

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie
Option : Chimie Appliquée

THEME :

**Quelques Modifications Chimiques De La
Colophane Synthèse Et Caractérisation**

Etudiant(e) : **«Hennouni Asma»**

Etudiant(e) : **«Hammou Somia»**

Soutenu Devant Le Jury :

Mr Belhalfaoui Fayçal	MCA	Président
Mr Harrats Charef	MCA	Examineur
Mr Harrane Amine	Professeur	Encadreur

Année Universitaire : 2018-2019



Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier le bon Dieu de nous avoir donné le pouvoir, le courage et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement **Mr Amine Harrane** qui nous a permis de bénéficier de son encadrement, les conseils qu'il nous a prodigués, la confiance qu'il nous a témoigné durant l'élaboration de ce mémoire.

Nous tenons à remercier les membres de jury pour le temps qu'ils ont accepté de juger ce mémoire.

Nous tenons à remercier Mr A. *Belouatek directeur* du laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) à La Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI),

Qui nous a permis de faire les essais d'infrarouge à notre recherche et sans les quels rien n'aurait été possible.

Remercier Mr Benachour de nous avoir fait faire les analyses RMN.

Nous remercions toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Appliquée Surtout **Mr Hmida et Mme Touatia**, pour leurs disponibilités, leurs patientes et leurs soutiens.

Nous remercions tous les enseignants de l'Université Abdelhamid Ben Badis qui ont participé au cursus de notre formation.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont aidé à compléter ce modeste travail.



Dédicaces

A mes très chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes chères sœurs Wafaa et Lamiaa pour ces encouragements, ses conseils et son soutien moral. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

A mon cher frère Mohamed Diyaa Eddine

A mes amies Imen, Noria qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études. Pour leur présence à tous les instants, pour le soutien qu'ils m'ont apporté, avec toute mon affection et ma reconnaissance.

A ma chère amie Somia

A mes chères tantes Lynda, Karima, Radia

A tous ceux qui me sont chers

A docteur AmmourBelarbi

A toute personne dans le service d'hémodialyse de Mostaganem

A tous mes professeurs de chimie

A toute ma promotion 2018-2019

Asma



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien

A ma chère mère

A mon cœur et l'invite à être l'une des femmes du paradis

Mon seul et unique frère Mohamed

Ma sœur Rima et à son mari et à leur fils unique Ismail

Mes oncles

Ma tante Yasmine

Mes cousins et cousines

Mes grands parents

Toute ma famille et tous mes amis

Toi Asma

***A mes amis(es) qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments
durant mes études, pour leur présence à tous les instants, pour le soutien
qu'ils m'ont apporté***

A tous ceux qui me sont chers tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Somia

Résumé

Ce travail représente quelques modifications chimiques de la colophane composée essentiellement de l'acide abiétique et ses isomères par des réactions de saponification et d'estérification pour obtenir le résinât de sodium, abiétate de méthyle, abiétate de Glycérol, abiétate de l'amidon et abiétate de PEG-4).

La détermination structurale et les caractérisations physico-chimiques des produits synthétisés ont été réalisées en utilisant plusieurs techniques d'analyse telles que les méthodes spectroscopiques (IR et UV-Vis), le facteur de rétention(Rf), l'indice l'acide, l'indice de saponification, taux d'humidités, pHet solubilité...etc.

Une étude comparative des données spectroscopiques et des caractéristiques physico-chimiques de la colophane et des produits des réactions avec celles décrites dans la littérature confirme les résultats obtenus.

Mots clés : colophane, acide abiétique, résinât de sodium, abiétate de méthyle, abiétate de Glycérol, abiétate de l'amidon, abiétate de PEG-4.

Abstract

This work was devoted to some chemical modifications of Rosin (colophon). Rosin is essentially composed by abietic acid and its isomers. Saponification and Esterification reactions were used to produce, sodium resinate, methyl abietate, Glycerol abietate, starch abietate and PEG-4 abietate.

The structural determination and the physicochemical characterizations of the synthesized products were realized using several techniques including spectral methods (IR and UV-Vis), the retention factor (TLC), acid index, the saponification number, moisture content, Ph and solubility...etc.

A comparative study of the spectroscopic data and the physicochemical characteristics of rosin and the reaction products with those described in the literature confirm the obtained results.

Key words: rosin, abietic acid, sodium resinate, methyl abietate, Glycerol abietate, starch abietate, PEG-4 abietate.

ملخص

تم تكريس هذا العمل للتعديل الكيميائي عن طريق تخليق مشتقات حمض الأبيتيك بتفاعلات التصبن، الاسترة (ريسينات الصوديوم ، أبيتات المثل، أبيتات الجلوسرين، أبيتات النشا، أبيتات بولي ايتيلين جلاي كول -4).
تم تحقيق التصميم الهيكلي والتوصيفات الفيزيائية والكيميائية للمنتجات المصنعة باستخدام العديد من التقنيات بما في ذلك التحليل الطيفي وعامل الاستبقاء (TLC) والعديد من التحليلات المتعلقة بمؤشر الحمض، وعددا لتصبن، محتوى الرطوبة، درجة الحموضة، الذوبان. تؤكد دراسة مقارنة للبيانات الطيفية والخصائص الفيزيائية والكيميائية للروزين ومنتجات التفاعل مع تلك النتائج الموصوفة التي تم الحصول عليها في الأدبيات.

الكلمات المفتاحية:

الصنوبري، حمض الأبيتيك، ريسينات الصوديوم أبيتات المثل، أبيتات الجلوسرين، أبيتات النشا، أبيتات بولي ايتيلين جلاي كول -4.

Liste des abréviations

ABA : acide abiétique

DHA : acide dihydroabiétique

ISO : acide iso pimarique

LVO : acide levopimarique

NEO : acide néoabiétique

PAL : acide palustrique

PIM : acide pimarique

SAN : acide Sandaracopimarique

7OXO : 7-oxo-déshydroabiétique

MeOH : Méthanol.

H₂O : Eau distillée.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

KOH : Hydroxyde de potassium

NaCl : Chlorure de sodium.

H₂SO₄ : Acide sulfurique

PP(C₂H₄OH)₂ : La phénolphtaléine

FT-IR : spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

KBr : Bromure de potassium.

R_f : Facteur de rétention (rapport frontal).

h : distance de migration de l'origine au centre de la tâche.

H : distance de développement de l'origine au front du solvant.

CCM : Chromatographie sur couche mince

IR : Infrarouge.

UV : ultra-violet

A : absorbance.

σ: déplacement chimique.

λ : longueur d'onde.

Rdt : Rendement

H% : Taux d'humidité.

IA : Indice d'acide

Is : Indice de saponification.

IE : Indice d'ester.

pH : Potentiel d'Hydrogène.

PE : Prise d'essai.

h : heure.

Min : minute.

°C : degrés Celsius.

% : Pourcentage.

N : Normalité.

C : Concentration molaire.

M : molarité.

m : masse.

V : Volume.

g:gramme .

mol : mole

ml : millilitre.

nm : nanomètre.

µm: micromètre.

ppm : partie

parmillions

Listes des figures

Figure I.1 : Résine balsamique Colophane en morceaux	05
Figure I.2. Structure d'acide abiétique	06
Figure I.3 : Principales molécules présentes dans les térébenthines et la colophane fraîches	09
Figure I.4: Les acides résiniques de colophane	10
Figure I.5 : Oléorésine de Pinus caribe et structure moléculaire de l'acide abiétique ; le composant principal de la colophane	14
Figure II.1: Disposition des ions RCOO ⁻ à la surface de l'eau	21
Figure III.1 : La colophane dans l'éthanol neutraliser	31
Figure III.2 : Titrage de colophane par NaOH.	31
Figure III.3: Saponification de colophane par NaOH alcoolique	32
Figure III.4 : Le titrage de l'excès de NaOH par une solution de HCl	32
Figure III.5 : Essai à blanc.	32
Figure III.6 : Cuve avec une plaque de CCM à l'intérieur.	34
Figure III.7 : Révélation avec le KMnO ₄ .	34
Figure III.8 : Appareil de Spectrophotomètre IR	35
Figure III.9 : Dispositif de chauffage au bain marie.	36
Figure III.10 : Dispositif de relargage	37
Figure III.11 : Dispositif de filtration du savon	37
Figure III.12 : Séchage de savon	38
Figure III.13 : Dissolution du savon dans l'éthanol neutralisé.	38
Figure III.14 : Titrage du savon par un H ₂ SO ₄	39
Figure III.15 : Appareil de spectrophotométrie UV-visible.	40
Figure III.16 : Dispositif de chauffage à reflux.	42
Figure III.17 : Filtration de l'ester de colophane.	42
Figure III.18 : Dispositif de Dean Starck	43
Figure III.19 : Evaporés avec l'évaporateur rotatif.	43
Figure IV. 1 : Feuille de chromatographie en couche mince illustrant les principaux composants de la colophane.	47
Figure IV.2 : Spectre Infrarouge de la colophane pure.	48
Figure IV.3: Produit obtenu.	49
Figure IV.4 : Spectre IR de résinât de potassium.	51

Figure IV.5 : Spectre IR de résinât de sodium.	52
Figure IV.6 : Ester obtenue d'abiétate de méthyle.	54
Figure IV.7 : Ester obtenue d'abiétate de glycérol.	55
Figure IV.8 : Ester obtenue d'abiétate de l'amidon	56
Figure IV.9 : Ester obtenue d'abiétate de PEG-4	57
Figure IV.10 : Solubilité de Colophane, Abiétate de méthyle, Abiétate de Glycérol, Abiétate de l'amidon, abiétate de PEG-4 dans l'hexane.	58
Figure IV.11 : Spectre IR d'abiétate de méthyle.	59
Figure IV.12 : Spectre IR d'abiétate de glycérol.	60
Figure IV.13 : Spectre IR d'abiétate de l'amidon.	61
Figure IV.14 : Spectre IR d'abiétate de PEG-4.	62
Figure IV.15 : Spectre RMN ¹ H de colophane.	63
Figure IV.16 : Spectre RMN ¹ H de l'abiétate de PEG-4.	64
Figure IV.17 : Spectre R MN ¹³ Cde colophane.	66
Figure IV.18 : Spectre R MN ¹³ Cde l'abiétate de PEG-4.	66

Liste des schémas

Schéma II.1: Réaction de saponification de colophane	19
Schéma II.2 : Structures de l'acide pimarique et de l'acide Sandaracopimarique	25
Schéma II.3 : Structures de l'acide levopimarique, palustrique et abiétique est un autre isomère de l'acide levopimarique	26
Schéma II.4 : Dimérisation de l'acide abiétique	26
Schéma II.5 : Disproportionnements et hydrogénation de l'acide abiétique	27
Schéma III.1: Réaction de saponification de colophane	36
Schéma IV.1 : Réaction d'estérification de l'acide abiétique et le méthyle	53
Schéma IV.2 : Réaction d'estérification de l'acide abiétique et le glycérol	54
Schéma IV.3 : Réaction d'estérification de l'acide abiétique et l'amidon	55
Schéma IV.4 : Réaction d'estérification de l'acide abiétique et le PEG-4	56
Schéma IV.5 : Interprétation de RMN ¹ H de l'abiétate de PEG-4	65
Schéma IV.6 : Interprétation de RMN ¹³ C de l'abiétate de PEG-4	67

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Composition typique selon le pourcentage d'acides résiniques dans diverses sources de colophanes.	06
Tableau I.2: Certains des composants signalés comme étant présents dans les colophanes.	11
Tableau I.3: Propriétés chimiques de la colophane en bois.	11
Tableau I.4 : Propriétés thermiques de la colophane.	12
Tableau I.5: Propriété mécaniques de la colophane	12
Tableau I.6 : Les principaux produits contenant de la colophane	15
Tableau III.1 : Les quantités des réactifs utilisés dans la préparation des ester de colophane	41
Tableau IV.1: Tableau récapitulatif des analyses effectuées sur la colophane.	46
Tableau IV.2 : Les bandes caractéristiques de la colophane.	48
Tableau IV.3: Tableau récapitulatifs des analyses effectuées sur le savon de colophane.	50
Tableau IV.4 : Tests de solubilité dans différents solvants.	50
Tableau IV.5 : Les bandes caractéristiques de résinât de sodium et de résinât de potassium.	51
Tableau IV.6 : Les résultats d'analyse d'UV visible pour colophane et résinate de sodium.	52
Tableau IV.7 : Tests de solubilité dans l'hexane.	57
Tableau IV.8 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour l'abiétate de méthyle.	59
Tableau IV.9 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour l'abiétate de glycérol.	60
Tableau IV.10 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour L'abiétate de l'amidon.	61
Tableau IV.11 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour L'abiétate de PEG-4.	62

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01
Première partie : Etude bibliographique	
CHAPITRE I : Généralité sur la colophane	
I.1. Introduction	05
I.2. L'histoire de la production de la colophane	05
I.2.1. Méthode de production	07
I.3. La résine de conifères : térébenthines et colophane	08
I.3.1. Définition des espèces principales	08
I.3.2. Composition moléculaire	08
I.4. Chimie de la colophane	09
I.4.1. Composition chimique de la colophane	10
I.5. Les propriétés de la colophane	11
I.6. Caractérisation de la colophane	13
I.7. Utilisation de la colophane	15
Chapitre II : Modification chimique de colophane, étude bibliographique	
II.1. Introduction	18
II.2. Saponification de la colophane	18
II.2.1. Définition du savon	18
II.2.2. La réaction de saponification	18
II.2.3. Type de savon	19
II.2.4. Mécanisme de fabrication du savon	19
II.2.5. Propriétés reposant sur l'activité superficielle du savon	20
II.2.6. Utilisation de savon de colophane	21
II.3. Estérification de la colophane	22
II.3.1. Propriétés	22
II.3.2. Rendement de la réaction d'estérification	22

II.3.3. Les esters de la colophane	23
II.3.3.1 Les esters mono alcooliques de la colophane	23
II.3.3.2. Les ester polyalcool de la colophane	24
II.4. Autre dérivée de la colophane	25
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1. Introduction	29
III.2. Produits et matériel utilisés	29
III.3. Analyses effectuées sur la colophane pure	30
III.3.1. Analyse chimique	30
III.3.1.1. Indice d'acide	30
III.3.1.2. Indice de saponification	31
III .3.1.3. Indice d'ester	33
III .3.2. Analyses caractéristiques	33
III .3.2.1. CCM	33
III .3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	35
III.4. Saponification de colophane	35
III.4.1. Principe de la saponification	35
III.4.2. Préparation du savon	36
III.4.3. Analyses effectuées sur le savon	38
III.4.3.1. La teneur en alcali libre	38
III.4.3.2. Taux d'humidité	39
III.4.3.3. Détermination du PH	40
III.4.3.4. Solubilité	40
III.4.4. Analyse caractéristique	40
III.4.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	40
III.4.4.2. La spectrophotométrie UV-Visible	40
III.5. L'estérification	41
III.5.1. L'estérification par chauffage à reflux	41
III.5.2. L'estérification avec le Dean Starck	42
III.5.3. Analyse effectuée sur l'ester	43
III.5.3.1. Solubilité	43
III.5.3.2. Analyse caractéristique	43
III.5.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	43

III.5.3.2.2. Spectroscopie RMN ¹ H et RMN ¹³ C	44
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Résultats des analyses effectuées sur la colophane	46
IV. 1.1. Analyse chimique	46
IV.1.1.1. Indice d'acide	46
IV.1.1.2. Indice de saponification	46
IV .1.1.3. Indice d'ester	46
IV.1 .2. Analyse caractéristique	47
IV.1.2.1.CCM	47
IV .1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	48
IV.1 .3. Conclusion	49
IV.2. Résultats des analyses effectuées sur le savon	49
IV.2.1. Analyse chimique	50
IV.2.1.1. Teneur en alcali libre	50
IV.2.1.2. Humidité	50
IV.2.1.3. Ph	50
IV.2.1.4. Solubilité	50
IV.2.2. Analyse caractéristique	51
IV.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	52
IV.2.2. UV visible	52
IV.2.3. Conclusion	53
IV.3. Résultats des analyses effectuées sur l'ester	53
IV.3.1. Analyse chimique	57
IV.3.1.1. Test de Solubilité	57
IV.3.2. Analyses caractéristiques	58
IV.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	58
IV .3.2.2. Spectroscopie RMN ¹ H et RMN ¹³ C	63
IV.3.3. Conclusion	68
Conclusion Générale	70
Références bibliographiques	73
Annexes	79



Introducción générale



Introduction générale

La colophane est une matière résineuse, sèche, vitreuse qui est le résidu de la distillation de la térébenthine [1]. Il existe plusieurs types de colophane, en fonction de la partie de l'arbre d'où il provient. La résine de gemme est extraite de pins vivants, la résine de tall oil est un sous-produit de la pâte à papier et la résine de bois est extraite de souches [2, 3]. La colophane a diverse utilisation dans l'industrie, notamment les peintures, les vernis, les adhésifs, les cosmétiques...etc [4,5].

La colophane est extraite de pin dans de nombreuses régions géographiques, notamment en Chine, en France, en Amérique, en Indonésie, en Russie, en Scandinavie et au Portugal [2]. Leur composition dépend de leur emplacement géographique et du type de colophane. Elle consiste principalement (90%) d'acides abiétiques et leurs isomères et de (10%) de composés neutres [6].

La colophane est insoluble dans l'eau, tandis que certains de leur composant est soluble dans l'eau à de valeur de pH plus élevée. Elle est soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, l'acide acétique glacial, les huiles, les hydroxydes alcalins et dans la térébenthine (la partie liquide et volatile de la résine du pin) [7].

Dans l'industrie, la colophane est souvent modifiée pour être utilisée dans des produits de consommation afin d'améliorer certaines propriétés souhaitées, telles que la couleur, la solubilité...etc [8].

Il y a plusieurs modifications chimiques effectuées sur la colophane, parmi ces modifications, l'estérification, la saponification, l'hydrogénation, la dimérisation, l'oxydation...etc. La colophane peut également être modifiée par estérification de l'acide carboxylique pour former différents esters de colophane en fonction des exigences de couleur, d'odeur et de viscosité. Le groupe carboxyle de la colophane peut facilement être mis à réagir avec des alcalis ou des oxydes métalliques pour former des savons [9].

L'objectif principal dans ce travail est la modification chimique par la synthèse des dérivés de colophane par les réactions de saponification et d'estérification.

Dans le cadre de cette étude, ce mémoire est composé de deux parties. La première partie propose une mise au point bibliographique. Elle est divisée en deux chapitres. Le premier

Le premier chapitre concerne une description générale de la colophane. Le second chapitre traite les modifications chimiques de colophane. Dans la seconde partie (pratique), nous avons décrit en détail les protocoles opératoires de la modification chimique de la colophane pour obtenir les savons et les esters à base de la colophane. Cette partie décrit aussi les analyses effectuées telles que les indices et les analyses de caractérisation. Les résultats obtenus sont ensuite amplement discutés. Le manuscrit est achevé par une conclusion générale.



