RF1**



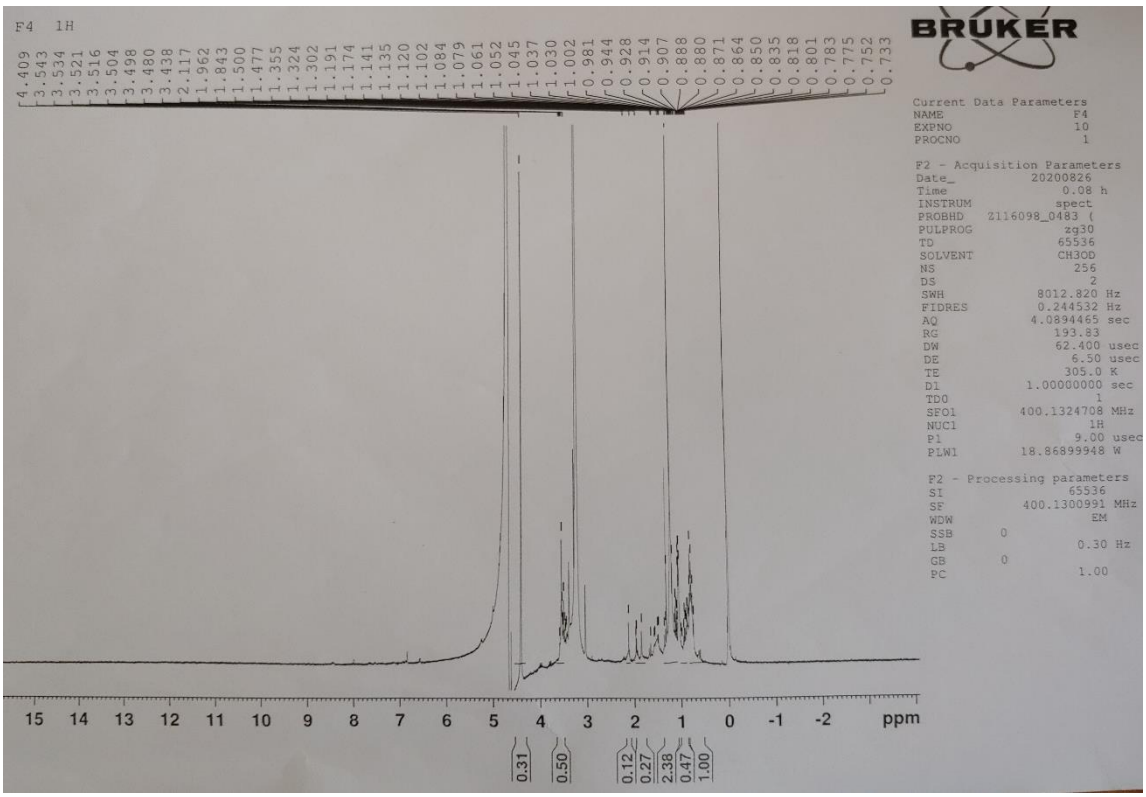
- **F2 : Echantillon RF2**



- **F3 : Echantillon RF3**



- **F4 : Echantillon RF4**



2.2.1. Interprétation des Spectres

On note que contrairement au spectre F0, les spectres F1, F2 et F3 ne présentent aucun signe d'aromatiques, et l'aldéhyde disparait complètement du spectre F1, mais réapparait graduellement dans les spectres F2-F4. Comme nous avons déjà mentionné, le formaldéhyde a une tendance pour l'autocondensation, donc son apparition dans les spectres F2-F4 est conforme aux attentes. Sa disparition par contre, ne l'est pas. Il n'y a pas de piques entre 6 et 7ppm non plus, donc il n'y a aucune présence aromatique. C'est-à-dire qu'une réaction autre que l'autocondensation du Formaldéhyde et la formation d'un tanin a eu lieu.

CONCLUSION

Par rapport aux donnés classiques, les résultats présents dans ce mémoire ont apporté, tout d'abord, une meilleure connaissance des caractéristiques des catalyseurs inorganiques supports sur un solide, et leur application dans le domaine de la synthèse organique. Ainsi, par le biais des synthèses réalisées par les nombreux chercheurs, et celles effectuées au laboratoire de l'UMBB, pour l'élaboration des tanins synthétique, nous estimons avoir fourni un apport concret sur l'application de cette nouvelle méthode de synthèse dans le domaine de la chimie organique en général, et dans le domaine de la synthèse des tanins en particulier.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des réactions de polycondensations de produits phénoliques avec du formaldéhyde. Cette première approche nous a mené à conclure que pratiquement toutes ces réactions doivent être effectuées en excès de formaldéhyde. Les modes opératoires ont été largement simplifiés et améliorés, ce qui a donné une possibilité d'éviter toute pollution due aux solvants, aux acides et aux bases fortes. L'emploi des supports solide, nous a permis également une économie de temps et d'argent, car au lieu de réaliser les réactions décrites précédemment en plusieurs étapes. On a pu les réaliser en une seule et unique étape, en employant uniquement les produits de base et le catalyseur supporté sur un solide.

