

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des procédés

N° : / 2024

MEMOIRE DE Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

SPECIALITE : Génie des procédés de l'environnement

Thème

Valorisation des déchets verts : application dans la catalyse hétérogène pour la préparation des molécules à usage pharmaceutique

- **BECHANI Yahia**
- **NAMOUS Naoual**

Date de soutenance : 30/06/2024

Jury de soutenance :

Président :	Dr. MEZREG Youcef	MAA	Univ de Jijel
Encadrante :	Dr. BELFERDI Fatiha	MCA	Univ de Jijel
Examinatrice :	Dr. BOURDJIBA Malika	MAA	Univ de Jijel
Représentant De l'incubateur :	Pr. MAHAMDILOUA Nabil	Professeur	Univ de Jijel

Promotion 2023/2024

Remerciements

En premier lieu, nous tenons tout d'abord à remercier le bon Dieu de nous a donné le grand courage et la bonne volonté pour accomplir ce travail.

Nous adressons nos sincères gratitudees à Dr **BELFERDI FATIHA**, d'avoir accepté de nous encadrer malgré ses engagements administratifs, et pour ces conseils et sa patience.

Nous souhaitons exprimer nos profondes reconnaissances aux membres des jurys pour nous avoir fait l'honneur de nous juger.

Nous exprimons notre profonde gratitude à la doctorante **BOUAFINA KHAWLA** pour son grand dévouement, ainsi qu'à toute l'équipe des laboratoires de génie des procédés

Nous remercions également tous les Enseignants du département de génie des procédés

Nous remercions toutes personnes qui ont contribué de près ou de loin de la réalisation

De ce mémoire.

Dédicace

Qui a dit que l'espoir a une fin
Avec l'aide de dieu je termine mon parcours.

Celui qui le veut peu réussir.

Je tiens à dédier ce travail à :

Tous ceux qui m'ont soutenue tout au long de mes études, l'âme bien vaillante de ma chère mère qui m'a appris que la patience finit toujours par payer.

Mon mari qui a été d'un grand soutien grâce à ses nombreux conseils, que dieu l'offre le bonheur et la santé.

Mes sœurs et mes frères ainsi à toute mes amies notamment Hanane pour leur soutien moral.

À toute ma famille.

Je dédie particulièrement et vivement la directrice de la direction de l'environnement de la wilaya de Mila « Mme BELAITOCHE Fatima » pour sa compréhension et son soutien ainsi toutes les collègues de la direction.

Dédicace

Je dédie ce travail à ma mère et à mon père pour leur amour et leurs sacrifices,
À mes frères Sohaib et Mohamed,
À ma grande famille,
Et à mes enseignants du département de génie des procédés de Jijel.

Yahia.B

Sommaire

Introduction

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1. La catalyse.....	3
1.1 Définition	3
1.2 Caractéristiques de la catalyse.....	3
1.2.1 L'activité	4
1.2.2 La sélectivité	4
1.2.3 L'empoisonnement.....	5
1.2.4 Autocatalyse	5
1.3 Les étapes d'une réaction catalytique.....	5
1.4 Les catalyseurs	6
1.4.1 Généralités.....	6
1.4.1.1) Fonctionnement.....	6
1.4.1.2) Types de catalyseurs.....	6
1.4.1.3) Spécificité.....	7
1.4.1.4) Réversibilité	7
1.4.1.5) Sélectivité	7
1.4.1.6) Régénération.....	7
1.4.1.7) La résistance thermique.....	7
1.4.1.8) La résistance mécanique.....	7
1.4.1.9) La surface de contact.....	8
1.4.1.10) Importance industrielle.....	8
1.4.1.11) Développement durable	8
1.4.2 Classification des catalyseurs	8
1.4.2.1 Classification selon l'état des constituants.....	8
1.4.2.1.1) Catalyseurs homogènes.....	8
1.4.2.1.2) Catalyseurs hétérogènes.....	9
1.4.2.1.3) Catalyseurs enzymatiques	9
1.4.2.2 Classification selon la nature des sites actifs	10
1.4.2.2.1) Catalyseurs oxydo-réduction	10