Première partie : Etude bibliographique





Chapitre I : généralité sur la colophane



I.1. Introduction

La colophane est une matière résineuse sèche, solide, vitreuse, (**figure I.1**) obtenue à partir de pins et des types similaires de plantes appartenant à la famille des conifères, produites en chauffant des résines liquides pour vaporiser le terpène liquide volatil (grand groupe de composés d'hydrocarbures organique sin saturés).

La résine de pin brut isolée en tapotant l'arbre contient environ 70% de colophane, 15% d'essence de térébenthine et 15% de débris et d'eau. Les terpènes non volatils dans les conifères son principalement des acides diterpènes. Dans les pins, ce sont les diterpènes qui constituent ce qu'on appelle commercialement la colophane ou plus précisément la colophane acide car ils contiennent dans leur structure le groupement fonctionnel d'acide carboxylique. Cette fonction organique a été utilisée dans de nombreux usages en termes de modification chimique de la colophane et permet d'avoir de nouvelle application des produits résultants [1].



Figure I.1 : Résine balsamique Colophane en morceaux [1].

I.2. L'histoire de la production de la colophane

L'histoire de la production et des utilisations de la colophane peut être tracé aux temps les plus anciens ; il a été produit dans La France depuis plusieurs siècles et on dit qu'Auguste Richard a octroyé des subventions pour la réalisation de marchés de colophane. Qu'une des raisons pour établir une colonie anglaise à Virginie, aux États-Unis, devait obtenir une source de poix de pin qui les rendraient indépendants des fournisseurs Néerlandais et Suédois [10].

La colophane est obtenue par distillation des produits d'exsudation de nombreuses espèces de Pinus ; la variété américaine est obtenue de Pinus palustris alors que Pinus maritime est la source de la France.

Le genre *Pinus* est largement répandu dans le monde entier, mais les principaux producteurs de colophane sont les États-Unis d'Amérique, la Chine, La France et le Portugal.

La colophane se compose principalement de la fraction riche en acide résinique provenant du tall oil, du bois et de la gomme (voir le tableau suivant **I.1** pour connaître la composition habituelle des acides résiniques dans ces trois sources). Les acides résiniques les plus courants sont de la classe squelettique de l'abiétine dont l'acide abiétique (voir la **Figure I.2** ci-dessous) [11].

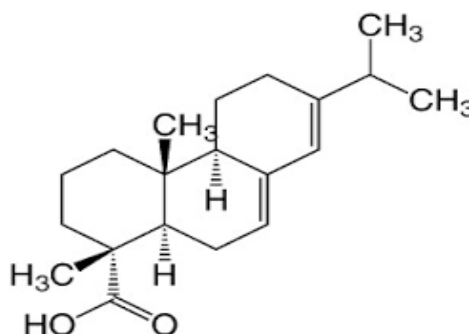


Figure I.2 : structure d'acide abiétique.

Tableau I.1 : Composition typique selon le pourcentage d'acides résiniques dans diverses sources de colophanes [12].

Eléments	Talloil ³	Gomme ³	Bois ³
Acide abiétique ¹ [Structure A]	38	24	51
Acide palustrique ¹	8	21	8
Acide néoabiétique ¹	3	19	5
Acide déhydroabiétique ¹	18	5	8
Acide isopimarique ²	11	17	16
Acide pimarique ²	4	5	7

1. Classe d'abiétine.
2. Classe de pimarane et d'isopimarane.
3. Pourcentage de fraction acide.

I.2.1 Méthodes de productions

La production mondiale totale de colophane dépasse celle de toute autre résine. C'est la résine la moins chère et économiquement, il n'y a pas de concurrence.

Les colophanes peuvent être obtenues par trois procédés :

I.2.1.1 *Gomme de colophane*

Le premier est traditionnel, consiste à pratiquer le gemmage, c'est-à-dire le Pinus sur inciser, dégage une oléorésine qui est recueillie dans des tasses ouvertes. L'oléorésine fraîche est une substance visqueuse claire de solution de colophane dans l'essence de térébenthine mais devient rapidement opaque et très visqueux, en raison de l'évaporation de l'essence de térébenthine facilement volatile et cristallisation de la colophane. Sa composition est généralement 68%, colophane, 20%, essence de térébenthine et 12%, l'eau [13,14].

L'oléorésine peut être contaminée par de l'écorce de l'arbre, les feuilles, la poussière, les insectes... etc. Et l'utilisation de la tasse a été suggérée pour prévenir une contamination telle qu'ainsi que pour réduire l'évaporation de l'essence de térébenthine [15,16].

I.2.1.2 *Lacolophane de bois*

Le deuxième procédé utilise les résidus de l'industrie du bois, en particulier les souches obtenues à l'occasion de l'abattage des arbres [17]. Celles-ci lavées et broyées, sont extraites par un solvant organique et les copeaux utilisés comme de combustible pour alimenter les distillateurs. La distillation du produit d'extraction brut fournit de la térébenthine de bois et la colophane de bois [18].

I.2.1.3 *La colophane de talloil*

Le dernier procédé récupère les constituants terpéniques contenus dans les bois de pin au moment de leur transformation en pâte à papier. La pulpe utilisée en papeterie est plus souvent obtenue par cuisson de bois. (Procédé kraft : cuisson au sulfate), les vapeurs de cuisson, condensées, fournissent l'essence de térébenthine de sulfate. Par ailleurs les eaux résiduelles conduisent l'huile de pins bruts (tall oil) qui fournira les acides gras et la colophane [19,20].

I.3. Les résines de conifères : térébenthines et colophane

I.3.1. Définition des espèces principales

◆ Résine

Le nom « résine » (naturelle ou synthétique) désigne en général des produits organiques de nature amorphe, solides ou semi fluides, insoluble dans l'eau, tandis que le mot « gemme » est attribué plus particulièrement à la résine d'origine végétale [21].

◆ Térébenthines

Les térébenthines sont des composées naturelles, représentant une dissolution d'un ou plusieurs principaux résineux dans une huile hydrocarbonnée, ayant pour composition $C_{20}H_{16}$, les végétaux qui les fournissent appartiennent à la famille des conifères et des térébinthacées. Quelques - unes découlent spontanément des arbres qui les contiennent, mais le plus grand nombre est obtenu par des incisions. Incolores pour plupart quand elles s'exsudent, elles prennent avec le temps une couleur jaunâtre plus ou moins foncée. Leur odeur est en général très forte et leur saveur acre [22].

◆ Colophane

Le nom vient de Colophon, une cité grecque antique de l'Asie. La colophane portait le nom gascon d'arcanson, qui vient du nom de la ville d'Arcachon ; elle portait aussi le nom de brai sec. La colophane est solide et cassante à température ambiante. Sa couleur va du jaune très clair au quasi noir en fonction essentiellement de la conduite de la distillation. Sa couleur est définie par une échelle de lettre allant de D pour le plus foncé à X pour le plus clair [23].

I.3.2. Composition moléculaire

Les résines de conifère sont composées en majorité de molécules mentionnées dans **la Figure I.5[24-26]** :

1. De type abiétine, comme les acides abiétique, palustrique et dihydroabiétique,
2. De type pimarane, comme les acides pimarique, Sandaracopimarique et isopimarique,
3. De type labdane. La térébenthine de Venise se distingue des autres par la présence de larixyl acétate et larixol.

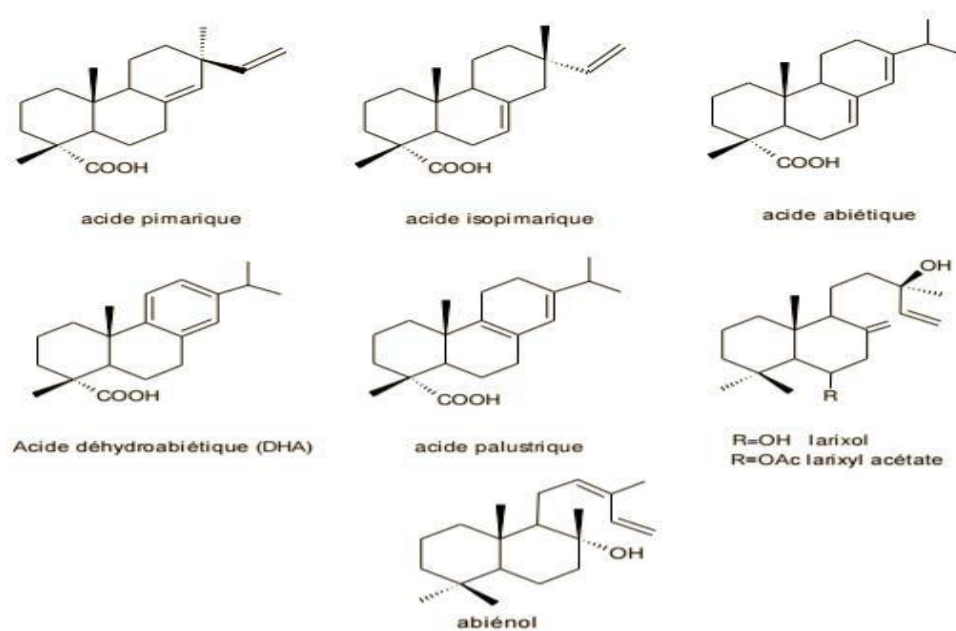


Figure I.3 : Principales molécules présentes dans les térébenthines et la colophane fraîches

I.4. Chimie de lacolophane

Une bibliographie complète de la littérature scientifique sur la colophane de 1808 à 1922 a été compilée par C. E. Soane [27], mais une grande partie du travail antérieur présente un intérêt historique. Fesser a également écrit une excellente critique de la chimie de la colophane jusqu'en 1936 [28].

La véritable nature des acides de colophane a été établie que récemment et même alors une méthode n'est pas disponible pour identifier quantitativement les différents acides présents dans la gomme ou le bois colophane. Environ 80% de la colophane consiste en acides insaturés, dont les plus importants sont des acides abiétiques et acides pimariques. Ils appartiennent à la famille terpène et leur la structure peut être divisée en unités d'isoprène. Certains chercheurs considèrent que le comportement différent de diverses colophanes est dû à la présence de différents isomères. Joey et Lawrence ont observé que les résines de tall oil et de bois contenaient plus d'acide abiétique et dehydroabiétique que les résines de gomme. Ils notent également que les colophanes d'Amérique contiennent deux fois moins d'acide pimarique que les colophanes de France [29].

I.4.1. Composition chimique de colophane

La colophane consiste principalement en acides résiniques 90% et les 10% restants sont constitués de composés neutres, principalement terpéniques, pouvant comprendre des alcools, des esters, des aldéhydes et des hydrocarbures [1, 7,30].

Les principaux des acides résiniques sont indiquent dans (la figure I.4) ci-dessus [31].

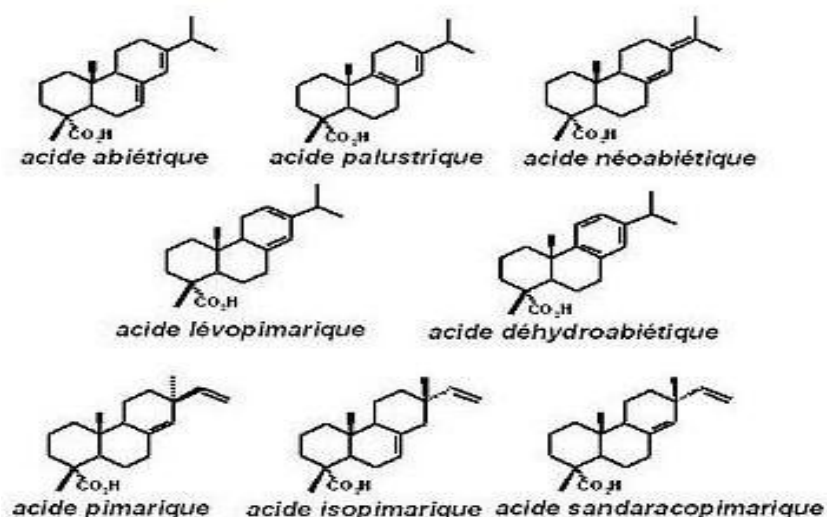


Figure I.4: les acides résiniques de la colophane

I.4.1.1. Composés acides

Parmi les composés acides, 90% sont des acides abiétiques et ses isomères qui sont des acides di terpènes mono carboxyliques, répondent à la formule brute $C_{20}H_{30}O_2$, [7]. Les acides abiétiques forment deux groupes ; acides abiétiques avec doubles liaisons conjuguées (40-60%) et acides pimarique avec doubles liaisons non conjuguées (9-27%) [3,32] (Voir **tableau I.2**). Les acides abiétiques contiennent un groupe isopropyle alors que les acides pimarique ont un groupe méthyle et vinyle. Leurs valeurs de PKa vont de 5,7 - 7,25 [1,33,34].

Tableau I.2 : Certains des composants signalés comme étant présents dans les colophanes [6, 35,36].

Acides de type abiétique	Acides de type pimarique	Composés neutres
Acide abiétique (ABA)	Δ (8,9) acide isopimarique	Isolongifolène
Acide dihydroabiétique (DHA)	Acide pimarique (PIM)	3-Carène
Acide dihydroabiétique	Acide Elliotinoic	Aromadendrene
Acide palustrique (PAL)	Acide Sandaracopimarique (SAN)	α -terpinéol
Acide néoabiétique (NEO)	Acide isopimarique (ISO)	Camphène
Acide levopimaric (LVO)	Acide dihydropimarique	Longifolène
Acide dihydropalustrique	Acide tétrahydropimarique	α -pinène
Acide tétrahydroabiétique		β -pinène
Acide 7-oxodihydroabiétique (7-OXO)		4-allylanisole

1.4.1.2. Composés neutres

Par rapport aux rapports sur la composition acide des colophanes, il y a moins de rapports sur la composition du composant neutre des colophanes. Zinkel et al. Citez l' α -terpinéol, le 4- allylanisole et le Longifolène comme principaux composants neutres [1]. Toutefois, la majorité des rapports sur les composants neutres des colophanes traitent des aldéhydes présents. Aux températures de soudure (supérieures à 200 ° C), les vapeurs produites lors de la décomposition des résines contiennent des aldéhydes, des alcools, des esters et des hydrocarbures. Certains des composés neutres trouvés présents dans les colophanes sont énumérés dans le **Tableau I.2.** [37].

I.5. Les propriétés de colophane

1.5.1. Propriétés physiques et chimiques

La colophane de bois est disponible sous deux formes commerciales : solide et liquide. Elle a une faible teneur en cendres et une large plage de réactivité chimique [38]. **Le tableau I.3** présente les propriétés chimiques de la colophane.

Tableau I.3: Propriétés chimiques de la colophane en bois [38].

Forme	Liquide ou solide fondu chaud
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Colophane typique (pin)
Point de ramollissement / Point d'ébullition	79° C (≥ 174 °F) / > 300 ° C (> 572 ° F)
Point de rupture	188° C (370° F)
Indice d'acide	163-170
Solubilité dans l'eau	130 mg / L

La colophane est une résine fragile qui peut être facilement écrasée à la main. Lorsque roulé entre les doigts, la température du corps est suffisante pour le rendre collant. Les diverses propriétés de la colophane sont détaillées dans **les tableaux I.4 et I.5** ci-dessous [39].

Tableau I.4 : propriétés thermiques de la colophane.

Point de fusion (Méthode Ball and Ring)	72-86° C.
Densité à 20 ° C	1-089
Poids moléculaire	302.45 g/mol
Chaleur latente de vaporisation	105 calories / g.
Pression de vapeur à 198 ° C à 273 ° C	3-6 mm Hg. 37-6 mm Hg

Tableau I.5 : Propriétés mécaniques de la colophane

Les caractéristiques	Colophane
Résistance à la traction (MPa)	0,077 \pm 0,006
Module de traction (GPa)	0,009 \pm 0,001
Contrainte maximale (MPa)	1,71 \pm 0,03

1.5.2. Solubilité

La colophane n'est pas soluble dans l'eau.

Elle est soluble dans des substances telles que [40] :

- ◆ De l'alcool
- ◆ Étheréthylique
- ◆ Sulfure decarbone
- ◆ Chloroforme
- ◆ Benzène
- ◆ Acétone
- ◆ Solution aqueuse diluée d'hydroxyde desodium

I53. Stabilité

Les acides colophanés ont une large gamme de compatibilité avec presque tous les polymères. Ils sont bien connus pour leur contribution au pelage et à l'adhérence sur l'adhésif, mais diminuent généralement la force de cohésion [41].

I54. Cristallinité de la colophane

L'un des principaux défauts associés à la plupart des colophanes est leur tendance à se cristalliser. Cette tendance semble dépendre de teneur en acide abiétique de la colophane. La colophane se cristallise moins facilement que la colophane en bois, sauf si elle a été chauffée pendant une longue période [42,43].

I55. Détérioration de la colophane

La colophane, en particulier lorsque sous forme de poudre se détériore rapidement sur l'exposition à l'air. La colophane oxydée est insoluble dans l'éther de pétrole et peut donc être facilement détecté. Ça a été déclaré que l'exposition de la colophane à l'air entraîne la formation de peroxydes instables insolubles dans les hydrocarbures aliphatiques [44].

I.6. Caractérisation decolophane

- ◆ La résine de pin commence à se ramollir à des températures comprises entre 650 ° C et 750°C, cette caractéristique indique que la colophane à la température ambiante est solide à semi-solide. Si la colophane fond de hautes températures et quand la température μ baisse, Colophane redeviendra dur (solide), de sorte que Colophane est un matériau thermoplastique. De plus, la viscosité changera en fonction des changements de température. Plus la température de la colophane est élevée, plus la viscosité sera basse ou plus diluée, une colophane à faible viscosité sera bénéfique, car la colophane recouvrira mieux et plus uniformément l'autre matériau. Cependant, avec une surchauffe, cela endommagera les molécules de colophane et deviendra cassant et fragile [45].

- ◆ La colophane se présente en masses irrégulières, d'une couleur plus ou moins foncée, passant du brun foncé au jaune d'ambre, suivant la température qu'elle a subie, mais présentant toujours un reflet verdâtre. Son odeur faible à froid, mais elle devient forte lorsqu'on soumet la résine à l'action de la chaleur ; dans ce cas, cette odeur sert principalement à reconnaître la colophane dans le produit ou l'aurait introduite par fraude. Sa consistance est sèche [46].
- ◆ La colophane ou « mélange d'acides organiques de la colophane » est considérée comme un matériau amphipathique car le composé contient des parties hydrophiles et hydrophobes. Pour cette raison, la colophane fournit les conditions appropriées pour formes des suspensions colloïdales stables hautement dispersées. Ces propriétés en font un produit intéressant à utiliser dans la synthèse de matériaux.

La **figure I.5** montre la structure moléculaire du composant principal de la colophane (acide abiétique) montrant les parties hydrophobe et hydrophile [47,48].