Nonobstant les résultats obtenus, le travail reste en définitive inachevé, car l'identification des produits n'a pas été complète et ce en raison des difficultés rencontrées tout au long de l'élaboration de ce mémoire, notamment le manque de temps du a la crise sanitaire. En définitive, il apparait clairement que l'utilisation de ces deux méthodes dans l'élaboration des tanins synthétiques ouvre de nouvelles perspectives en synthèse organique, et ouvres de nouvelles portes vers un tannage plus propre.

Liste des références

1. *Green Chemistry*. 2006-06-28, United States Environmental Protection Agency.
2. Martel, A.E., et al., *GREEN CHEMISTRY AND ENGINEERING: Drivers, Metrics, and Reduction to Practice.* Annual Review of Environment and Resources, 2003. **28**: p. 401-428.
3. Clark, J.H., R. Luque, and A.S. Matharu, *Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery.* Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2012. **3**: p. 183–207.
4. Cernansky, R., *Chemistry: Green refill.* Nature, 2015. **519**: p. 379-380.
5. Poliakoff, M. and P. Licence, *Sustainable technology: Green chemistry.* Nature, 2007. **450**: p. 810–812.
6. Sanderson, K., *Chemistry: It's not easy being green.* Nature, 2011. **469**: p. 18–20.
7. Clark, J.H., *Green chemistry: Challenges and opportunities.* Green Chemistry, 1999. **1**: p. 1-8.
8. Woodhouse, E.J. and S. Breyman, *Green chemistry as social movement?* Science, Technology, & Human Values, 2005. **30**: p. 199-222.
9. Linthorst, J.A., *An overview: Origins and development of green chemistry.* Foundations of Chemistry, 2009. **12**: p. 55–68.
10. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*. 1998, Oxford, England; New York: Oxford University Press.
11. Kurti, L. and B. Czako, *Strategic Application of Named Reactions in Organic Synthesis.* Academic Press, 2005.
12. Morrison, R.T. and R.N. Boyd, *Organic Chemistry*. 4th ed. 1983, Boston: Allyn and Bacon.
13. March, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 3rd ed. 1985, New York: Wiley.
14. *Condensation Reaction*. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book) [cited 2017 7 December].
15. Imyanitov, N.S., *Is This Reaction a Substitution, Oxidation-Reduction, or Transfer?* J. Chem. Educ., 1993. **70**: p. 14–16.
16. Masel, R.I., *Chemical Kinetics and Catalysis*. 2001, New York: Wiley-Interscience.
17. *Catalyst*. IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2009 [cited 2019.
18. Schuffenecker, L., et al., *Thermodynamique et cinétique chimiques.* Éd. Tec & doc, coll. « info chimie », 1991: p. 351.
19. Clatin, N., *Catalyse*, in *Cinetique Chimique*. 2007. p. 1-12.
20. Scascchi, G., *Cinétique et catalyse*. 2011: Lavoisitier.
21. Laidler, K.J. and J.H. Meiser, *Physical Chemistry*. 1982: Benjamin Cummings.
22. Astruc, D., *Chimie Organométallique.* EDP Sciences, Grenoble, 2000.
23. Spessard, G.O. and G.L. Miessler, *Organometallic Chemistry*. 1997, Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
24. Haibach, M.C., et al., *Alkane Metathesis by Tandem Alkane-Dehydrogenation–Olefin-Metathesis Catalysis and Related Chemistry.* Accounts of Chemical Research, 2012. **45**(6): p. 947–958. .
25. E., B.G., *The Scattering of Neutrons by Atoms.* Clarendon Press, 1975.
26. Shafiq, I., et al., *Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A technical review.* Catalysis Reviews, 2020. **0**(0): p. 1–86.