1.4.2.2.2) Catalyseurs acido-basiques	10
1.4.2.2.3) Catalyseurs de transfert de phase	11
1.4.2.2.4) Catalyseurs nucléophiles	11
1.5 Importance de catalyseur hétérogène dans la synthèse organique	11
1.6 Avantages et application des catalyseurs hétérogènes	12
2. Estérification	12
2.1 Définition	12
2.2 Propriétés	13
2.3 Synthèse des esters	14
2.3.1 Synthèse à partir des acides carboxyliques	14
2.3.1.1 Rendement de l'estérification	14
2.3.1.2 Cinétique de l'estérification	16
2.3.1.3 Mécanisme de l'estérification	15
2.3.1.3.1 Alcools primaires et secondaires	16
2.3.1.3.2 Alcools tertiaires	18
2.3.2 Synthèse à partir de dérivés d'acides carboxyliques	19
2.3.2.1 Réactions	19
2.3.2.2 Avantages et inconvénients	19
2.3.2.3 Mécanisme de l'estérification	20
3. L'aspirine (acide acétylsalicylique)	22
3.1 Historique	22
3.2 Structure de l'aspirine	23
3.3 Caractéristiques de l'aspirine	23
3.4 Synthèse chimique	24
3.5 Propriétés pharmacologiques et effet thérapeutique	25
3.5.1 Propriétés antipyrétiques	25
3.5.2 Propriétés antalgiques	25
3.5.3 Propriétés anti-agrégantes	25
3.5.4 Propriétés anti-inflammatoires	26
3.5.5 Propriétés uricosuriques	26
4. Salicylate de méthyle	26
4.1 Définition	26
4.2 Origine naturelle	27
4.3 Synthèse chimique	28

4.4 Effet thérapeutique	28
5. Pelures de banane	29
5.1 Structure des pelures de banane	29
5.2 Propriétés et composition	29
5.3 Utilisation et application des pelures de banane	30
6. Conclusion.....	31

Chapitre II : Matériel et méthodes

I- Préparation des cendres de peau de banane.....	33
II- Techniques de caractérisation.....	33
II-1 Spectroscopie infra-rouge FTIR.....	33
II-2 Diffraction des rayons X	34
II-3 La microscopie électronique à balayage (MEB) avec technique de test d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	34
II-4 Technique BET (Brunauer, Emmett et Teller)	37
II-5 Chromatographie sur couche mince CCM	37
II-6 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	37
II-7 Température de fusion (Tf)	38
III- Mise en œuvre des réactions d'estérification	38
III-1 Synthèse de salicylate de méthyle.....	38
III-2 Synthèse d'aspirine	39

Chapitre III : Résultats et discussion

I- Caractérisation du catalyseur.....	40
I-1 Caractérisation par FTIR	40
I-2 Caractérisation par la SEM.....	41
I-3 Caractérisation par DRX	42
I-4 Caractérisation par EDAX	43
II- Les réactions d'estérification.....	43
II-1 Synthèse de salicylate de méthyle par l'estérification de Fischer	43
II-1-1 Caractérisation du produit de la réaction	44
II-2 Synthèse de l'aspirine	45
II-2-1 Caractérisation du produit de la réaction	45
III - Calcul du rendement des réactions	46
III-1- Réaction de synthèse du Salicylate de méthyle	46

III -2- Réaction de synthèse du l'aspirine	47
IV – Etude de l'effet de quelques paramètres	48
IV-1- Effet de la quantité de catalyseur	48
IV-2- Effet de la température	50
IV-3- Effet de régénération du catalyseur.....	51
V - Conclusion	53