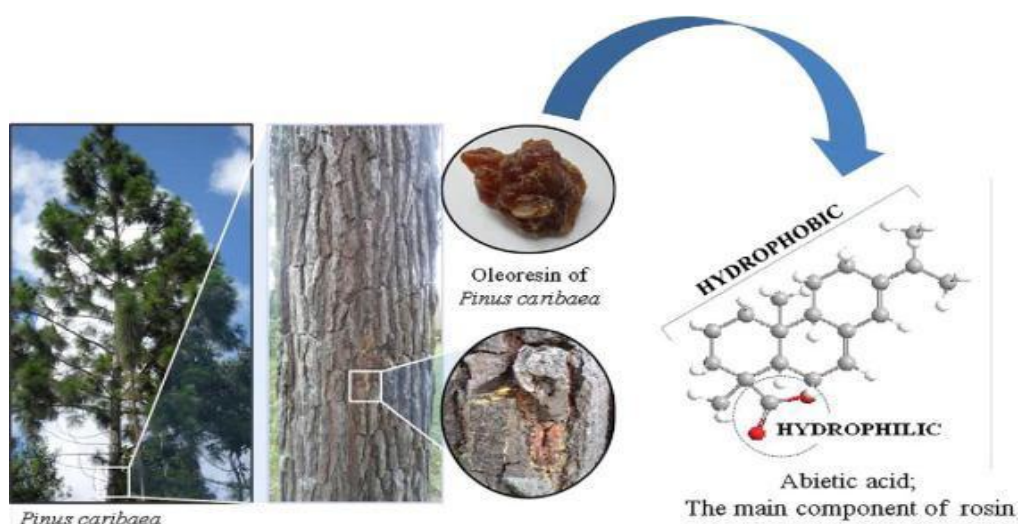


Figure I.5 : Oléorésine de *Pinus caribaea* et structure moléculaire de l'acide abiétique ; le composant principal de la colophane.

I.7. Utilisation de la colophane

La colophane possède trois propriétés principales expliquant son utilisation ubiquitaire :

Collante, émulsifiante et décapante.

Les principaux débouchés de la colophane sont basés sur des formes chimiquement modifiées de cette dernière. En effet la structure chimique des acides résiniques permet de produire des savons, des résinâtes, des esters de colophane mais également des formes hydrogénées, déshydrogénées et polymérisées.

Les plus gros secteurs du marché de la colophane et de ses dérivés sont :

- Les encres 23%,
- Les adhésifs 23%,
- Le papier 21%.

Les principaux produits contenant de la colophane sont énumérés dans **le tableau I.6 [49-57]**.

Tableau I.6 : Les principaux produits contenant de la colophane.

1. Secteur médicale
<ul style="list-style-type: none"> - Sparadraps, pansements - Matrices de médicaments - Produits dentaires - Verni santé-verrues - Poches de colostomie - Couches d'incontinence urinaire, produits d'hygiène féminine - Vêtements de chirurgie en papier - Produits vétérinaires : conservateur de médicaments, rappellent pour chiens
2. Secteur cosmétique
<ul style="list-style-type: none"> - Cire dépilatoires - Mascaras et ombres à paupières - Produits capillaires, brillantine - Savons
3. Secteur agricole
<ul style="list-style-type: none"> - Forestier : pins, sapins, conifères - Produits pour bois et traitement des bois, laques à bois - Sciures de bois de pins, sapins et conifères
4. Secteur industriel
<ul style="list-style-type: none"> - encres d'imprimerie - Colles et adhésifs - Papiers - Vapeurs de soudure à l'étain de brasage tendre - Huiles de coupe (émulsifiant)

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">- Cires et en caustiques (pour voitures, cuir, meubles, sols)- Revêtements de surface, linoleum- Isolants électriques et thermiques, isolants dans l'industrie électronique-Additifs dans la fabrication de caoutchoucs synthétiques, et de plastiques |
|---|

5. Secteur artistique et sport

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Cubes de colophane pour frotter les archets de violon-Poudres antidérapantes des danseurs et pour certains sports |
|--|



Chapitre II

Modification chimique de la colophane



Chapitre II : Modification chimique de la colophane

II.1. Introduction

La colophane par elle-même a une faible stabilité en raison de l'insaturation. L'utilité des résines de colophane peut être améliorée via plusieurs modifications chimiques. Ces modifications comprennent l'estérification, la saponification, l'hydrogénation...etc [58].

II.2. Saponification de la colophane

Les premières modifications de la colophane étaient destinées à augmenter sa dureté. Le groupe carboxyle de la colophane peut facilement être mis à réagir avec des alcalis ou des oxydes métalliques pour former des savons. Les résines de pins n'appartiennent pas aux huiles ou graisses mais peuvent aussi être employées comme matière première en combinaison avec des graisses ou seul pour préparer des savons [59].

II.2.1. Définition de savon

Un savon est un produit obtenu par l'action d'une base sur un corps gras. Les résinâtes de sodium ou de potassium sont préparées en portant à l'ébullition une solution de soude ou de potasse caustiques additionnée de colophanes ou d'acides résiniques en poudre. Les autres résinâtes inorganiques sont généralement produites par la précipitation d'une solution de résinâtes de sodium ou de potassium à l'aide d'une solution de sels métalliques (résinâtes précipités) ou par fusion d'un mélange de colophanes ou d'acides résiniques et d'un oxyde métallique (résinâtes fondus). On peut citer parmi elles les résinâtes d'aluminium, de calcium, de cobalt, de cuivre, de manganèse, de plomb ou de zinc [60].

Les savons sont des sels d'acides gras, ces acides gras sont faibles, non stables, sur lesquels on fait agir une base, aboutissant ainsi à la formation de sels alcalins solubles dans l'eau de formule générale: $(R-COO^- + Na^+)$ ou $(R-COO^- + K^+)$. Les savons peuvent être liquides, pâteux, ou solides [61].

II.2.2. La réaction de saponification de la colophane

La saponification est une réaction chimique assez lente et exothermique. Pour accélérer cette réaction, il est possible de jouer sur différents facteurs tels que la température, qui, plus elle est élevée, accélère la réaction ou encore utiliser un agitateur pour un bon contact des réactifs du mélange de soude et d'acide gras et aussi pour maintenir les émulsions des acides gras dans la solution aqueuse. L'acide abiétique constituant principal de la colophane, peut être saponifié (**schéma II.1**), par l'action de l'hydroxyde de sodium (soude) ou de potassium (potasse) et conduit à un carboxylate de sodium (ou de potassium) constituant le savon [59,62].

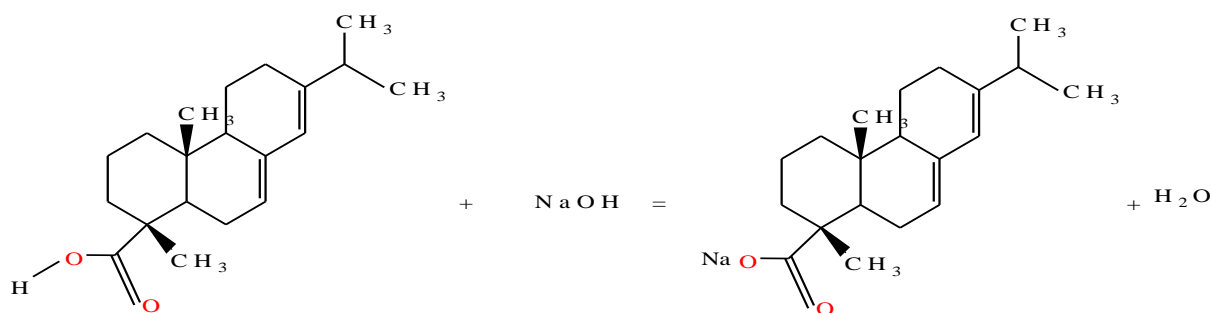


Schéma II.1: Réaction de la saponification de la colophane

II.2. 3. Type de savon de colophane

Il y a deux types de savons selon le mode de préparation (réactifs employés) : dure et doux.

◆ Savon dur

Un savon dur est produit à partir de la soude caustique et (un mélange) des corps gras. La colophane qui est obtenue après la distillation de la térébenthine à partir de résine brute est employée dans la fabrication de savon. Si on veut obtenir un savon dur, la quantité de résine ne peut dépasser 25% de la quantité totale des graisses [63].

◆ Savon doux

Un savon dur est produit à partir de la potasse caustique et (un mélange) des corps gras. La résine obtenue comme produit supplémentaire dans l'industrie de la pulpe de papier, pour laquelle on emploie le procédé à base de sulfite, peut aussi être employée dans la production de savon. La production à partir de résine liquide donne un savon doux [64].

II.2.4. Mécanisme de fabrication du savon

Selon la température de conduite de la réaction de saponification nous distinguons 3 méthodes différentes de fabrication du savon : la saponification à froid, le procédé semi-chaud de saponification et le procédé à chaud.

◆ Le procédé à froid

Est un procédé simple qui demande peu de temps et d'énergie. Peut contribuer à une bonne conservation de tels savons pendant le stockage (prévention de la déshydratation).

Chapitre II : Modification chimique de la colophane

Les savons produits à froid sont bien solubles et selon la nature du corps gras de départ, moussent abondamment. Le mélange de corps gras est chauffé dans la chaudière jusqu'à une température d'environ 40 °C. Ensuite on ajoute la solution alcaline nécessaire (par petites portions au départ), tout en remuant bien dans une seule direction. On travaille avec des solutions alcalines ayant une teneur de 20 à 35 % de NaOH. La réaction produit suffisamment de chaleur pour assurer une saponification complète. Les produits complémentaires de finition (adjuvants, couleur, parfum) sont incorporés quand la réaction a franchement démarré (le mélange montre alors une consistance analogue à celle du miel). La masse encore chaude est alors coulée dans de grands moules où a lieu la réaction complète de saponification [65].

◆ Le procédé semi-chaud

La saponification est aussi simple à réaliser :

- Chauffer le (mélange de) corps gras à environ 55 à 70°C.
- Ajouter (lentement et en petite portion au départ) la solution alcaline nécessaire à la saponification tout en remuant (la chaleur dégagée lors de la réaction peut provoquer un auto-échauffement du mélange au - de là de 90°C).
- Laisser refroidir la masse à environ 60°C et y mélanger ensuite les produits auxiliaires
- Couler le savon dans des moules pour refroidissement définitif (24 à 36 heures) [65].

◆ Le procédé à chaud

Se distingue du procédé à froid et du procédé semi-chaud par durant l'étape de relargage après la saponification qui consiste à ajouter progressivement une solution de sel saturée, ensuite lavage et l'ajustage, et enfin moulage et cuisson. C'est ce procédé qui est adopté dans la fabrication industrielle des savons [66].

II.2. 5. Propriétés reposant sur l'activité superficielle des savons

Un savon est un mélange de carboxylate de sodium ou de potassium, de formule générale : $(R-COO^- + Na^+)$ ou $(R-COO^- + K^+)$.

Les savons produits à partir de la soude et de la potasse sont dissolubles dans l'eau, cependant, ils dissoudront plus facilement dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Le savon est donc l'espèce chimique $R-COONa$ dont le radical R est constitué par une longue chaîne hydrocarbonée (reste de la molécule). Dans l'ion carboxylate $R-COO^-$, la longue chaîne hydrocarbonée est hydrophobe. En effet cet enchaînement d'atomes d'hydrogènes et de carbones tend à éviter le contact avec les molécules d'eau. On dit aussi que cette chaîne est Lipophile et constitue la queue de la molécule de savon. Cette queue présente

une grande affinité pour les solvants organiques et les graisses car ceux-ci possèdent de nombreuses liaisons apolaires. Tandis que le groupe d'atomes COO^- de l'ion carboxylate est hydrophile car celui-ci possède une charge négative et de nombreux doublets non liants qui forment alors une partie polaire. En effet ce groupement moléculaire a des affinités pour l'eau et les solvants polaires et forme ainsi la tête de la molécule. La molécule de savon, présentant une partie hydrophobe et un autre hydrophile, est dite amphiphile est indiqué dans (la figure II.1) ci-dessus[62].

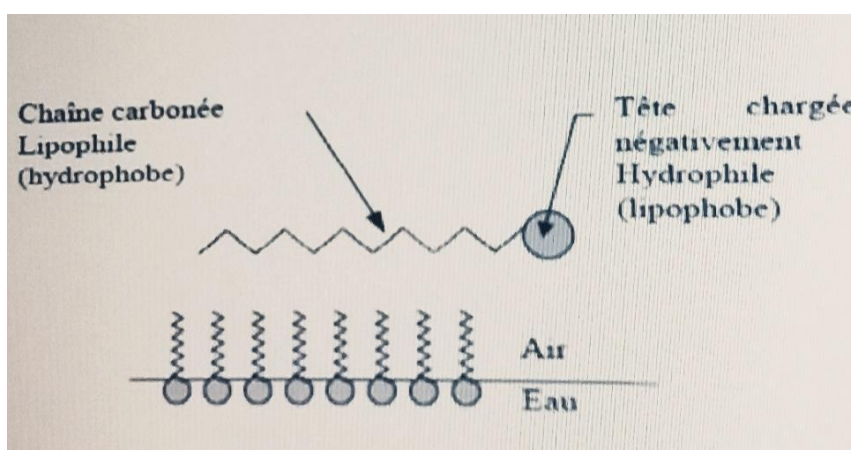


Figure II.1: Disposition des ions RCOO^- à la surface de l'eau

II.2.6. Utilisation de savon de colophane

Le savon de sodium de colophane est soluble dans l'eau et largement utilisé comme un format de papier. En conjonction avec des savons d'acides gras, le savon de sodium de colophane trouve débouché considérable dans les savons de lessive et de toilette.

Savons de colophane au plomb, au cobalt et au manganèse, généralement connus comme résinâtes métalliques sont utilisés comme siccatifs tandis que le mercure et les savons de cuivre trouvent un débouché dans les peintures de fond de navires dans la préparation de produits anticryptogamiques, de désinfectants, etc [60].

II.3. Estérification de la colophane

Les colophanes peuvent également être modifiées par estérification de l'acide carboxylique pour former différents esters de colophane en fonction des exigences de couleur, d'odeur et de viscosité. Les esters de colophane sont utilisés dans les chewing-gums [67]. Les anhydrides d'acide fumarique et d'acide maléique sont également utilisés pour modifier les colophanes. Ces colophanes acidifiées sont souvent utilisées dans les encres et les vernis [68].

II.3.1. Propriétés

L'estérification est une réaction réversible lente et limitée (à cause justement de la réaction inverse, l'hydrolyse). Elle est aussi quasi athermique (elle ne dégage pas et n'absorbe pas de la chaleur). La réaction étant presque athermique, une variation de la température n'a aucune influence sur le rendement (Loi expérimentale de Van 't Hauff). De même, une variation de la pression n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre (vu que dans quasiment tous les cas, les réactifs et les produits sont des liquides, loi expérimentale de Chatelier). Au mieux, une augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification [69].

II.3.2. Rendement de la réaction d'estérification

Le rendement dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend de la classe de l'alcool utilisé : pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, il est de 67% avec un alcool primaire, de 60 % avec un alcool secondaire et de seulement 5% si l'alcool est tertiaire. Pour augmenter le rendement, il existe différentes méthodes : Augmenter la quantité d'un des réactifs (en générale moins cher), ce qui modifie le taux d'avancement final, donc le rendement. Toutes les méthodes permettant d'empêcher l'hydrolyse de se produire, et donc permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct (estérification) [69].

On peut au choix :

1. Distiller l'ester au fur et à mesure de sa formation, s'il est le plus volatil (ce qui est souvent le cas).
2. Éliminer l'eau (pour éviter son ionisation source de protons catalyseurs inverses). Pour ces deux méthodes sont possibles :

- ◆ Réaliser un entraînement à la vapeur, en ajoutant au système réactionnel un solvant relativement volatil et formant avec l'eau un azéotrope. On choisit en général du cyclohexane ou du toluène, et on utilise pour cette méthode l'appareil de Dean Stark.
- ◆ Incorporer au mélange réactionnel une substance déshydratante. Cela pose plus de problèmes, car d'une part, même s'il est mis en excès, toute l'eau peut ne pas être consommée. D'autre part, il faut par la suite séparer l'ester de ce produit, ce qui peut entraîner des complications (et en plus faire baisser le rendement).

II.3.3. Les esters de colophane

II331. Les esters mono alcooliques de colophane

De nombreux mono-alcools ont également été utilisés avec succès pour l'estérification de la colophane. Les alcools supérieurs, y compris les alcools cétylique, méthylique et benzylique donnent des esters solides tandis qu'avec des alcools inférieurs, on obtient des liquides qui peuvent être distillés sous pression réduite. Les esters sont employés, en particulier, comme plastifiant des vernis cellulosiques [70].

◆ Ester de méthanol

L'ester de méthanol appelé aussi ester méthylique d'acide gras ou abiétate de méthyle. La colophane a été solubilisée dans le méthanol, on utilise un procédé par lot (procédé de batch) ou la réaction se fait sous pression à une température entre 200 et 250°C. La réaction se fait généralement en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique pour transformer la fonction acide en ester. Comme il s'agit d'une réaction réversible, l'eau doit être continuellement enlevé pour obtenir un haut rendement en ester [71].

◆ Ester de glycérol

L'ester de glycérol, communément appelé « gomme ester », étant le l'ester le plus important La préparation de la gomme ester a été décrite en 1886 par Schaal et l'utilisation croissante de l'huile de bois de Chine dans l'industrie des peintures a donné au produit une impulsion méritée. Les avantages d'utiliser la gomme ester au lieu de la colophane dans les vernis à l'huile de séchage sont principalement meilleure durabilité et résistance à l'eau et aux alcalis.

L'estérification de la colophane à l'aide d'alcools poly hydroxyliques comme glycérol se fait habituellement à des températures élevées 260 à 280°C. Il est obtenu en faisant réagir de la colophane avec du glycérol. La quantité de glycérol utilisée est de 11-12%, sur le poids de la colophane, c'est-à-dire environ 30 à 33%, plus que le poids théoriquement requis. Il n'est

Chapitre II : Modification chimique de la colophane

pas nécessaire d'utiliser un catalyseur. Il est généralement souhaitable de diminuer le nombre d'acides du produit qui en résulte afin de réduire le nombre d'acides carboxyliques libres et de s'assurer d'obtenir un degré relativement élevé d'estérification [72].

II.3.3.2. Les esters poly alcool de colophane

La colophane a également été estérifiée avec du mono, de la di et du tri éthylène glycol, le point de fusion de l'ester diminuant avec l'augmentation du poids moléculaire du glycol. Ils sont neutres, collants, adhésifs et insensibles à l'eau. D'autres polyalcools utilisés pour l'estérification de la colophane sont:

Amidon, glycérol, pentaérythritol, mannitols, sorbitol etc [73].

◆ Les PEG esters de la colophane

Les PEG représentent une classe de composés dont la masse moléculaire varie de 200 à plus de 10000 g.mol⁻¹. Les PEG et dérivés ayant des poids moléculaires moyens allant jusqu'à 600 g.mol⁻¹ sont des liquides visqueux incolores à température ambiante. Par extension les PEG désignent en cosmétique l'ensemble des dérivés contenant le groupement polyéthylène glycol qui sont formés par polymérisation d'unités d'oxyde d'éthylène. La famille des dérivés des PEG est très vaste car de nombreux substrats dotés d'atomes d'hydrogène réactifs peuvent être éthoxylés : alcools gras, alkyl phénols, acide gras, triglycérides, huiles végétales, les esters, etc ...