27. Seneci, P., *Solid-Phase Synthesis and Combinatorial Technologies*. 2000: John Wiley & Sons, Inc.
28. Ma, Z., et al., *Heterogeneous Catalysis by Metals*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons.
29. Rothenberg, G., *Catalysis : concepts and green applications*. 2008, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
30. Minot, C., *La Catalyse*, in *236e Conférence de l'Université de Tous les Savoirs*. 2000: Paris.
31. Nelson, D.L. and M.M. Cox, *Lehninger, Principles of Biochemistry*. 3rd ed. 2000, New York.: Worth Publishing.
32. Forns, P. and G.B. Fields, *Solid-Phase Synthesis: A Practical Guide*. 2000, New York, Basel: Marcel Dekker Inc.
33. Fields, G. and C. Fields, Journal of American Chemistry Society, 1991. **113**: p. 4202-4207.
34. Sarin, V., S. Kent, and R.B. Merrifield, Journal of American Chemistry Society, 1980. **102**: p. 5463-5470.
35. Andresson, L. and M. Lindqvist, *Peptides*, in *Proceedings the Twenty-Second European Peptide Symposium*, C. Schneider and A. Eberle, Editors. 1992, ESCOM: Leiden, The Netherlands. p. 265-266.
36. Wilson, S.J. and J.D.C. McConnell, J. Sol. State Chem., 1980. **34**: p. 315-22.
37. Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*. 1984, Oxford: Clarendon Press.
38. Halpern, D.F., *Sodium Fluoride*, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2001, John Wiley & Sons,.
39. Swanson, B.G., *TANNINS AND POLYPHENOLS*, in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2003, Academic Press. p. 5729-5733.
40. Bate-Smith and Swain, *Flavonoid compounds*, in *Florkin M.; Mason H. S (eds.). Comparative biochemistry*. 1962, Academic Press: New York. p. 75–809.
41. Berlioz, L., *Travail des peaux d'ovins et de caprins en mégisserie française et principaux facteur influençant la qualité des cuirs.* 2005: p. 27-28, 30.
42. Hagerman, A.E., *The Tannin Handbook*. 1998.
43. Porter, L.J., *Condensed tannins*, in *Natural Products of Woody Plants*, J.W. Rowe, Editor. 1989, Springer-Verlag: Berlin. p. 651–690.
44. Grasser, G., *Synthetic tannins their synthesis, industrial production and application*. 1922, London: Crosby Lockwood and Son.
45. Pizzi, A. and A. Stephanou, *A 13C NMR study of polyflavonoid tannin adhesive intermediates. I. Noncolloidal performance determining rearrangements.* Journal of Applied Polymer Science, 1994. **51**(13): p. 2109-2124.
46. Pizzi, A., *Natural phenolic adhesives I: Tannin.*, in *Handbook of Adhesive Technology*. 2003, M. Dekker,: New York. p. 573-587.
47. Pizzi, A. and D.G. Roux, *Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold-setting adhesives.* Journal of Applied Polymer Science, 1978. **22**(9): p. 2717-2718.
48. Roux, D.G., et al., *Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tanins as basis for their extended industrial application.* Applied Polymer Symposium, 1975. **28**: p. 335-353.
49. Osman, Z. and A. Pizzi, *Comparison of gelling reaction effectiveness of procyanidin tanins for wood adhesives.* Holz Als Roh- Und Werkstoff, 2002. **60**(5).
50. Pizzi, A., *Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives.* Orange, South Africa, University of the Orange Free State., 1977.

51. Ballerini, A., A. Despres, and A. Pizzi, *Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels.* Holz Als Roh- Und Werkstoff, 2005. **63**(6): p. 477-478.
52. Sauget, A., X. Zhou, and A. Pizzi, *MALDI-ToF analysis of tannin-resorcinol resins by alternative aldehydes.* Journal of Renewable Materials, 2014. **2**(3): p. 186-200.
53. Pizzi, A., *Tannin-formaldehyde exterior wood adhesives through flavonoid B-ring cross linking*. Journal of Applied Polymer Science,, 1978. **22**: p. 2397-2399.
54. Rossouw, D., A. Pizzi, and G. McGillivray, *The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tanins with aldehydes.* Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1980. **18**: p. 3323-3343.
55. Rossouw, D.d.T., *Reaction kinetics of phenols and tannin with aldehydes*. 1979, Pretoria: University of South Africa.
56. Sebille, J., *Premiere Vision Leather*, in *Le Salon International Expert du Cuir et de La Fourrure*. 2017.
57. Sivaram, N.M. and D. Barik, *Toxic Waste From Leather Industries*, in *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation*. 2019, Woodhead Publishing. p. 55-67.
58. Fei, Y. and C. Liu, *Detoxification and Resource Recovery of Chromium-Containing Wastes*, in *Environmental Materials and Waste, Resource Recovery and Pollution Prevention*. 2016, Academic Press. p. 265-284.
59. Thanikaivelan, P., et al., *Recent trends in leather making: processes, problems, and pathways.* CriticalReviews in Environmental Science and Technology, 2005. **35**(1): p. 37-79.
60. Doble, M. and A. Kumar, *Tannery Effluent*, in *Biotreatment of Industrial Effluents*. 2005, Butterworth Heinemann. p. 133-143.
61. Pinto, C.A., et al., *Hazardous wastes disposal: stabilization/solidification of tannery residue in the presenceof chromium.* Advanced Powder Technology, 2005. **4**: p. 498-499, 697-703.
62. Benoliel, S., *Que sais-je ? : Le laser en dermatologie et esthétique.* Pressses Universitaires de France, 1998.
63. Bailey, A.J. and R.G. Paul, *Collagen: a not so simple protein.* . Soc. Leather Technol. Chem., 1998. **82**: p. 104-110.
64. Wilson, J.A., *The Chemistry of Leather Manufacture*, I. The Chemical Catalog Company, Editor. 1923: New York.
65. Covington, A., *Modern Tanning Chemistry.* Chemical Society Review, 1997. **26**: p. 111-126.
66. Harlan, J.W. and S.H. Feairheller, *Chemistry of the Crosslinking of Collagen during Tanning*. Advances in Experimental Medicine and Biology. Vol. 86A. 1977.
67. Gustavson, K.H., *The Chemistry of Tanning Processes*. 1st ed. 1956, New York: Academic Press Inc.
68. Heidemann, E., *Leather*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005.
69. Lewis, H.W. and C.J. Moody, *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice*. 1989: WileyBlackwell.
70. Silverstein, R.M., G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 1991: Wiley.