Conclusion et perspectives

Conclusion

Perspectives

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure 1 : Les étapes d'une réaction catalytique	6
Figure 2 : Réaction entre un acide carboxylique et un alcool	14
Figure 3 : Réaction d'hydrolyse de l'ester	14
Figure 4 : Mécanisme de l'estérification de Fischer	17
Figure 5: Formule mésomère d'acide carboxylique protoné.....	17
Figure 6 : Mécanisme d'estérification à partir d'un alcool tertiaire	18
Figure 7 : Formules mésomères d'acide carboxylique additionné d'un carbocation	19
Figure 8 : L'estérification par les chlorures d'acyles	19
Figure 9 : L'estérification par les anhydrides d'acides	20
Figure 10 : Mécanisme de l'estérification à partir des chlorures d'acyle	21
Figure 11 : Mécanisme de l'estérification à partir des anhydrides d'acide.....	21
Figure 12 : Saule blanc (<i>Salix alba</i>).....	22
Figure 13: Reine-des-prés (<i>Filipendula ulmaria</i>)	22
Figure 14 : Formule plane de la molécule d'acide acétylsalicylique ou aspirine	23
Figure 15 : Synthèse de l'acide acétylsalicylique par estérification.....	25
Figure 16 : Structure moléculaire du salicylate de méthyle	26
Figure 17 : Sources naturelles du salicylate de méthyle.....	27
Figure 18 : Synthèse du salicylate de méthyle par estérification	28
Figure 19 : Crème composée de salicylate de méthyle	28
Figure 20 : Pelures de banane.....	29
Figure 21 : Plan d'expérience	33
Figure 22 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier (FTIR).....	34
Figure 23 : microscope électronique à balayage	34
Figure 24 : Analyseur BET de surface	35
Figure 25 : chromatographie sur couche mince	36
Figure 26 : Spectromètre RMN	37
Figure 27 : Banc Köfler.....	38
Figure 28 : Synthèse de salicylate de méthyle.....	38
Figure 29 : Synthèse de l'aspirine	39
Figure 30 : spectre IR des cendres de pelures de banane	40
Figure 31 : la SEM des cendres de peau de banane	41
Figure 32: modèle DRX de cendres de peaux de banane calcinées	42

Figure 33 : Analyse EDAX des cendres de peau de banane	43
Figure 34 : Spectre infrarouge du de salicylate de méthyle	44
Figure 35: Spectre RMN 1H du de salicylate de méthyle	44
Figure 36 : spectre infrarouge de l'aspirine.....	45
Figure 37 : Effet de la quantité de catalyseur (t= temps ; R= rendement).....	49
Figure 38 : Effet de la température (t= temps ; R= rendement)	50
Figure 39 : Effet de régénération du catalyseur dans synthèse de salicylate de méthyle ...	52
Figure 40 : : Effet de régénération du catalyseur dans la synthèse de l'aspirine	52

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés de l'Aspirine	24
Tableau 2 : Effet de la quantité du catalyseur.....	49
Tableau 3 : rendements des réactions à température ambiante.....	50
Tableau 4 : Effet de la régénération du catalyseur	51

Liste des abréviations

A°	Angström
MeOH	Méthanol
CCM	chromatographie sur couche mince
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
RMN	Résonance magnétique nucléaire
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier
BET	Brunauer, Emmett et Teller
EDX	test d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie
MEB	Microscopie électronique à balayage
Tf	Température de fusion
Rf	Rapport frontale
R	Rendement
T	Température
qt	quantité
Min	Minute
h	heure
g	gramme
ml	milliliters
C°	Degré Celsius
M	Masse molaire
m	masse

Introduction

Introduction générale

La recherche de solutions durables et écologiques dans le domaine de la chimie verte est devenue une priorité dans notre société consciente de l'environnement. L'utilisation de déchets organiques comme catalyseur pour la synthèse de composés chimiques valorisés représente une avancée significative dans cette quête. [1].

En parallèle, la gestion des déchets organiques est un enjeu environnemental majeur. Chaque année, des millions de tonnes des déchets sont jetées, contribuant à la charge des décharges et aux émissions de gaz à effet de serre. Cependant, ces déchets possèdent des propriétés chimiques et physiques intéressantes, notamment une teneur élevée en cellulose, en lignine et en divers composés organiques, qui peuvent être valorisés de manière innovante [1].