D'autre part, les PEG ayant deux groupements hydroxyles, ces derniers peuvent former avec l'acide gras des mono, di ou polyesters. La polymérisation d'unités d'oxyde d'éthylène (OE) sur l'acide abiétique (ABA) la réaction se fait sous pression à une température entre 150 et 200°C, en présence d'un catalyseur acide [74].

◆ Ester de l'amidon

La colophane attire beaucoup d'attention dans la synthèse de nouveaux matériaux polymères, car il est peu coûteux, abondant, potentiellement biodégradable et bio compatible, et susceptible de modifications chimiques en raison de sa structure spéciale. La colophane est un mélange d'acides mono carboxyliques avec une volumineuse caractéristique structure cyclique de hydro phénanthrène. Il existe deux centres chimiquement réactifs dans la colophane, la double liaison et le groupe carboxyle, et les caractéristiques structurelles de l'acide de colophane indiquent que ce serait un réactif utile pour la synthèse d'ester d'amidon.

Le groupe carboxyle de l'acide abiétique (ABA) réagit en tant que groupe réactif avec les groupes hydroxyle dans l'unité de glucose anhydre (AUG) pour intégrer molécule colophane dans l'amidon. La réaction se fait en présence d'un catalyseur [75].

II.4. Autres dérivés des colophanes

Les colophanes et les acides résineux sont aussi modifiés par les réactions suivantes :

◆ Oxydation

Bien que les acides de type pimarique ne s'oxydent pas facilement, les acides de type abiétique s'oxydent facilement dans l'air en raison de la double liaison conjuguée [58]. Ceci peut être évité par la dismutation, la polymérisation, l'hydrogénation de la liaison pour la saturer, ou la déshydrogénation pour augmenter la non-stabilisation, ce qui en fait un cycle aromatique stable.

◆ Isomérisation

Beaucoup de composants dans les colophanes sont des isomères les uns des autres. L'acide pimarique (PIM) est un isomère optique de l'acide Sandaracopimarique (SAN (voir schéma II.2) [76].

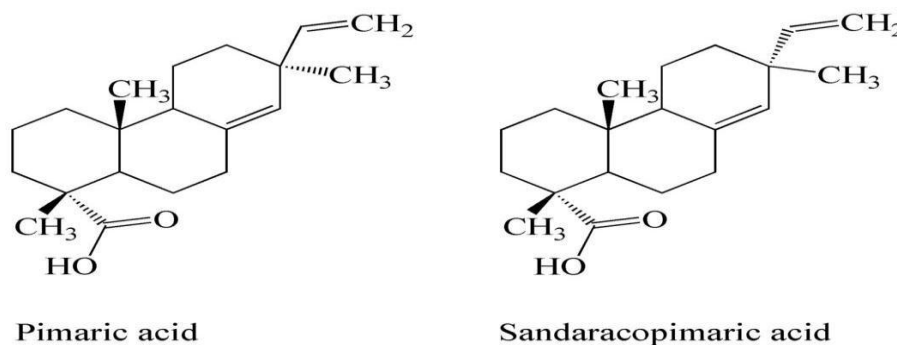


Schéma II.2 : Structures de l'acide pimarique et de l'acide Sandaracopimarique

De 23 à 40% de la partie acide des oléorésines du commerce est l'acide levopimarique qui, lorsqu'il est transformé en gomme de colophane, est presque complètement isomérisé en ABA, PAL et en acide néoabiétique (NEO). L'acide palustrique (PAL) a été isolé pour la première fois à partir de gomme de colophane par Loeblich et al en 1954. Il s'agit d'un produit intermédiaire alors que l'acide levopimarique est isomérisé en acide abiétique (ABA) (voir le schéma II.3). Une modification plus rapide peut entraîner une réduction de l'isomérisation et donc une plus grande

quantité d'acide levopimarique (LVO). NEO et PAL s'isomérisent également en LVO, mais à un rythme plus lent [77].

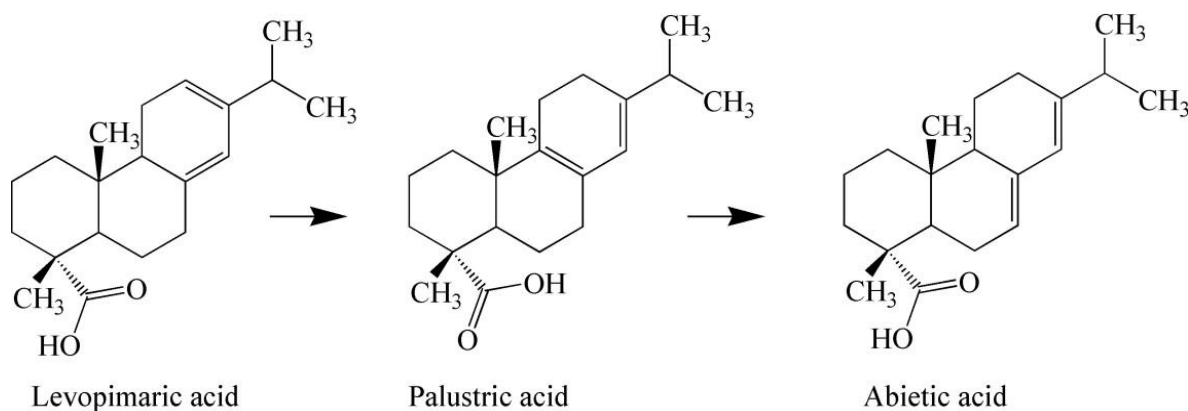


Schéma II.3 : Structures de l'acide levopimarique, palustrique et abiétique est un autre isomère de l'acide levopimarique [78].

◆ Dimérisation

Une méthode de modification de la colophane utilisée pour améliorer la stabilité est la Dimérisation, car le nombre de doubles liaisons est diminué. L'acide abiétique, constituant principal de la colophane, peut être dimérisé (voir le schéma II.4). Ceci afin de produire une colophane polymérisée plus résistante à l'oxydation qu'une colophane non modifiée [79].

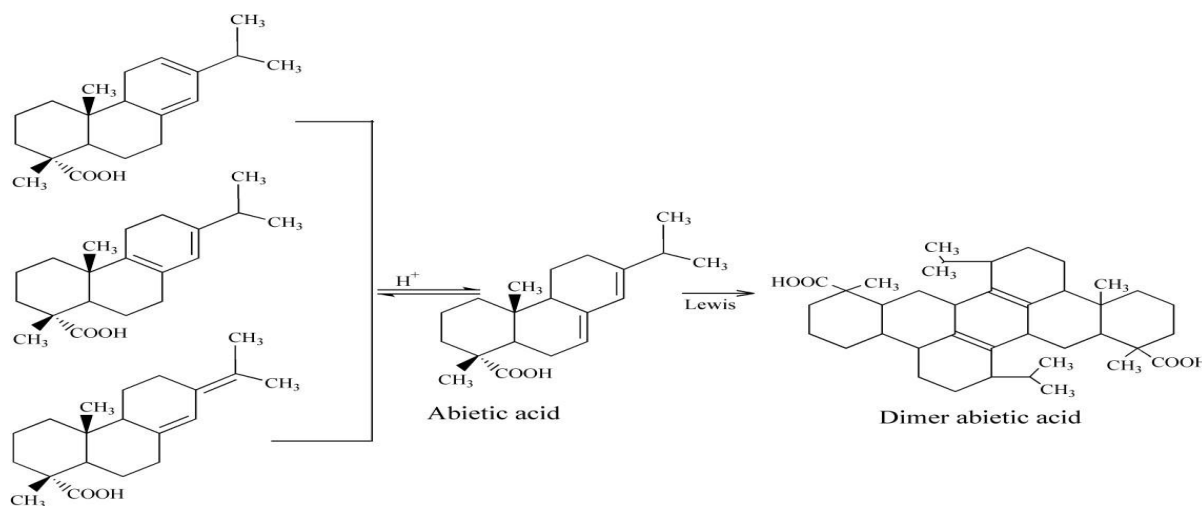


Schéma II.4: Dimérisation de l'acide abiétique.

La réaction de dimérisation peut être contrôlée de sorte que le degré de dimérisation soit contrôlé, permettant ainsi la production de colophane partiellement dimérisé. Les colophanes sont produites à partir d'acides de colophane dimérisés, un procédé qui augmente le poids moléculaire, le point de ramollissement et la stabilité thermique des acides de colophane. Une fois dimérisé, l'acide

de colophane peut être utilisé tel quel ou estérifié [79].

◆ Disproportionation.

L'acide abiétique est disproportionné en acide déhydroabiétique et en acide dihydroabiétique (schéma II.5), qui sont plus stables vis-à-vis de l'oxydation et entraînent un point de ramollissement élevé. Les colophanes disproportionnées sont notamment utilisées comme adhésifs, le collage du papier (l'ajout d'une couche hydrofuge au papier) et les agents collants (ils confèrent un « caractère collant » aux adhésifs) [80].

◆ Hydrogénation

L'ABA est également hydrogéné en acide dihydroabiétique ou en acide tétrahydroabiétique. Ce la améliore la résistance à la décoloration et à l'oxydation. Les utilisations de colophane hydrogénée comprennent les cosmétiques, les agents d'adhésivité et les plastifiants

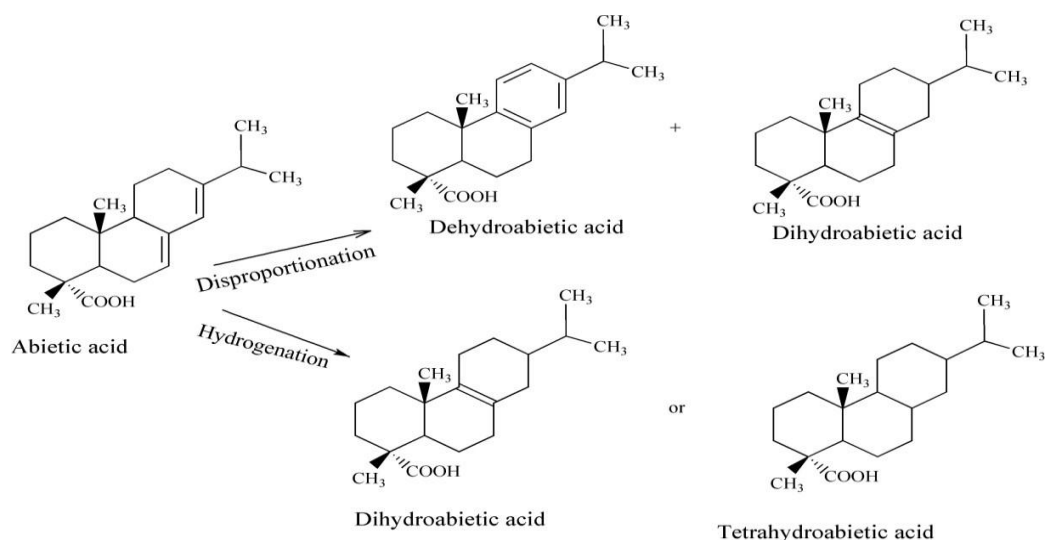


Schéma II.5 : Disproportionation et hydrogénation de l'acide abiétique

Les résines de colophane hydrogénée sont une stabilité thermique améliorée et une couleur plus claire en raison de l'hydrogénation de la matière première acide de la colophane. Une fois hydrogéné, l'acide résineux peut être utilisé tel quel ou estérifié [80].



Chapitre III
Matériels et méthodes



III.1. Introduction

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de chimie organique de la faculté des Sciences Exactes et de l'informatique de l'Université de Mostaganem (Algérie). Dans cette partie nous décrivons les protocoles expérimentaux de synthèses et d'analyses physico-chimiques et de caractérisation. Nous représentons aussi les différents tests de solubilité et de pH de la colophane de départ et les produits résultants de la différente synthèse de saponification et d'estérification.

III.2. Produits et matériels utilisés

Les produits et le matériel utilisés durant cette recherche sont :

III.2.1. Instruments

- Agitateur
- Etuve
- Chauffage a reflux
- Dean Starck
- PH/ion-mètre
- Evaporateur rotatif
- **La chromatographie sur couche mince (CCM)** a été réalisée sur plaque de gel de silice
- **Les spectres d'absorption UV-visible** ont été déterminés en utilisant un spectrophotomètre « d'Optizen » à double faisceaux couplé avec un microordinateur dans l'intervalle [190 nm–600 nm].
- **Les spectres infrarouges (IR)** ont été enregistrés sur un spectromètre IR-Prestige 21 SHIMADZU (laboratoire des structures, Elaboratoire et Application des Matériaux Moléculaire (SEA2M), Faculté des sciences Exactes et de l'informatique (FSEI), BP 188, Université Abdelhamid Ben Badis, Mostaganem).
- **Spectroscopie RMN¹H et RMN¹³C:**
Les spectres RMN¹H et¹³C ont été enregistrés sur l'appareil, Brüker Avance AC 300 (300 MHz). Seules les fréquences de ces appareils seront précisées dans les parties expérimentales. Les déplacements chimiques sont donnés en échelle δ et exprimés en partie par million (ppm), le TMS étant utilisé en référence interne ($\delta = 0$). Et les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz).

III.2.2. *Les produits chimiques*

- Hydroxyde de sodium
- Méthanol
- Glycérol
- Amidon
- Polyéthylène glycol (PEG-4)
- Acide sulfurique
- Hexane
- Acide chlorhydrique

III.2.3. *Matière première*

- Colophane

III.3. **Analyses effectuées sur la colophane pure**

III.3.1. *Analyse chimique*

III.3.1.1. *Indice d'acide*

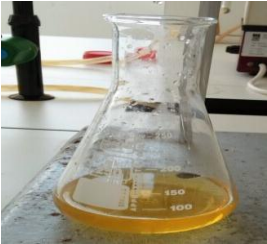

◆ **Définition**

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium ou de sodium nécessaires pour la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme de corps gras [81].

◆ **Principe**

Il consiste à neutraliser les acides libres par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium ou de sodium titré.

♦ Mode opératoire

Les étapes	Les Figures
<ul style="list-style-type: none"> - Peser 2,5g de colophane - Ajouter 18,75ml d'éthanol neutralisé en présence de quelques gouttes de phénophtaléine - Chauffer le tout légèrement jusqu'à la dissolution de colophane. 	<p>Figure III.1 : La colophane dans l'éthanol à neutraliser.</p> 
<ul style="list-style-type: none"> - Titrer par la solution de NaOH à 0,5N avec agitation jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante quelques secondes. - On note le volume de la solution éthanolique de NaOH ajoutée. 	<p>Figure III.2 : Titrage de la colophane par NaOH.</p> 

♦ Expression des résultats

L'indice d'acide est calculé selon la formule suivant :

$$IA = \frac{M \times V \times N}{P \times 10}$$

IA : Indice d'acide exprimé en pourcentage.

M : Masse molaire en g /mol de l'acide linoléique.

V : Volume en ml de NaOH utilisé dans le titrage.

N : Normalité de NaOH.

P : Prise d'essai en gramme.

III.3.1.2. Indice de saponification

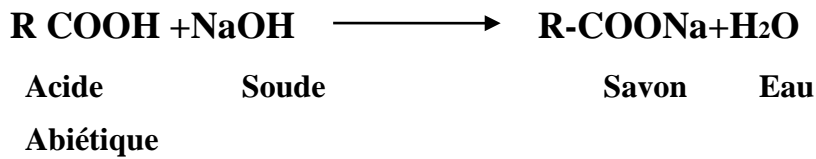
♦ Définition

C'est la quantité en mg de NaOH nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras [82].


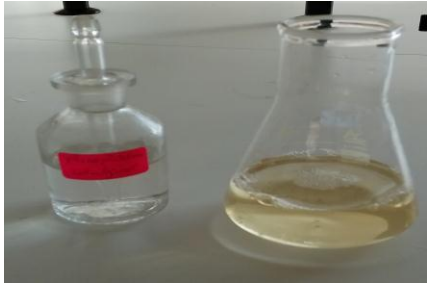

♦ Principe

Saponification de colophane par NaOH alcoolique sous réfrigérant à reflux pendant 10 min, l'excès de NaOH est titré par une solution d'HCl à 1N.

La réaction est la suivante :



♦ Mode opératoire

Les étapes	Figures
<ul style="list-style-type: none"> - Peser 1.5g de colophane, y ajouté 10ml de NaOH 1 N. - Chauffer le mélange au bain marie pendant 10 min. 	<p>Figure III.3: Saponification de colophane par NaOH alcoolique</p> 
<ul style="list-style-type: none"> - On fait la dilution de la solution pour obtenir un couleur plus clair. - Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et faire le titrage de l'excès de NaOH par une solution de HCl 1 N. 	<p>Figure III.4 : Le titrage de l'excès de NaOH par une solution de HCl.</p> 
<ul style="list-style-type: none"> - Préparer le blanc dans les mêmes conditions. 	<p>Figure III.5 : Essai à blanc.</p> 

◆ **Expression des résultats**

$$IS = \frac{(V_0 - V_1) \times NHCL \times Eq}{PE}$$

IS : Indice de saponification en mg de NaOH/g d'acide.

V₀: Volume de la solution titrée d'HCl en ml utilisé pour l'essai à blanc.

V₁ : Volume de la solution titrée d'HCl en ml pour l'échantillon.

N_{HCl}: Normalité d'HCl.

Eq: Masse molaire exprimée en g/mole de NaOH.

PE : Prise d'essai en gramme.

- ◆ Pour connaître la quantité nécessaire exprimée en NaOH, la lessive utilisée pour la production des savons durs, il faut faire la conversion suivante:

$$\text{Quantité en Na OH} = \text{Quantité en KOH} \times \frac{\text{Poids moléculaire de NaOH}}{\text{Poids moléculaire de KOH}}$$

$$\text{Quantité en Na OH} = \text{Quantité en KOH} \times 0,713$$

- ◆ *III .3.1.3. Indice d'ester*

◆ **Définition**

L'indice d'ester est le nombre de milligramme de KOH nécessaire pour saponifier les acides libres par l'hydrolyse des esters contenus dans un gramme d'acide gras [83].

$$I.E = I.S - I.A$$

III.3.2. Analyses caractéristiques

III .3.2.1. CCM

◆ **Mode opératoire:**

Pour analyser les composants de la colophane :

- On utilise une petite plaque de chromatographie en couche mince (CCM) feuille d'aluminium revêtue de silice.
- On trace sur la plaque à 1 cm du bord inférieur un très fin trait au crayon de papier qui servira à repérer les dépôts ; on veillera à ne surtout pas abîmer la surface de la plaque.
- On a déposé sur le trait l'échantillon de l'acide de colophane brut environ une microgoutte de solution diluée avec l'éthanol (2 %) à l'aide d'une micropipette en prenant soin de ne pas la détériorer.
- On Laisse sécher les taches avant d'éluer.

- On place dans la cuve un peu de solvant composé de l'éthyle acétate et l'hexane 1 : 4 (sur une hauteur d'environ 0.5 cm) puis on introduit verticalement la plaque. L'éluant ne doit pas être en contact avec la tache de produit.
- Pendant toute la durée de l'élution, la cuve restera fermée et ne devra pas être déplacée, mentionnée dans (**la figure III.6**).
- Une fois le solvant à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque, on la sort et on marque le front du solvant au crayon. Puis on laisse sécher la plaque.
- Pour la révélation on plonge la plaque dans un bécher contenant un fond de permanganate de potassium KMnO_4 (0,2%) voir (**la figure III.7**); Les taches seront ensuite entourées au crayon.
- Les composés apparaissent sous forme des taches.
- Pour caractériser les composés on réalise un calcul du rapport frontal :

$$R_f = \frac{h}{H}$$



Figure III.6 : Cuve avec une plaque de CCM à l'intérieur.



Figure III.7 : Révélation avec le KMnO_4 .

III.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)◆ **Mode opératoire**

- Dans un mortier en Agathe, broyé très finement 0.095 g de KBr et 0.005 g de colophane.
- Verser ensuite la poudre obtenue dans un moule ou pastilleuse, et placer ce dernier sous la presse (Pression de 9 tonnes).
- Faire sortir les pastilles métalliques du moule et les séparer pour obtenir la pastille de l'échantillon qui devrait être très fine.
- Puis placer la dans le support de l'appareil, le spectre doit apparaître 5 minutes après, dans l'écran de l'ordinateur lié.



Figure III.8 : Appareil de Spectrophotomètre IR.

III.4. Saponification de colophane*III.4.1. Principe de la saponification*

Le savon est le produit de la réaction d'une saponification (**Schéma III.1**). Au cours de cette réaction, des corps gras sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, généralement de la potasse (KOH) ou de la soude (NaOH), à une température comprise entre 80 et 100 °C. La température élevée sert à accélérer la réaction de saponification. La saponification des corps gras produit de l'eau et un mélange de carboxylates (de sodium ou de potassium) qui constitue le savon.

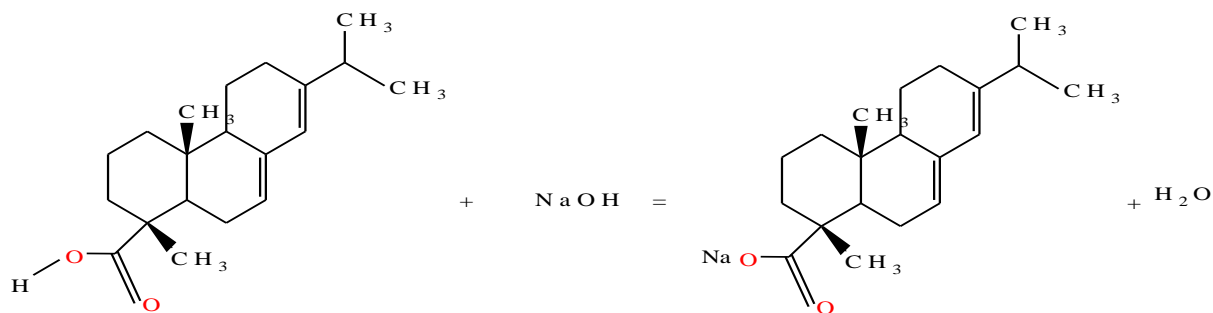


Schéma III.1 : Réaction de saponification de la colophane.

Le rendement est calculé par la formule suivante :

$$\text{Rdt} = \frac{m_0}{m_1} \times 100$$

Où :

m₀ : Masse en grammes de produit formé

m₁ : Masse en grammes de produit obtenu pour une réaction totale

III.4.2. Préparation du savon

1^{ère} étape : Chauffage au bain-marie

- Dans un ballon de 100 ml, on place un barreau aimanté, puis on introduit 1,51 g de colophane et on verse 20ml de NaOH à 1mol/l.
- On met en place le réfrigérant à eau et on chauffe au bain marie le mélange réactionnel
- En agitant à température de 45°C, après quand elle augmente à 50°C on commence de compter le temps au bout d'une heure et on arrête.



Figure III.9 : Dispositif de chauffage au bain marie.

2^{ème} étape : Relargage

On arrête le chauffage et on laisse refroidir le ballon à l'air quelques minutes en laissant la circulation d'eau. On verse alors le mélange dans un bécher contenant environ 20 ml de solution froide de chlorure de sodium à 20%.

On remarque que le savon précipite.



Figure III.10 : Dispositif de relargage

3^{ème} étape : Filtration sur Büchner

On filtre le mélange obtenu sur un filtre Büchner et on rince le savon à l'eau distillée froide plusieurs fois afin d'éliminer l'excès de NaOH.



Figure III.11 : Dispositif de filtration du savon.

4^{ème} étape : Séchage

On laisse sécher à l'air libre à température ambiante.

Le savon de colophane est stocké et référencé e avec la masse exacte.



Figure III.12 : Séchage de savon

III.4.3. Analyses effectuées sur le savon

III.4.3.1. La teneur en alcali libre


- Définition

C'est le nombre de gramme d'alcali libre contenu dans 100g de savon, exprimé en pourcentage.

◆ Principe

La méthode de détermination trimétrique de l'alcalinité est basée sur la neutralisation du savon par un acide minéral (acide chlorhydrique ou acide sulfurique), en présence d'un indicateur coloré. Par dissolution du savon dans l'éthanol neutralisé et titrage de l'alcali libre avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) [84].

◆ Mode opératoire

Les étapes	Figures
<ul style="list-style-type: none"> - Peser 0.5g du savon conditionné dans un bécher, ajouter 7.5ml l'éthanol neutralisé. - Chauffer pour dissoudre le savon. 	<p>Figure III.13 : Dissolution du savon dans l'éthanol neutralisé.</p> 

- Titrer le mélange avec l'acide sulfurique (0,1N) jusqu'à la disparition de la couleur rose.

Figure III.14 : Titrage du savon par un H₂SO₄.**Avant****Après**

◆ **Expression des résultats**

$$\text{Teneur en alcali (\%)} = \frac{V \times N \times Eq}{10 \times PE}$$

V : Volume de H₂SO₄.

N : Normalité de H₂SO₄.

Eq : Equivalent grammes NaOH.

PE : Prise d'essai.

II.4.3.2. Taux d'humidité

◆ **Définition**

C'est la perte de masse subie par produit après chauffage à (103±2) °C dans l'étuve, elle est exprimée en pourcentage de masse.

◆ **Principe**

Le principe est basé sur le séchage de la matière étudiée à 103°C.

Nous appliquons l'opération du séchage sur une quantité déterminée de la matière [82].

◆ **Mode opératoire**

- ◆ Nous avons pesé un verre de montre vide, séché, nous avons met 0,5 g de savon et le placé dans l'étuve pendant 1 heures à une température de 103°C, (jusqu'à élimination complète de l'eau) puis nous avons déterminé la perte en masse.

◆ **Expression des résultats**

$$H (\%) = \frac{(m1 - m2)}{(m1 - m0)} \times 100$$

m0 : Masse en gramme du verre de montre vide.

m1 : Masse de la prise d'essai avant le séchage.

m2 : Masse de la prise d'essai après le séchage.

III.4.3.3. Détermination du pH

Pour la mesure du pH, on prépare une solution aqueuse par l'ajout de 0,5 g de savon préparé et 25 ml d'eau distillée. L'ensemble est soumis à une agitation constante pendant 2 minutes. Le pH est ensuite déterminé à l'aide d'un pH-mètre.

III.4.3.4. Solubilité

Le test de solubilité et de précipitation du savon formé se fait en introduisant quelque grain de (Résinât de potassium, Résinât de sodium) dans 10 ml d'eau, puis en verser le contenu dans 10ml de HCl à 0,25N.

III.4.4. Analyse caractéristique:

III.4.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

- **Mode opératoire**

Même mode opératoire que le précédent, juste en pris 0.005 g de résinât de sodium pour la préparation des pastilles de KBr.

III.4.4.2 La spectrophotométrie UV-visible

- **Mode opératoire**

- L'échantillon est analysé par le spectrophotomètre à double faisceaux couplé avec un microordinateur.
- Peser 0.005g de colophane et 0.005g de leur savon chacun des uns est seul dans deux fioles de 50 ml compléter au trait de jauge avec l'éthanol, et une autre cuve pour l'éthanol qui est utilisée comme blanc.
- Introduire les échantillons ainsi préparés dans deux cuves de quartz de 1 cm et déterminer ses absorbances.

Les spectres d'absorption UV visible sont tracés dans l'intervalle [190 nm – 600 nm].



Figure III.15 : Appareil de spectrophotométrie UV-visible.

III.5. L'estérification

◆ Description

Cette étape contient deux modes opératoires : le premier présente la préparation de l'ester de colophane avec le chauffage à reflux et le deuxième par le Dean Starck.

Les alcools utilisés avec le chauffage à reflux sont :

- ◆ Le méthanol
- ◆ Le glycérol
- ◆ L'amidon

L'alcool utilisé avec le Dean Starck :

- ◆ Le PEG

Les quantités en réactifs (de colophane et de l'alcool) ainsi que le catalyseur utilisé pour chaque réaction sont mentionnés dans le **tableau III.1** suivant:

Tableau III.1 : Les quantités des réactifs utilisés dans la préparation des ester de colophane.

Réaction	Réaction N°1	Réaction N°2	Réaction N°3	Réaction N°4
L'alcool	Méthanol	Glycérol	Amidon	PEG-4
La quantité de colophane(g)	1,5	1,0	1,5	1,5
Moles	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Le volume de l'alcool (ml)	0,16	0,18	0,53	0,58
Moles	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Le catalyseur	Acide sulfurique (1%)	Acide sulfurique (1%)	-Acide sulfurique (2%) -Acide acétique glacial (1%)	Acide solide (1%)
Temps	3 h	2 h	3 h	48 h

III.5.1. L'estérification par chauffage à reflux

◆ Mode opératoire

Dans un montage à reflux on introduit la quantité nécessaire de colophane et de l'alcool comme l'indique dans le **tableau III.1**. Puis on ajoute le catalyseur et quelques pierres ponce et porter le mélange à l'ébullition douce. Nous avons laissé chauffer jusqu'à 150 °C. On maintient le reflux pendant quelques heures selon chaque réaction.

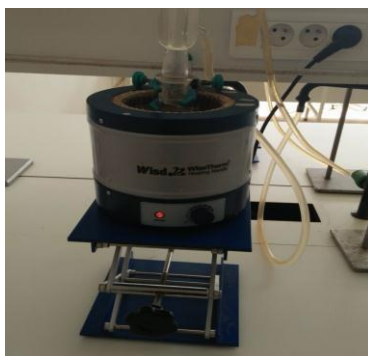


Figure III.16 : Dispositif de chauffage à reflux.

◆ **Purification**

Quand la réaction est terminée on laisse refroidir à température ambiante, puis refroidir dans un bain d'eau glacée. On verse le contenu du ballon dans un bécher de 75 ml contenant 20 ml d'eau froide. Ensuite on rince le ballon avec de l'eau distillée. Puis on verse le mélange dans un entonnoir. On lave ensuite avec 15 ml de solution d'hydrogencarbonate de sodium NaHCO_3 à 2 % puis avec 20 ml d'eau salée glacée. A la fin le solide est filtré, séché et pesé.



Figure III.17 : Filtration de l'ester de colophane

III.52 L'estérification avec le Dean Starck

◆ **Mode opératoire:**

Dans un ballon de 100 ml relié à un séparateur Dean Starck. On mélange le catalyseur solide avec la colophane et le PEG. Tout sera surmonté d'un réfrigérant, et porter à reflux pendant 48 heures. La température du bain d'huile (qui sert de chauffage) est environ 116°C .

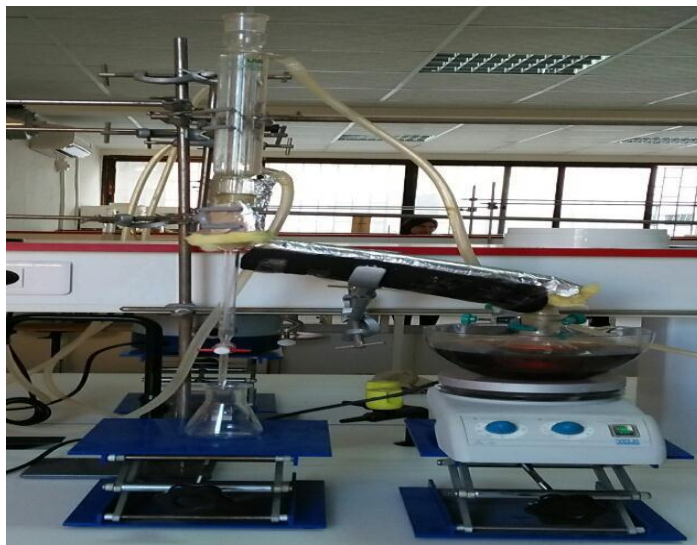


Figure III.18 : Dispositif de Dean Starck

◆ **L'extraction**

Après refroidissement, le mélange a été dissout dans 5 ml de chloroforme et filtré pour séparer le catalyseur. L'ester est récupéré par évaporation du solvant avec un évaporateur rotatif (**Figure III.19**).



Figure III.19 : Evaporés avec l'évaporateur rotatif.

III.5.3. Analyse effectuée sur l'ester

III.5.3.1. Solubilité

Le test de solubilité se fait en introduisant quelque grain du produit formé de colophane et de chaque ester dans 5ml de l'hexane et dans 5 ml de l'eau.

III.5.3.2. Analyse caractéristique

III.5.3.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)

◆ Mode opératoire

Même mode opératoire que le précédent, avec une masse de 0.005 g de l'ester pour la préparation des pastilles de KBr.

III.5.3.2.2 Spectroscopie RMN^1H et $RMN^{13}C$ **◆ Mode opératoire**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du $^1H,^{13}C$, ont été réalisés sur un appareil à transformée de Fourier BRUCKER DPX ARX 400 (400 MHz pour le proton et 125.76 MHz pour le carbone) pour l'analyse de l'abiétate de PEG-4.



Chapitre IV : Résultats et discussions



IV.1. Résultats des analyses effectuées sur la colophane

IV.1.1. Analyse chimique

L'ensemble des résultats des analyses de la colophane ont présentés dans le **tableau IV.1** dessous:

Tableau IV.1. : Tableau récapitulatif des analyses effectuées sur la colophane.

Les indices	Indice d'acide (mg NaOH/g)	Indice d'acide (mg KOH/g)	Indice de saponification (mg NaOH/g)	Indice de saponification (mg KOH/g)	Indice d'ester (mg/g)
Colophane	115.64	162.20	122.12	171.28	9.08

IV.1.1.1. Indice d'acide

La connaissance d'indice d'acide d'un corps gras, nous permet de connaître la présence d'acide gras libre ou liée. L'analyse des résultats du tableau nous indique que l'acidité de colophane est de 162.20 mg KOH/g qui est conforme aux normes NF T60-204 qui est de 155 et 173 mg KOH/g.

IV.1.1.2. Indice de saponification

Les résultats de la détermination de l'indice de saponifications ont illustrés dans le **tableau.1. IV** La valeur d'Is obtenue pour la colophane de notre étude est de 171,28 mg KOH/g qui est située dans l'intervalle de la norme (ISO -3657) qui les a fixées entre (170 et 180).

IV.1.1.3. Indice d'ester

Des deux indices, de saponification et d'acide, nous pouvons déduire l'indice d'ester de colophane. D'après le résultat d'indice d'ester tableau est de 9,08 mg KOH/g. On peut déduire que la colophane est conforme à la norme, qui est comprise entre de (9-15).

IV.1.2. Analyse caractéristique

IV.1.2.1. CCM

Pour examiner les composants principaux de la colophane brute on a analysée par chromatographie surcouche mince (CCM) (feuille d'aluminium revêtue de silice). On a utilisé comme phase mobile un mélange de solvants composé de l'éthyle acétate et de l'hexane dans un rapport volume/volume de 1 : 4.

A la fin de l'élution, la plaque CCM est trempée dans une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$). Cette opération permet l'apparition des taches (**Figure1**) IV.

A la verticale du dépôt nous observons une tache de l'acide abiétique de $R_f = 0.49$ et trois taches de R_f (0.42, 0.40, 0.29).

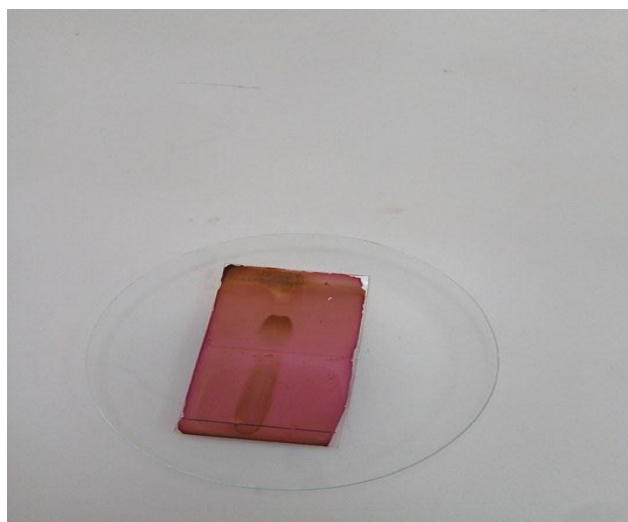


Figure IV. 1 : Feuille de chromatographie en couche mince illustrant les principaux composants de la colophane brute.

L'analyse par CCM révèle un point principal intense (de couleur jaune) sur la partie supérieure de la CCM indiquant la présence majoritaire d'acide abiétique, suivie de 4 taches moins intense correspondantes aux autres isomères d'acide abiétique. Ce simple test a permis de déduire que le matériau est constitué principalement par l'acide abiétique ainsi que d'autres acides de la colophane.

IV.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Un spectre Infrarouge de colophane brute a été enregistré pour servir de référence pour les autres spectres correspondants aux produits de modifications chimiques de la colophane. Ce spectre est présenté dans **la figure IV. 2**. Les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de la colophane sont regroupées dans le tableau **IV.2**

Tableau IV.2 : Les bandes caractéristiques de la colophane.

Bandes (cm-1)	Fonctions organiques caractérisées
1250	Fonction C=C des groupements insaturés
1124	Fonction C-O des acides carboxyliques
1695	Fonction C=O d'acide carboxylique
2871-3000	Fonction C-H des groupements CH ₃ , CH ₂ , CH
3100-3700	Fonction O-H d'acide Carboxylique

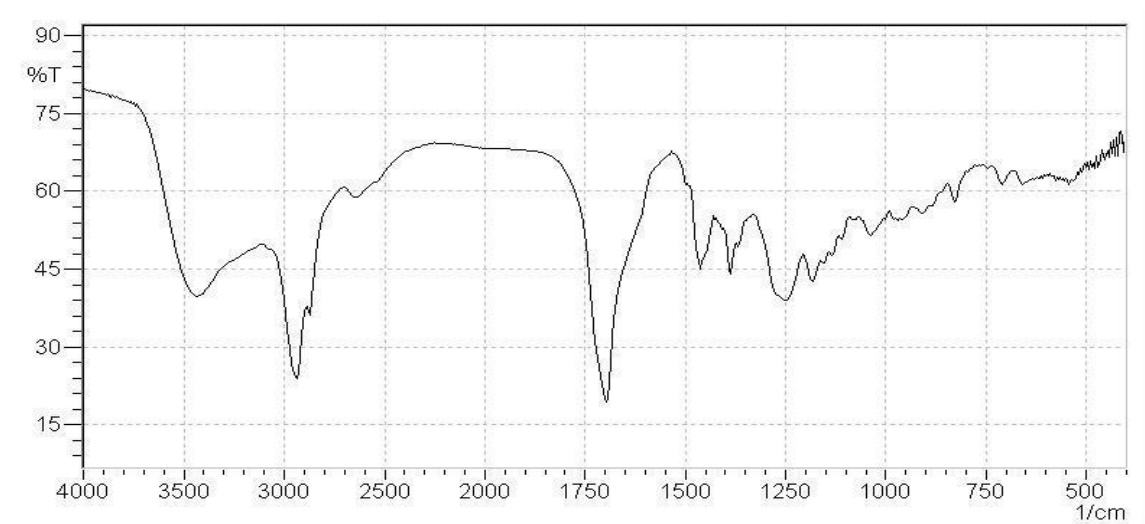


Figure IV.2 : Spectre Infrarouge de la colophane pure.