La catalyse hétérogène, où le catalyseur est solide et distinct des réactifs en phase liquide ou gazeuse, joue un rôle crucial dans de nombreux processus industriels, notamment dans la synthèse de médicaments [1]. Les pelures de banane, riches en carbone et en minéraux, présentent une surface spécifique élevée et une porosité qui peuvent être exploitées pour la fixation de sites actifs catalytiques [2]. En outre, la transformation de ces déchets en catalyseurs contribue à la réduction des déchets organiques, s'alignant ainsi sur les principes de l'économie circulaire.

L'aspirine, ou acide acétylsalicylique, est l'un des médicaments les plus utilisés dans le monde pour ses propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. De même, le salicylate de méthyle, connu pour ses propriétés analgésiques et rubéfiants, est couramment utilisé dans les crèmes et onguents topiques. La synthèse industrielle de ces composés implique des réactions chimiques spécifiques qui peuvent bénéficier de l'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour améliorer l'efficacité et la sélectivité des processus [3]. Donc cette étude propose une analyse détaillée des paramètres physico-chimiques affectant le rendement et la durée de la réaction ; comme la quantité du catalyseur, la température et la régénération du catalyseur.

Introduction générale

Ce travail vise à caractériser les propriétés des pelures de banane traitées et à évaluer leur efficacité en tant que catalyseurs dans la réaction de synthèse de l'aspirine et de salicylate de méthyle par estérification de Fischer.

L'objectif est double ; démontrer l'applicabilité des déchets de banane dans des réactions chimiques complexes et contribuer à une chimie plus verte et plus durable.

En somme, Ce mémoire se concentre sur l'exploration des pelures de banane comme source potentielle de catalyseurs hétérogènes pour la production de l'aspirine et le salicylate de méthyle, deux composés d'une grande importance médicale et industrielle

Le mémoire sera structuré comme suit :

1. **Partie Bibliographique (chapitre 1)** : Une revue de la littérature qui analyse des travaux antérieurs sur la valorisation des déchets organiques et l'utilisation de catalyseurs hétérogènes.
2. **Matériels et Méthodes (chapitre 2)** : Description détaillée des techniques et procédures utilisées pour la production d'aspirine et de salicylate de méthyle.
3. **Résultats et Discussion (chapitre 3)** : Présentation et interprétation des données expérimentales.
4. **Conclusion et Perspectives** : Synthèse des principaux résultats, implications de l'étude et suggestions pour des recherches futures.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Chapitre I : synthèse bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence une revue bibliographique portant sur l'exploitation et la mise en valeur des déchets verts en tant que catalyseur naturel pour la production des molécules organiques à des fins thérapeutiques, notamment l'aspirine, par le biais d'une réaction d'estérification.

Cette valorisation des déchets, en l'occurrence les pelures de banane, offre plusieurs avantages dans notre procédé, car elle s'agit d'une méthode à la fois simple, efficace, économique, et le plus important qu'elle est respectueuse de l'environnement.

1. La catalyse

1.1 Définition

La catalyse est une science dont la naissance remonte au début du XIX^e siècle. Le terme catalyse (du nom grec : *katálusis*, « dissolution » signifiant « action de délier ») est introduit par **Jöns Jacob Berzelius**, l'un des fondateurs de la chimie moderne, en **1836** [1].

Une catalyse est un processus chimique dans lequel une substance, appelée catalyseur, qui ne subit pas de transformation et qui agit très rapidement et à concentration très faible, accélère la réaction chimique sans être consommée par celle-ci. Le catalyseur agit en abaissant l'énergie d'activation requise pour que la réaction ait lieu, facilitant ainsi la conversion des réactifs en produits. Il est ensuite régénéré et peut être réutilisé dans d'autres réactions [2].