Le spectre IR montre des bandes caractéristiques des insaturations et de la fonction acide. En effet, les bandes qui apparaissent vers 696, 770, 950 et 1250 cm^{-1} sont celles de la double liaison C=C, alors que celles individualisées vers 1171, 1124 cm^{-1} sont dues à la liaison C-O.

La bande intense vers 1695 cm^{-1} est une caractéristique de la double liaison C=O de la fonction acide et se confirme par les bandes d'OH libre vers 3100 et 3400 O-H cm^{-1} .

IV. 1.3. Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué des analyses physico-chimiques de la colophane telle que l'indice d'acide, l'indice de saponification, l'indice d'ester qui sont conformes à ceux de la littérature. L'Is de la colophane est assez élevé, pour notre cas il est de 171,28 mg KOH/g qui est satisfaisant.

IV.2. Résultats des analyses effectuées sur le savon

Étant donné que la réaction de saponification est une réaction lente à température ambiante, on augmente la température du mélange réactionnel pour accélérer la réaction. Le chauffage à reflux a permis de condenser les vapeurs des réactifs grâce au réfrigérant à bulles et de les faire retourner à l'état liquide dans le ballon.

Lors de l'étape du relavage, on a versé la solution obtenue dans une solution aqueuse de chlorure de sodium froide, pour précipiter le savon sous forme solide.

Après lavage et filtration, on a laissé le savon se durcir pendant quelques jours. **La Figure IV.3,** représente le savon obtenu.



Figure IV.3 : Le savon obtenu.

Le rendement de la saponification est égal 70 %.

IV.2.1. Analyse chimique

Les résultats des différentes analyses effectuées sur le savon de colophane sont présentes dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Tableau récapitulatifs des analyses effectuées sur le savon de colophane

Savon	Teneur alcali libre (%)	Humidité (%)	pH
Savon de colophane de NaOH	0,3	12	9,9
Norme	<0,5	11-13	Basique

IV.2.1 .1. Teneur en alcali libre

L'alcali libre caustique déterminé pour notre savon est de 0,3%. Cette valeur indique que la quantité de soude caustique est tolérée dans le produit fini.

IV.2.1.2. Humidité

Le résultat obtenu montre la valeur de taux d'humidité de savon de colophane est conforme au taux d'humidité des savons solides qui doit varier entre 11 et 13%.

IV.2.1.3. pH

Pour notre savon obtenu, le pH déterminé est de 9,9 à 22°C qui est un pH basique.

IV.2.1.4. Solubilité

Le test de solubilité et de précipitation du savon formé se fait en introduisant quelque grain de Résinât de sodium dans 10 ml d'eau, puis en versant contenue dans 10 ml de solution aqueuse d'HCl (0,25 N).

Les résultats des tests de solubilité sont représentés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Tests de solubilité dans différents solvants

Solvant	L'eau	HCl
Echantillon		
Colophane pur	Insoluble	Insoluble
Résinât de sodium	Soluble	Insoluble

IV.2.2. Analyses de caractérisation

IV.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le résinât de sodium obtenu dans notre étude possèdent dans leur structure certains groupements caractéristiques qui peuvent être mis en évidence assez facilement par spectroscopie IR.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge de résinât de potassium et le résinât de sodium synthétisé sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.5 : Les bandes caractéristiques de résinât de sodium et de résinât de potassium.

Bandes (cm ⁻¹)	Fonctions organiques caractérisées
1250	Fonctions C=C des groupements insaturés
1124	Fonctions C-O des acides carboxyliques
1400-1450	Fonction C=O acides carboxylate
2871-3050	Fonctions C-H des groupements CH ₃ , CH ₂ , CH

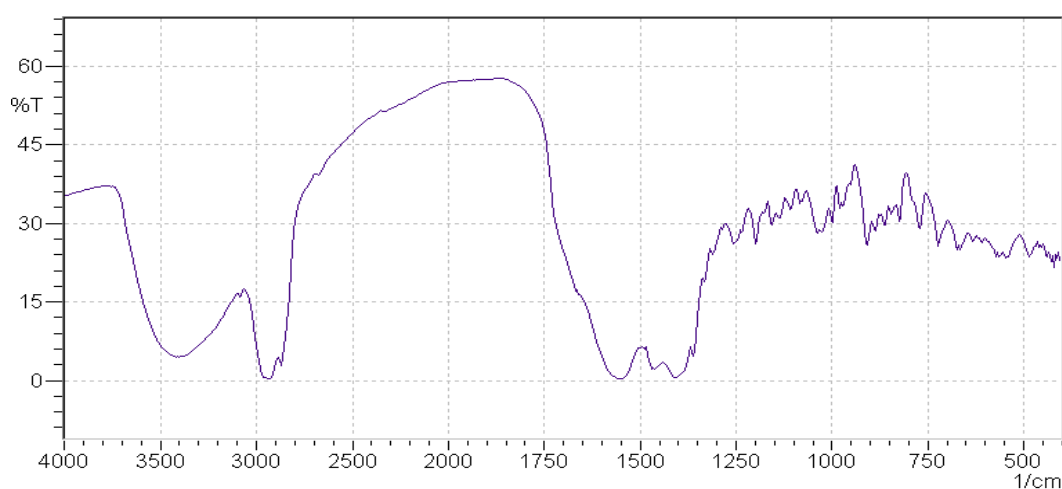


Figure IV.4 : Spectre IR de résinât de potassium.

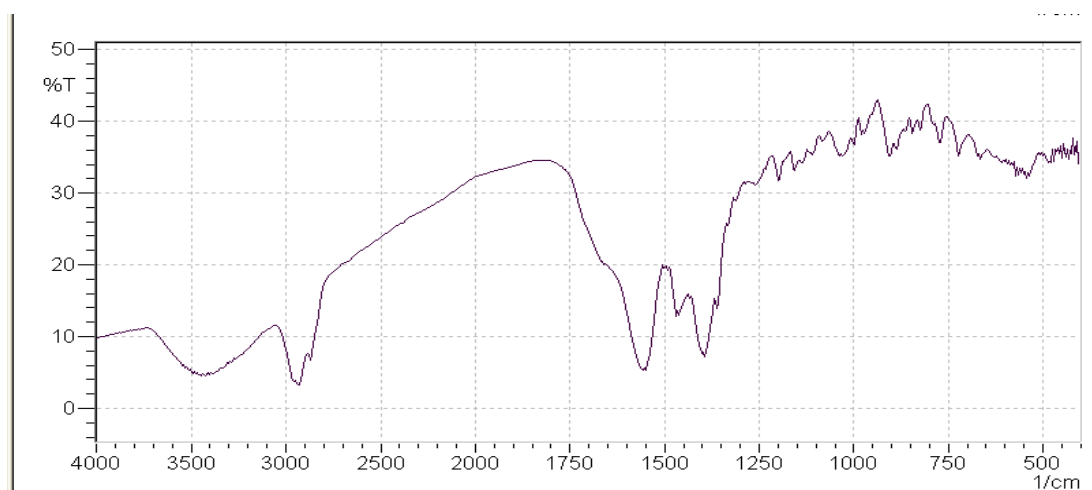


Figure IV.5 : Spectre IR de résinât de sodium.

Le spectre IR de résinât de sodium montre l'apparition de la bande de la liaison C=O carbonyle de carboxylate à 1400-1450 cm^{-1} qui confirme la saponification.

N222 UV visible

◆ Introduction

La spectroscopie moléculaire dans l'ultraviolet, le visible est largement utilisé pour l'identification d'innombrables espèces organiques. La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible est surtout employée en analyse quantitative et est probablement plus utilisée que toute autre méthode dans les laboratoires d'analyses chimiques.

Les résultats d'analyse sont placés dans le tableau suivant :

Tableau IV.6 : Les résultats d'analyse d'UV visible pour la colophane et le résinate de sodium.

Echantillon	$\lambda(\text{nm})$	ABS
Colophane	230	2.174
Résinât de sodium	295	2.137

Les résultats d'analyse nous ont montré que l'augmentation de la longueur d'onde d'absorption de 230 nm vers 295 nm à un effet bathochrome.

Les transitions observées de la colophane et le savon de résinât de sodium sont respectivement entre (180 à 300 nm) dans le domaine d'UV moyen et (~ 250 nm) dans le domaine d'UV visible correspondent aux liaisons de fonctions C = C et C = O.

Le solvant employé doit être transparent dans la région à étudier. Donc on a utilisé l'éthanol à 95% qu'il n'est pas très coûteux, bon solvant dans la plupart des cas et transparent à partir de 210 nm jusqu'au domaine du visible compris.

IV.2.3. Conclusion

Les différentes techniques d'analyse montrent la réussite de la réaction de saponification de la colophane par la soude NaOH. Ensuite nous avons effectué des analyses physico-chimiques sur le savon obtenu tels que le taux d'humidité, la teneur en alcali libre, le pH, test de solubilité, ces différents paramètres sont dans les normes.

IV.3. Résultats des analyses effectuées sur l'ester

◆ L'abiétate de méthyle

L'abiétate de méthyle a été synthétisé par l'estérification de l'acide abiétique avec le méthanol en présence de l'acide sulfurique. La réaction (voir le schéma IV.1) s'effectue par chauffage à reflux et donne un solide jaune (voir la figure IV.6) d'un rendement de 58 %.

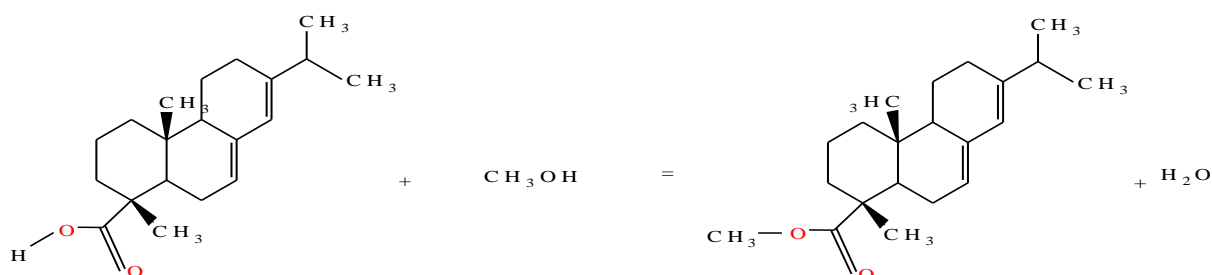


Schéma IV.1 : Réaction d'estérification de l'acide abiétique et le méthyle



Figure IV.6 : Ester obtenue
d'abiétate de méthyle.

◆ **L'abiétate de glycérol**

L'abiétate de glycérol a été synthétisé par l'estérification de l'acide abiétique avec le glycérol en présence de l'acide sulfurique. La réaction (voir le schéma IV.2) s'effectue par chauffage à reflux et donne un solide jaune (Figure IV.7) d'un rendement de 63 %.

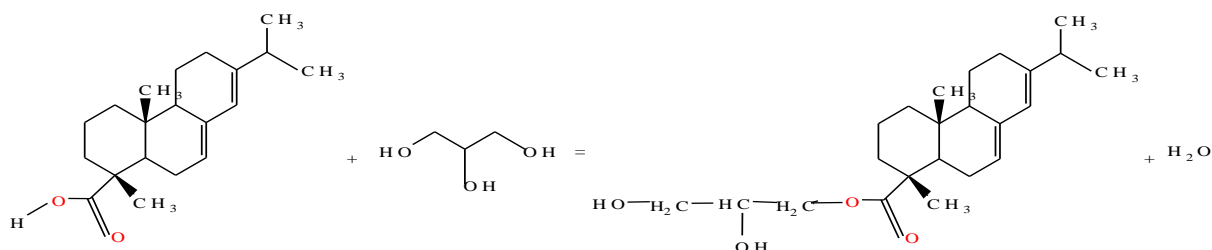


Schéma IV.2 : Réaction d'estérification de l'acide abiétique et le glycérol.



Figure IV.7 : Ester obtenue
d'abiétate de glycérol.

◆ **L'abiétate de l'amidon**

L'abiétate de l'amidon a été synthétisé par l'estérification de l'acide abiétique avec l'amidon en présence l'acide sulfurique. La réaction (voir le schéma IV.3) S'effectue par chauffage à reflux et donne un solide jaune (Figure IV.8) d'un rendement de 36 %.

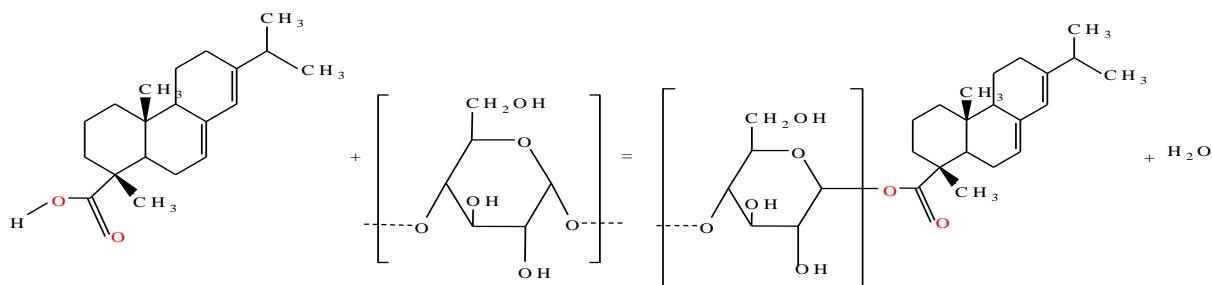


Schéma IV.3: Réaction d'estérification de l'acide abiétique et l'amidon.



Figure IV.8 : Ester obtenue d'abiétate de l'amidon.

◆ **L'abiétate de PEG-4**

L'abiétate de PEG-4 a été synthétisé par l'estérification de l'acide abiétique avec le PEG-4 en présence l'acide sulfurique. La réaction (voir le schéma IV.4) s'effectue par l'appareil de Dean Starck et donne un liquide visqueux de couleur marron foncé (FigureIV.9). D'un rendement de 69%.

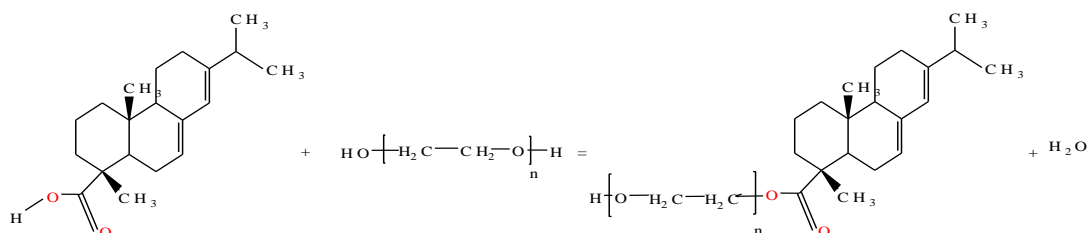


Schéma IV.4: Réaction d'estérification de l'acide abiétique et le PEG-4



Figure IV.9 : Ester obtenue d'abiétate de PEG-4.

IV.3.1. Analyses chimiques

IV.3.1.1. Test de solubilité

Le test de solubilité se fait en introduisant quelque grain du produit formé de colophane et de chaque ester dans 5 ml de l'hexane.

Les résultats des tests de solubilité sont représentés dans **le tableau IV.7.**

Tableau IV.7 : Tests de solubilité dans l'hexane et dans l'eau.

Produit	Colophane	Abiétate de méthyle	Abiétate de Glycérol	Abiétate de l'amidon	Abiétate de PEG-4
Hexane	Insoluble	Insoluble	Peu soluble	Soluble	Soluble
Eau	Insoluble				

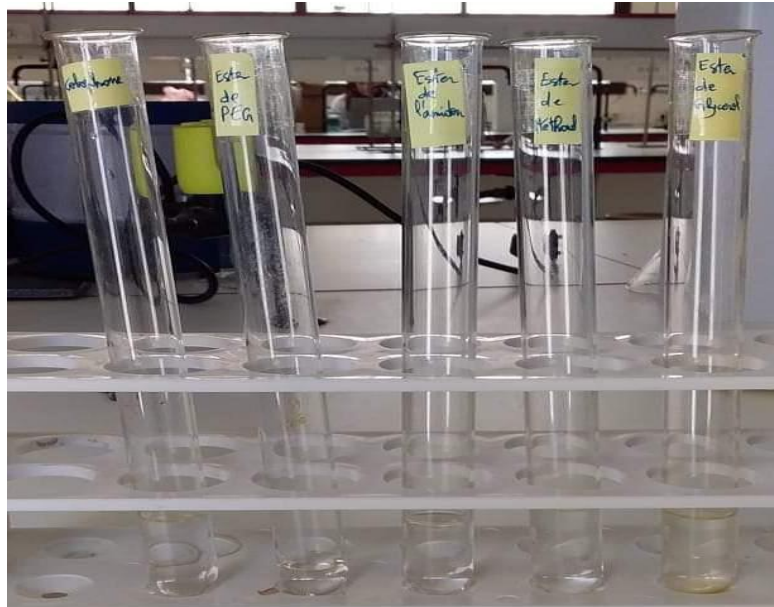


Figure IV.10 : Solubilité de Colophane, Abiétate de méthyle, Abiétate de Glycérol, Abiétate de l'amidon, Abiétate de PEG-4 dans l'hexane.

IV.3.2. Analyses caractéristiques

IV321. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

◆ Introduction

La spectroscopie d'absorption infrarouge est l'un des outils les plus puissants qui permettent de déterminer la structure de composés organiques. Elle joue également un rôle important en analyse quantitative.

IV.3.2.1.1. L'analyse par spectroscopie IR de l'abiétate de méthyle



Figure IV.11 : Spectre IR d'abiétate de méthyle.

Tableau IV.8 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour l'abiétate de méthyle.

Bandes (cm-1)	Fonctions organiques caractérisées
1000-1250	Fonction C-C
1200-1320	Fonction carbonyle C-O d'ester
1250	Fonctions C=C des groupements insaturés
1695	Fonction carbonyle C=O ester
2871-3000	Fonction C-H des groupements CH ₃ , CH ₂ , CH

Le spectre IR d'abiétate de méthyle montre la liaison C = O à 1695cm⁻¹, une autre bande apparaît à 1200 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison C–O indique la présence d'ester.

On remarque la survie de certaines parties de groupe OH. Ces résultats confirment que le groupe ester est présent dans l'abiétate de méthyle mais il reste les traces de l'acide abiétique (l'estérification n'est pas totale).

IV.3.2.1.2. L'analyse par spectroscopie IR de l'abiétate de glycérol

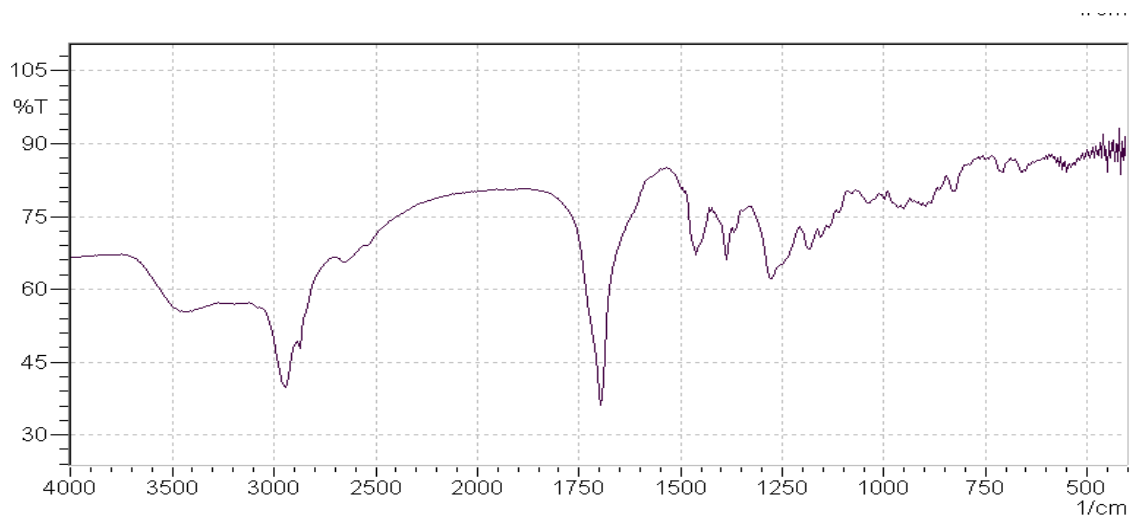


Figure IV.12 : Spectre IR d'abiétate de glycérol.

Tableau IV.9 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour l'abiétate de glycérol.

Bandes (cm ⁻¹)	Fonctions organiques caractérisées
1200-1340	Fonction carbonyle C-O d'ester
1250	Fonction C=C des groupements insaturés
1693	Fonction carbonyle C=O d'ester
2871-3000	Fonction C-H des groupements CH ₃ , CH ₂ , CH

Le spectre IR d'abiétate de glycérol montre la liaison C = O à 1693cm⁻¹. Une autre bande apparaît à 1200 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation de la liaison C–O confirme la présence d'ester. On remarque que certains groupes OH n'ont pas réagi car l'estérification n'est pas totale.

IV.3.2.1.3. L'analyse par spectroscopie IR de l'abiétate de l'amidon

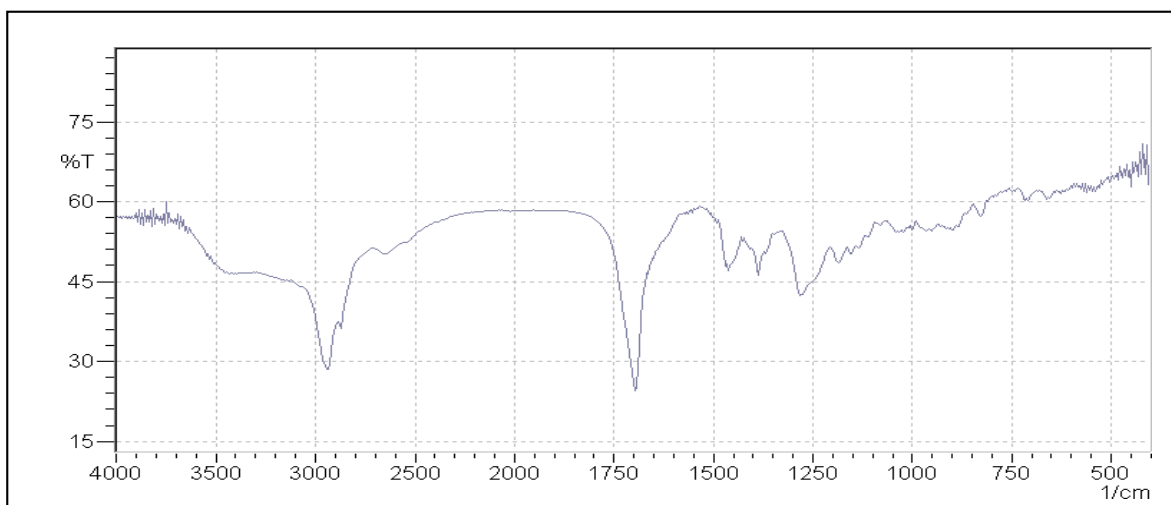


Figure IV.13 : Spectre IR de d'abiétate de l'amidon.

Tableau IV.10 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour Abiétate de l'amidon.

Bandes (cm-1)	Fonctions organiques caractérisées
929 -526	Squelette (conformation)
1020	Fonction carbonyle C-O-H
1082	Fonction carbonyle C-O-C unité glucose
1159	Fonction carbonyle C-O-C α -1 ,4 liaison glucose
1250	Fonctions C=C des groupements insaturés
1700-1720	Fonction carbonyle C=O
2882-3000	Fonctions C-H des groupements CH ₃ , CH ₂ , CH

Le spectre IR d'abiétate de l'amidon montre une bande à 1720 cm⁻¹ caractéristique de carboxylate d'ester.

La plupart des bandes caractéristiques d'amidon sont :

La bande à 3442 cm⁻¹ est attribuée à la liaison (OH).

Les bandes successives à 1159 et à 1020 cm⁻¹, 1082 cm⁻¹ sont caractéristiques C-O-C α-1,4 liaison glucose, C-O-H, C-O-C unité glucose. Les vibrations du squelette apparaissent à 929-526 cm⁻¹.

La bande à 2930 cm⁻¹ correspond à l'élongation des CH₂.

IV.3.2.1.4. L'analyse par spectroscopie IR de l'abiétate de PEG-4.

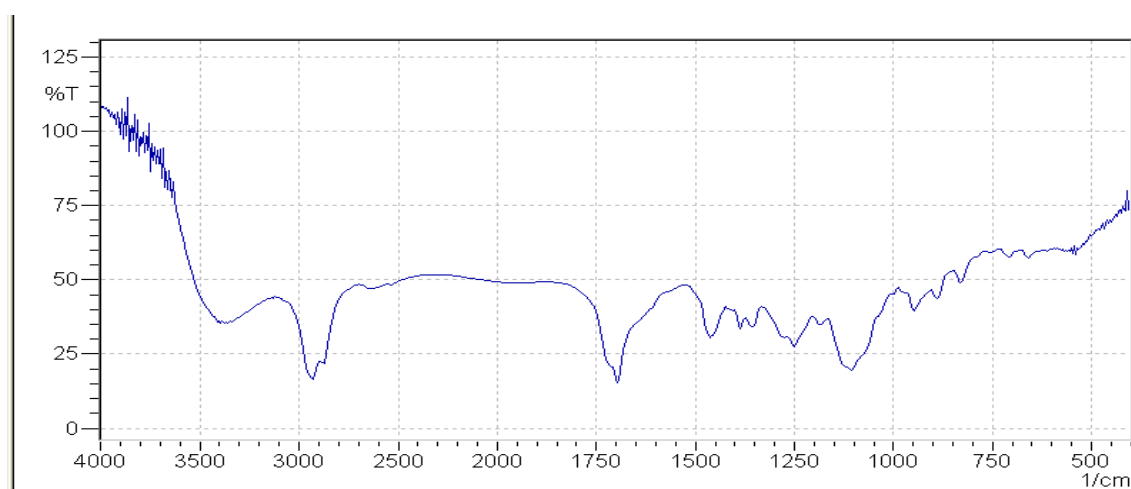


Figure IV.14 : Spectre IR de l'ester de PEG.

Tableau IV.11 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour Abiétate de PEG-4.

Bandes (cm ⁻¹)	Fonctions organiques caractérisées
1200-1340	Fonction carbonyle C=O
1250	Fonction C=C des groupements insaturés
1210 -1260	Fonction C-O d'esters
1697	Fonction carbonyle C=O d'ester
2871-3000	Fonction C-H des groupements CH ₃ , CH ₂ , CH

Le spectre IR d'abiétate de PEG-4 montre la liaison C = O à 1697cm⁻¹.

Une autre bande apparaît à 3110 vers 3600 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de valence de la liaison O-H libre dans le PEG-4.

La disparition de la liaison O-H lié d'acide confirme qu'il est estérifié.

IV.3.2.2. L'analyse par spectroscopie RMN¹H et de RMN¹³C de l'abiétate de PEG-4.

IV.3.2.2.1. Spectroscopie RMN¹H:

◆ Colophane

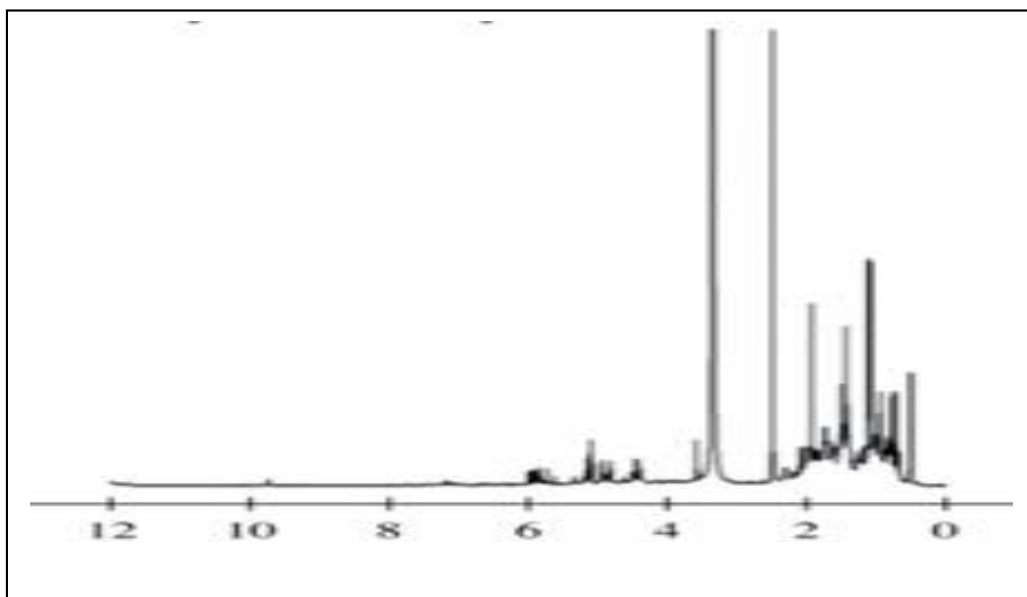


Figure IV.15 : Spectre RMN¹H de colophane

Interprétation

Dans le spectre RMN¹H correspondant à la colophane les zones caractéristiques peuvent être distinguées.

Les signaux compris entre 0,5–0,8 et 1,0–1,2 sont générés par de groupes méthyle [85,86].

La région comprise entre 1,3 et 2,0 ppm est un groupe de signaux de grande multiplicité, associés à groupes méthylène.

Dans la plage de 5,0 à 6,0 ppm, on peut l'observer signaux associés aux liaisons oléfinique, endo et exocyclique, qui indiquait la présence de l'acide abiétique. En outre, à 6,8–7,3 ppm, il existe quatre signaux caractéristiques (3 aromatiques protons) pouvant être associés à l'acide déhydroabiétique.

L'étude des deux spectres nous a permis de déduire que la structure de colophane consiste en un mélange d'acides résiniques parmi lesquels il y a l'abiétique, le déhydroabiétique et le levopimarique acides en tant que composés majeurs.

◆ Abiétate de PEG-4

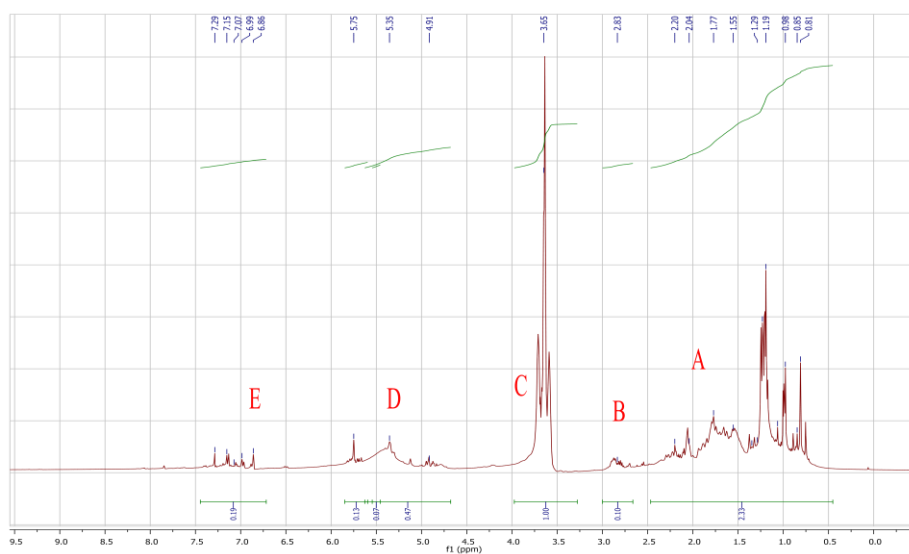
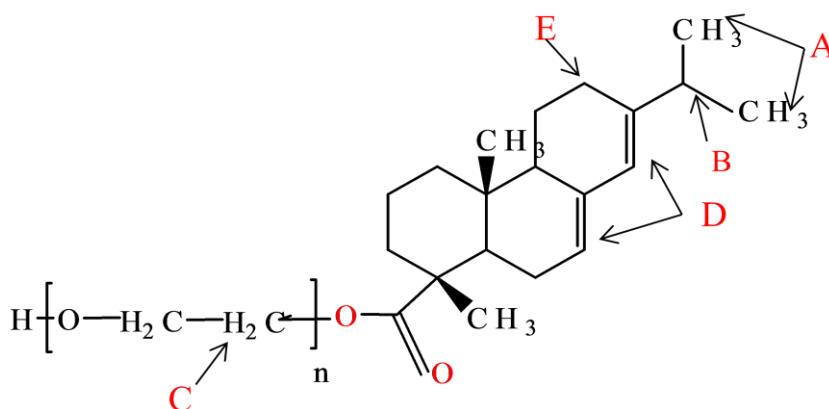


Figure IV.16 : Spectre RMN¹H de l'abiétate de PEG-4.

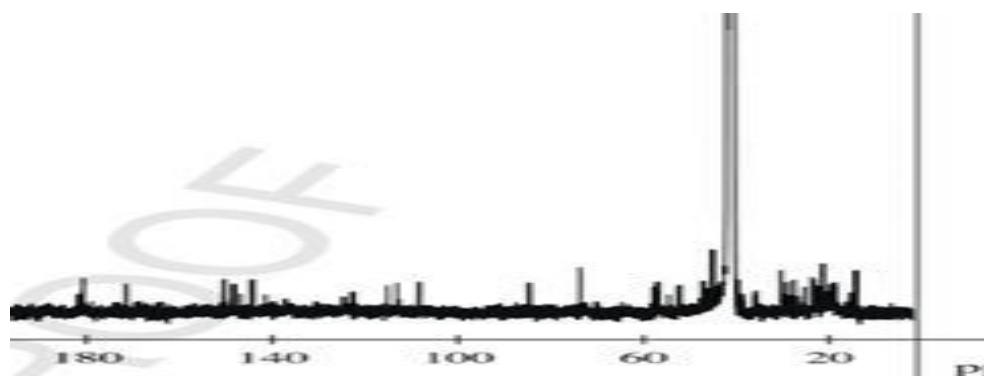
Interprétation

Schéma IV.5 : Interprétation de RMN¹H de l'abiétate de PEG-4.

En plus des signaux caractéristiques de la colophane (**Figure IV.15**), on observe dans le spectre de la colophane modifié par PEG-4 (**Figure IV.16**), l'apparition d'un grand pic singulet correspondant aux protons du segment d'oxyde d'éthylène (O-CH₂-CH₂) à environ 3.7 ppm ce qui confirme la réaction d'estérification.

IV.3.2.2.2. Spectroscopie R MN¹³C

♦ Colophane

Figure IV.17: Spectre RMN¹³C de colophane.

Interprétation

Entre 120 et 135 ppm a révélé l'existence d'un profil caractéristique de cyclique oléfine set systèmes aromatiques. De plus à 179, 6 ppm, il a été observé un signal confirmant l'existence de fonctions carboxyliques Groupe. Enfin, la zone typique des signaux correspondant aux atomes de chaînes carbonées saturées et sous-systèmes cycliques (CH) ; (CH₂) est observés entre 17 et 28 ppm [85].

Le spectre RMN¹³C correspondait à celui observé dans le spectre RMN¹H

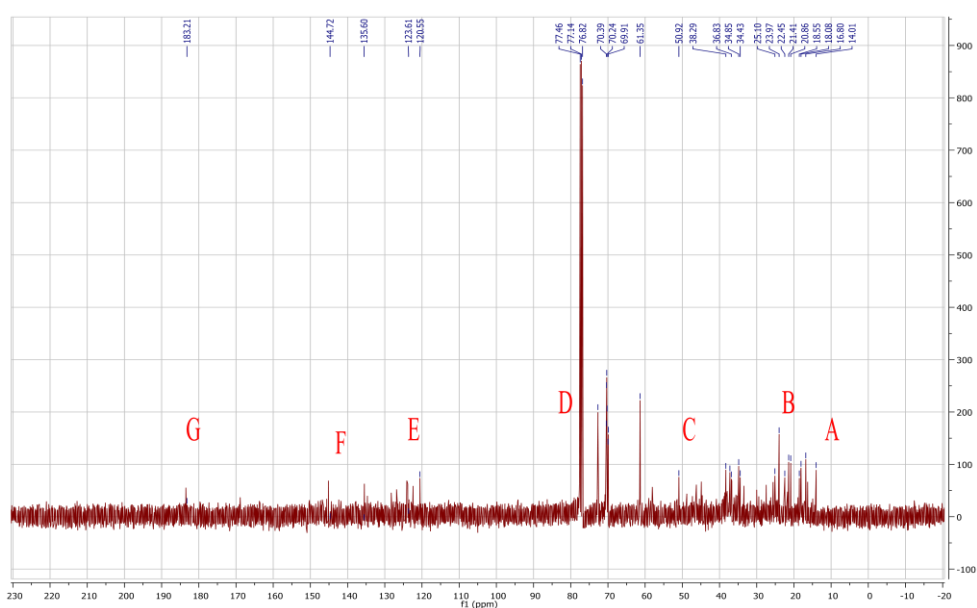
◆ Abiétate dePEG-4

Figure IV.18 : Spectre RMN¹³ C de l'abiétate de PEG-4.