Plus de **85 %** des produits chimiques d'aujourd'hui sont fabriqués en utilisant un processus catalytique, certains procédés industriels ne sont devenus possibles que grâce à l'utilisation de catalyseur [2]. L'emploi de la catalyse s'est surtout généralisé dans la fabrication des alcools, des acides, des aldéhydes, des phénols, des résines synthétiques et des matières plastiques, des caoutchoucs artificiels et des combustibles pour les moteurs, des colorants, des médicaments [1].

1.2 Caractéristiques de la catalyse

La capacité accélératrice des catalyseurs se distingue de celle d'autres facteurs tels que la température, la pression et la concentration des réactifs [1]. Un catalyseur possède les caractéristiques suivantes:

1.2.1 L'activité

L'activité du catalyseur mesure son effet accélérateur sur une réaction donnée. Suivant les conditions, on exprime l'activité d'un catalyseur soit en termes d'énergie d'activation, soit par la différence de vitesse des réactions catalytique et non catalytique, soit encore à l'aide du rendement en produit intéressant de la réaction principale pour des paramètres déterminés du régime technologique. Le plus souvent, l'activité du catalyseur est représentée en tant que le rapport de la constante de vitesse de la réaction catalytique à la constante de vitesse de la réaction non catalytique [1].

L'activité est fonction de plusieurs facteurs : de la composition, de l'aire et de la nature de la surface du catalyseur solide, des paramètres du régime technologique [1].

La température à laquelle un processus peut se dérouler dépend de l'activité du catalyseur. Plus le catalyseur est actif, plus basse est la température de fonctionnement, connue sous le nom de température d'amorçage. Idéalement, on cherche des procédés avec une température d'amorçage basse, ce qui dépend de l'activité du catalyseur et de la composition du mélange réactionnel. Tous les catalyseurs sont actifs dans un certain intervalle de températures, déterminé par la température d'amorçage (limite inférieure) et la stabilité thermique du catalyseur ainsi que des substances initiales et des produits de la réaction (limite supérieure). Certains catalyseurs ont un intervalle de travail très étroit, nécessitant une attention particulière. Abaisser même légèrement la température d'amorçage peut avoir un effet bénéfique sur le processus [1].

1.2.2 La sélectivité

La catalyse n'est pas uniquement le moyen d'accroître le rendement, c'est aussi un procédé permettant d'améliorer la qualité des produits obtenus. Par suite de l'action sélective de nombreux catalyseurs, action qui accélère la réaction de base et freine les réactions parallèles et parasites, les produits d'une transformation catalytique sont beaucoup plus purs. Il n'est donc plus nécessaire d'épurer et de concentrer les produits de la réaction, on peut se passer d'une moindre quantité de matière première. La rentabilité des procédés s'en trouve considérablement améliorée [1].

L'action sélective des catalyseurs a un effet bénéfique dans beaucoup de procédés industriels. On peut citer comme exemple d'une haute sélectivité catalytique le procédé d'oxydation catalytique de l'ammoniac dans la fabrication de l'acide nitrique. Le catalyseur au

platine accélère très nettement la réaction principale d'oxydation de l'ammoniac en oxyde nitrique [1].

1.2.3 L'empoisonnement

Une caractéristique importante des catalyseurs est leur empoisonnement, c'est-à-dire la perte partielle ou totale de l'activité sous l'action des impuretés étrangères présentes dans le mélange réactionnel, dites poisons catalytiques [1].

Des substances très diverses peuvent être des poisons catalytiques, suivant la nature du catalyseur et le type de la réaction. Les poisons les plus caractéristiques sont les combinaisons sulfurées [1].

Le catalyseur est empoisonné par sorption du poison à sa surface. La sorption pouvant être réversible ou irréversible, l'empoisonnement d'un catalyseur est également réversible ou irréversible. Quand l'empoisonnement du catalyseur est réversible, le catalyseur ne perd son activité que tant qu'il demeure en contact avec le poison. Un catalyseur empoisonné de façon irréversible perd définitivement son activité, car le poison entre en interaction avec la masse de contact pour former des composés stables dépourvus d'effet catalytique. Un tel catalyseur est à remplacer ou à régénérer [1].

1.2.4 Autocatalyse

Il existe des réactions chimiques où la catalyse est assurée par les produits de la réaction, elles sont dites autocatalytiques [1].

Contrairement à la catalyse ordinaire, où le rendement augmente avec le temps, dans les réactions autocatalytiques, la réaction débute lentement, puis s'accélère en raison de l'accumulation de produits servant de catalyseur. Enfin, la réaction ralentit à nouveau à mesure qu'elle se rapproche de l'équilibre. Ces processus sont souvent observés dans les réactions en chaîne impliquant des radicaux libres comme catalyseurs [1].

1.3 Les étapes d'une réaction catalytique

La réaction catalytique passe par cinq étapes consécutives (**Figure 1**) [30, 32]:

1. La diffusion des réactifs vers la surface active du solide.
2. L'adsorption des réactifs sur le catalyseur : Les réactifs sont adsorbés à la surface du catalyseur pour former un complexe activé. Dans ce complexe, les liaisons chimiques des

Chapitre I : synthèse bibliographique

réactifs sont partiellement affaiblies, ce qui réduit l'énergie d'activation nécessaire pour la réaction chimique.

3. La transformation chimique des espèces adsorbées : Les réactifs adsorbés réagissent pour former des produits.

4. La désorption des produits de la surface du catalyseur.

5. La diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Pour la première et la dernière étape, il faut que les réactifs puissent atteindre rapidement la surface active et que les produits puissent également s'en éloigner rapidement, pour que cette surface soit constamment alimentée pour être utilisée au maximum potentialité.

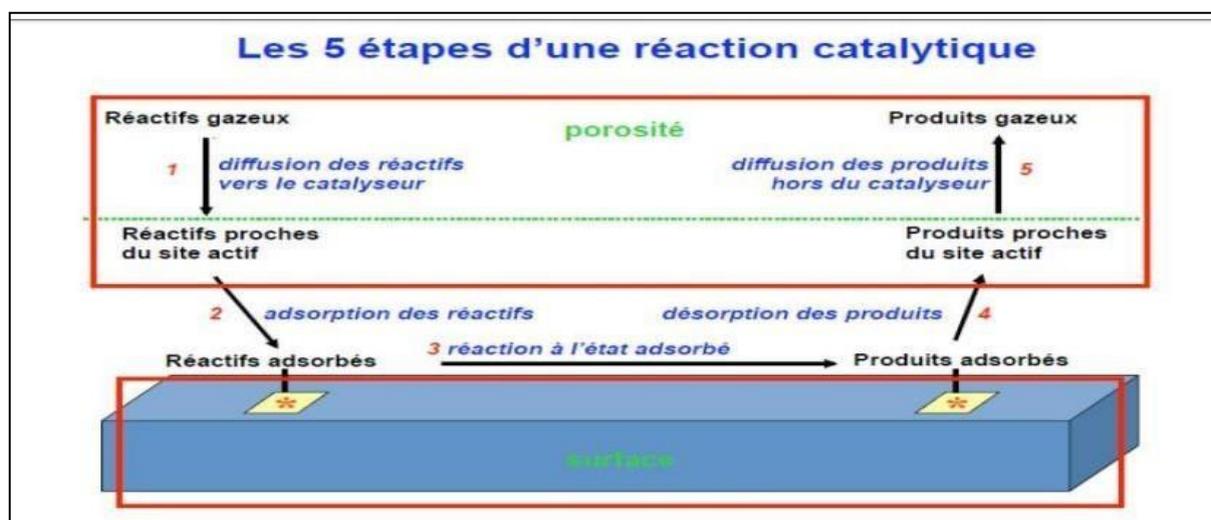


Figure1 : Les étapes d'une réaction catalytique [30].