IV.3.3. Conclusion

Dans ce travail, nous avons entrepris la synthèse de quatre dérivés colophoniques par estérification de l'acide abiétique sur les alcools respectives (le méthanol, le glycérol, l'amidon, le PEG-4). Les rendements sont relativement moyens.



CONCLUSION

ET

PERSPECTIVES



CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La colophane est composée en (90%) de l'acide résinique qui est des acides diterpènes mono – carboxyliques. De la formule brute $C_{20}H_{30}O_2$, comprenant de nombreux isomères, et 10% de composés neutres, principalement terpéniques, pouvant comprendre des alcools, des esters, des aldéhydes et des hydrocarbures. Elle est utilisée comme collante, émulsifiante et décapante.

Nous avons présenté les propriétés de la colophane, un aperçu complet des différentes modifications chimiques décrites dans la littérature.

Nous avons synthétisé cinq dérivés colophoniques d'une part par saponification de l'acide abiétique avec la soude (le résinât de sodium) et d'autre part par l'estérification de l'acide abiétique avec les alcools (le méthanol, le glycérol, l'amidon, le PEG-4) ces dérivés sont obtenus par des réactions à reflux donnant lieu respectivement à des dérivés abiétate de méthyle, abiétate de Glycérol, abiétate de l'amidon, l'abiétate de PEG-4. Avec des rendements moyens.

La discussion des résultats obtenus est réalisée sur les données spectroscopiques IR et UV- visible des produits synthétisés et le RMN¹H et RMN¹³C pour l'abiétate de PEG-4 en attribuant respectivement les bandes d'absorption caractéristiques des différents groupements fonctionnels, les longueurs d'ondes maximales et les déplacements chimiques des différents hydrogènes et carbones.

Différents facteurs aidant à l'identification de ces produits sont donnés et comparés avec ceux de la littérature tels que l'indice d'acide (162.20mgKOH/g), l'indice de saponification (171,28 mg KOH/g), l'indice d'ester (9.08 mg KOH/g) qui ont révélé leur conformité aux normes.

L'apparition de la bande à 1700cm⁻¹ dans le spectre IR de la colophane indique la présence des groupes fonctionnels de la liaison C=O, Le test de CCM indiquant la présence majoritaire d'acide abiétique, suivie de 4 taches moins intenses correspondantes autres isomères d'acide abiétique.

Les analyses physico-chimiques de notre savon, tels que le taux d'humidité, la teneur en alcali libre, le pH, la solubilité ont révélé leur conformité aux normes. Le groupement d'ion carboxylate de savon à 1400 à 1450 cm⁻¹ constitue un bon marqueur caractéristique pour confirmer la saponification. Les résultats d'analyse d'UV-visible montrent que la saponification a un effet bathochrome et permet l'augmentation de la longueur d'onde d'absorption de 230 nm vers 295 nm.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'analyse IR montre l'apparition des bandes à 1720 à 1740 cm^{-1} de la liaison C=O et à 1200 cm^{-1} de la liaison C-O correspondantes à la formation des esters pour chaque alcool utilisé.

L'analyse par RMN¹H et RMN¹³C confirme la structure obtenue de l'abiétate de PEG-4. Cependant toutes ces méthodes d'identification restent insuffisantes pour la détermination structurale des produits synthétisés, une étude par HPLC ou par spectroscopie de masse est plus que nécessaire.



Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] Zinkel, D. F. Russell, J., Naval Stores; Production, Chemistry, Utilization, Pulp Chemicals Association, New York 1989.
- [2] Botham, P. A., Lees, D., Illing, H. P. Malmfors, T., Regul. Toxicol. Pharmacol. 2008, 52, 257-263.
- [3] Sadhra, S., Gray, C. N. Foulds, I. S., J. Chromatogr. B, Biomed. Sci. Appl. 1997, 700, 101-110.
- [4] Mandaogade, P. M., Satturwar, P. M., Fulzele, S. V., Gogte, B. B. Dorle, A. K., React. Funct. Polym. 2002, 50, 233-242.
- [5] Watson, S. I., Cain, J. R., Cowie, H. Cherrie, J. W., Ann. Occup. Hyg. 2001, 45, 669-676.
- [6] Joye, N. M. Lawrence, R. V., J. Chem. Eng. Data 1967, 12, 279-282.
- [7] Olivares-Pérez, A., Ibarra-Torres, J. C., Ortiz-Gutiérrez, M., Pérez-Cortés, M. Fuentes-Tapia, I., Opt. Mater. 2005, 27, 1825-1831.
- [8] Zinkel, D. F. Russell, J., Naval Stores; Production, Chemistry, Utilization, Pulp Chemicals Association, New York 1989
- [9] Fiebach, K. Grimm, D., Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Berlin 2002.
- [10] A. Tschirch, Arch. Pharm., 1908, 246, 293.
- [11] K. H. Bauer and K. Gonser, Chem. Umschau, 1926, 33, 250.
- [12] Zinkel, D. F., Russell, J. 1989. Naval Stores : Production, Chemistry, Utilization. New York (NY) : Pulp Chemicals Association.
- [13] L. Westerberg, Rec. Trav. Chim., 1929, 48, 580.
- [14] L. Ruziicka, Helv. Chim. Acta. 1931, 14, 233, Annalen, 1929, 469, 147.
- [15] J. Schreiber, Annalen, 1927, 453, 82.
- [16] Walpamur Co., B.P. 457,076.
- [17] Harmann and Kroll, Archive der. Pharm., 1927, 205, 214.
- [18] L. Ruziicka, et al. Helv. Chim. Acta, 1926, 9, 962.
- [19] L. Hellinckx, Paint Technology, 1939, 4, 235 ; 273 ; 325 ; 349 ; 375.
- [20] N. Schutzenberger, F.P. 16,472.
- [21] Audin, (1938) : the pine gemstone in France-ED Berger, 121p.
- [22] Von. Aufsess; (1976). Investigation into the possibility of distillation of Aleppo pine gem stone in the Aurès Massif, Minister of Agriculture P49
- [23] Coppen J. J. W. & G. A. Hone, 1995.- Gum naval stores : turpentine and rosin from pineresin. Natural IR resources Institute, FAO, Rome, 62 p.
- [24] Mills, J. S. & White, R. Organic Chemistry of Museum Objects. 2nd Ed. (1994).

Références bibliographiques

- [25] Scalarone, D., Duursma, M. C., Boon, J. J. & Chiantore, O. MALDI-TOF mass spectrometry on cellulosic surfaces of fresh and photo-aged di- and diterpenoid varnish resins. *J. Mass Spectrom* 40, 1527–1535 (2005).
- [26] Vieillescazes, C., Archier, P. & Pistre, M. S. Study of Post-Byzantine Icon Varnishes by Chromatographic and Spectroscopic Methods. *Stud. Conserv.* 50, 37–44 (2005).
- [27] Terrisse, F.P. 334,300.
- [28] Coffignier, F.P. 497,843.
- [29] Bracking, U.S.P. 1,262,302
- [30] Souto, J.C., Yustos, P., Ladero, M. Garcia-Ochoa, F. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 3504-3511.
- [31] Atta, A. M., El-Saeed, S. M. Farag, R. K. *React. Funct. Polym.* 2006, 66, 1596-1608.
- [32] Liu, X., Xin, W. Zhang, J. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 2520-2524.
- [33] T. E. Thanos., 1978, US 4105462, US 4105462, Non-crystallizing rosin.
- [34] Yamada, A., Ezaki, Y., Matsuo, K., Yarita, T. Nomura, A. *J. Chromatogramme. A.* 1995, 709, 345-349.
- [35] Illing, H. P. A., Malmfors, T. Rodenburg, L., *Regul. Toxicol. Pharm.* 2009, 54, 234-241.
- [36] Luong, J. H. T., Rigby, T., Male, K. B. Bouvrette, P., *Electrophoresis* 1999, 20, 1546-1554.
- [37] Kamaya, Y., Tokita, N. Suzuki, K., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2005, 61, 83-88.
- [38] Pin ova. "Technical Data: Pexite
FF." *Pinova Solutions*. 2013. <http://www.pinovasolutions.com/products/> (accessed 737 September 13, 2013).
- [39] Bardyshev I.I., G. Ya & R.I. Zen'ko, 1970. - Properties and chemical composition of colophony and turpentine produced from Bulgarian oleoresin from *Pinus Sylvester's* and *Pinus nigra*. *Biologiya*, 8, 113-120.
- [40] A. Stiel, G.P. 548,394. *Chem. Industries*, 1932, 28, 1424.
- [41] F.P. 804,344.
- [42] J. Sommer, G.P. 641,934.
- [43] A. Mann, *Farb. u. Lack*, 1934, 146 ; 158.
- [44] G. Dantho, *Chim. Peint.*, 1939, 2, 32.
- [45] Wiyono, B., S. Tachibana, et al. (2006). "Chemical Compositions Of Pine Resin, Rosin And Turpentine Oil From West Java." *Indonesian Journal of Forestry Research* 3(1): 7-17.
- [46] Coppen J.J.W. & G.A. Hone, 1995. - Gum naval stores : turpentine and rosin from pine

Références bibliographiques

resin. Natural Resources Institute, FAO, Rome, 62 p.

[47] G.A. Smoke, Handbook for pulp & paper technologists. Joint Text book Committee 391 of the Paper Industry, (1982).

[48] J.M. Guess, Rosin sizing of paper making fibers, Tape 72 (1989) 77–80.

[49] KARLBERG A.T. - Colophony - in :KanervaL., Elsner P., Wahl berg J.E.,Maibach H.I. (Eds). Handbook of occupational dermatology. Berlin, Springer-Verlag, 2000, chap. 64, pp. 509-516.

[50] SADHRA S., FOULDS I.S., GRAYC.N., KOHD., GARDINER K. - Colophony - uses, health effects, air borne measurement and analysis. The Annals of the Occupation al Hygiene, 1994, 38 (4), pp.385-396.

[51] DOWNS A.M.R., SANSOM J.E. Colophony allergy: à review. Contact Dermatitis, 1999, 41 (6), pp. 305-310

[52] GÄFVERT E., BORDALO O., KARLBERG A.T. - Patch testing with allergens from modified resin (colophony) discloses additional cases of contact allergy. Contact Dermatitis, 1996, 35 (5), pp. 290-298.

[53] KARLBERG A.T., LIDEN C., EHRIN E. - Colophony in mascara as cause of eyelid dermatitis. Chemical analyses and patch testing. Acta dermato-venereologica, 1991, 71(5), pp. 445-447.

[54] KARLBERG A.T., MAGNUSSON K. - Rosin components identified in diapers. Contact Dermatitis, 1996, 34 (3), pp.176-180.

[55] FOUSSEREAU J. - Guide of Dermatologic allergology. Masson, Paris, 1991, 464 p.

[56] ANCONA A., AREVALO A., MACOTELA E. - Contact dermatitis in hospital patients. Dermatologic Clinics, 1990, 8 (1), pp. 95-105.

[57] KARLBERG A.T., LIDEN C. - Colophony (rosin) in newspapers may contribute to hand eczema. The British Journal of Dermatology, 1992, 126 (2), pp.161-165.

[58] Finback, K.Grimm, D., Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Berlin 2002.

[59] I. G. Farben industry, B.P. 505,194.

[60] K. Albert, G.P. 555,812.

[61] Libbey J. (2004). Progress in dermato-allergology. 4th Edition in Lille. P206

[62] Baulkers N. (2010). Experimental organic chemistry. OP4. 2013.

[63] Caubergs L. (2006). Soap production: Technical, economic and social aspects. P 07-53

Références bibliographiques

- [64] Martini M. (2011). Introduction to dermopharmacy and cosmetology. N °3rd Edition Lavoisier. P: 205-206.
- [65] Kone S. (2000). Improved Soap Manufacturing GATE Technical Information Ff
- [66] Caubergs L. (2006). The manufacture of soap: Technical, economic and social aspects. P 07-53.
- [67] Zinkel, D. F. Russell, J., Naval Stores; Production, Chemistry, Utilization, Pulp Chemicals Association, New York 1989.
- [68] Downs, A. M. R. Sansom, J. E., Contact Derm. 1999, 41, 305-310.
- [69] MERCELIN Berthelot (1827-1907) and Péan de Saint Gilles (1832-1863), T .P of the esterification, French higher school of chemistry, 198
- [70] Paint Oil 6- Chem. Rev., 1936, 98, 28.
- [71] Gervajio, G.C. (2005) Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volume 6 - Industrial and No edible Products from Oils and Fats, pp. 1-56. F. Shahidi, Ed. Sixth Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- [72] E. Mertens, L. Hellinckx, and De Hoffman, Bull. Soc. Chim. Beige, 1936, 45, 637.1939, 48, n, Mem.Inst. Colon.Beige, 1935.
- [73] C. L. Mantel, chapter on «Natural Resins for the Paint and Varnish Industry", in «Protective and Decorative Coatings", Vol. I, edited by J. J. Mattiello, John Wiley & Sons, New York, 1941, p.231.
- [74] Fruijtier-Pölloth, Claudia. Safety assessment on polyethylene glycols (PEG) and theirs derivatives as used in cosmetic products. Int. J. Toxicol. Review, 2005, Vol. 214, 1-38.
- [75] S. Tang, J. Li, H. Qin, Y. Yang, and Y. Lin, "Synthesis and structure characterization of rosin starch ester," Chemistry and Industry of Forest Products, vol. 31, pp. 55–60, 2011.
- [76] T. E. Thanos. , 1978, US 4105462, US 4105462, Non-crystallizing rosin.
- [77] Kumooka, Y., Forensic Sci. Int. 2008, 176, 111-120.
- [78] Loeblich, V. M., Baldwin, D. E., O'Connor, R. T. Lawrence, R. V., J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 6311-6313.
- [79] Wang, L., Chen, X., Liang, J., Chen, Y., Pu, X. Tong, Z., Chem. Eng. J. 2009, 152, 242- 250.
- [80] Liu, S., Xie, C., Yu, S. Liu, F., Catal. Commun. 2008, 9, 2030-2034.
- [81] Practical Works of organic chemistry. Ed. Dunod, Paris.
- [82] Company standard: the Company is certified according to ISO 9001: 2000
- [83] Determination of the Saponification number. French Association of Standardization. AFNOR, Paris, France.

Références bibliographiques

- [84] KONE S. (2000) Improved Soap Manufacturing GATE Technical Information F5f.
- [85] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, seven ed., John Wiley Inc., New York,2005.
- [86] Y. He, Y. Zhang, J. Lu, R. Lin, Isolation and structural elucidation of abietic acid as 418 the main adulterant in an herbal drug for the treatment of psoriasis, J. 419 Pharmaceut. Bio- med. Anal. 66 (2012) 345–348.



Annexes



Produit utilisées

I. La Colophane

La matière première utilisé est la colophane de gemme d'origine de Portugal.

Production	YS 303 8K	Client	Centre de développement rapide et soutenu
Lot Batch	L181015	Ordre de commande	
Quantité (Kg)	5	Date de départ	26-01-2018

◆ **Propriétés physiques et chimiques de l'acide abiétique**

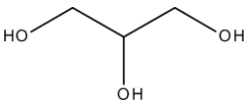
Description	
Synonymes	<ul style="list-style-type: none"> • acide 13-isopropylpodocarpa-7-13-diène-15-oïque <p>Cet acide est également connu sous d'autres noms tels que:</p> <ul style="list-style-type: none"> • acide de colophane • acide abiétinal • acide silvique • acide 13-isopropylpodocarpa-7-13-diène-15-oïque (1R, 4aR, 4bR, 10aR) -déca hydro-1,4a-diméthyl-7- (1-méthyléthyl) -1-1, 2, 3, 4,4a, 4b, 5, 6, 10,10-phénanthrène carboxylique acide
Formule brute	C ₂₀ H ₃₀ O ₂
Propriétés physico-chimiques	
Masse Molaire	302.45 g/ mol
Point d'ébullition	250 ° C
Point de fusion	173 ° C ° C
Solubilité	<p>Cet acide n'est pas soluble dans l'eau.</p> <p>Il est soluble dans des substances telles que:</p> <p>De l'alcool, éther éthylique, sulfure de carbone, chloroforme, benzène, acétone, solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium</p>
Stabilité	<p>C'est un acide stable.</p> <p>Cet acide est combustible.</p> <p>Il n'est pas compatible avec les agents oxydants forts</p>

II. glycérol

◆ Définition

Le glycérol est inodore, incolore, de nature visqueuse et existe sous forme de liquide au goût sucré. Il peut être dérivé naturellement aussi bien que de la matière première pétrochimique. Le glycérol a une grande variété d'applications et constitue l'une des substances chimiques les plus précieuses et les plus polyvalentes de la nature. Il peut être utilisé comme émollient, solvant, édulcorant, dans les formulations pharmaceutiques, les cosmétiques, les produits alimentaires et les articles de toilette. Il est très stable et peut être facilement stocké à une température normale. De plus, il n'est pas irritant et n'a pas d'impact négatif sur l'environnement.

◆ Propriétés physiques et chimiques

Description	
Formule de structure	
Synonymes	1, 2,3-Propane triol, Trihydroxyl propane, Glycérine
Formule brute	$C_3H_8O_3$
Formule chimique	$(HOCH_2)_2CHOH$
Propriétés physicochimiques	
Masse Molaire	92,1 g / mol
Densité	1,26 g / cm ³ (20 ° C)
Point d'ébullition	290 ° C
Point de fusion	18 - 20 ° C
Solubilité	Soluble dans d'acétate d'éthyle, acide abiétique Insoluble dans le benzène, le chloroforme, les huiles, CCl ₄ , CS ₂ , l'éther de pétrole
Miscibilité	Miscible avec l'eau, l'alcool

III. PEG

◆ Définition

Les PEG représentent une classe de composés dont la masse moléculaire varie de 200 à plus de 10 000 g.mol⁻¹. Les PEG et dérivés ayant des poids moléculaires moyens allant jusqu'à 600 g.mol⁻¹ sont des liquides visqueux incolores à température ambiante.

◆ Propriétés physiques et chimiques

Description	
Synonymes	Poly glycol, Polyéthylène oxyde, , PEG 200
Formule chimique	HO(C ₂ H ₄ O) nH
Propriétés physicochimiques	
Masse Molaire	190 – 210
Densité	1.124 g/cm ³ (20 °C)
Point d'ébullition	>150 °C
Point de fusion	-50 °C
Solubilité	70 l soluble

IV.L'amidon

◆ Définition

L'amidon est un sucre complexe qui sert de réserve glucidique chez les végétaux.

C'est l'équivalent du glycogène chez les animaux. L'amidon est un mélange de deux polysaccharides, l'amylose et l'amylopectine, dont les proportions sont variables selon les espèces.

◆ Propriétés physiques et chimiques

Description	
Formule chimique	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n
Propriétés physicochimiques	
Masse Molaire	
Point de fusion	200 °C
Solubilité	50 g·L ⁻¹ (eau, 90 °C)