1.4 Les catalyseurs

1.4.1 Généralités

Les catalyseurs sont des substances qui accélèrent les réactions chimiques sans être consommés dans le processus. Ils modifient la voie de réaction, permettant aux réactifs de se convertir en produits plus rapidement ou plus efficacement [4]. Voici quelques généralités sur les catalyseurs :

1.4.1.1) Fonctionnement : les catalyseurs fournissent un chemin réactionnel alternatif avec une énergie d'activation moindre, ce qui permet aux réactions chimiques de se produire à des températures et des pressions plus basses que celles nécessaires sans catalyseur [1].

1.4.1.2) Types de catalyseurs : bien que les catalyseurs naturels et synthétiques (ou chimiques) partagent la même fonction de catalyse, ils présentent des différences

Chapitre I : synthèse bibliographique

significatives en termes d'origine, **les catalyseurs naturels** sont souvent des enzymes, qui sont des protéines produites par les organismes vivants (animaux, plantes, micro-organismes) et **les catalyseurs synthétiques** sont fabriqués par l'homme et sont généralement des matériaux inorganiques ou des complexes organométalliques conçus pour accélérer des réactions chimiques spécifiques [1].

1.4.1.3) Spécificité : les catalyseurs peuvent être spécifiques à une réaction chimique ou à un type de réaction, mais certains peuvent également catalyser plusieurs réactions différentes [1].

1.4.1.4) Réversibilité : dans de nombreux cas, les catalyseurs peuvent favoriser à la fois la réaction directe et la réaction inverse, permettant ainsi d'atteindre un équilibre thermodynamique plus rapidement [1].

1.4.1.5) Sélectivité : certains catalyseurs peuvent influencer sélectivement la formation de certains produits parmi plusieurs possibles dans une réaction donnée, ce qui est crucial pour la fabrication de produits chimiques spécifiques [1].

1.4.1.6) Régénération : la régénération d'un catalyseur est le processus de restauration de l'activité catalytique du catalyseur après son utilisation. La régénération est importante car elle permet d'augmenter la durée de vie et l'efficacité du catalyseur, ainsi que de réduire les coûts liés au remplacement fréquent du catalyseur [6].

1.4.1.7) La résistance thermique : la résistance thermique d'un catalyseur hétérogène est sa capacité à conserver ses propriétés catalytiques à des températures élevées [36].

1.4.1.8) La résistance mécanique : la résistance mécanique est définie comme la capacité du catalyseur à résister aux contraintes mécaniques telles que les vibrations, les chocs et la pression qui peuvent survenir lors du processus de réaction [34].

Chapitre I : synthèse bibliographique

1.4.1.9) La surface de contact : c'est la surface active du catalyseur qui entre en contact avec les réactifs et qui catalyse la réaction chimique. Plus la surface de contact est grande, plus la quantité de catalyseur disponible pour catalyser la réaction est importante, ce qui augmente son efficacité [1].

1.4.1.10) Importance industrielle : les catalyseurs sont largement utilisés dans l'industrie chimique pour accélérer les réactions et économiser de l'énergie. De nombreux processus de fabrication, tels que la synthèse d'ammoniac dans la production d'engrais ou la fabrication de produits pharmaceutiques, dépendent de catalyseurs pour être viables économiquement [6].

1.4.1.11) Développement durable : les catalyseurs jouent un rôle essentiel dans le développement de processus chimiques plus respectueux de l'environnement. En permettant des réactions à des températures plus basses et en réduisant la quantité de déchets produits, les catalyseurs contribuent à rendre les processus de fabrication plus durables [6].

1.4.2 Classification des catalyseurs

1.4.2.1 Classification selon l'état des constituants

Selon l'état des constituants les catalyseurs peuvent être classés en trois types: homogène, hétérogènes, et enzymatiques.

1.4.2.1.1) Catalyseurs homogènes

Dans ce type, le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase. L'intérêt de ce type de catalyse est de contrôler la réaction qui se déroule sur un site unique dont l'environnement est bien défini, de plus, il est introduit en quantité inférieure par apport aux réactifs et permet d'accélérer une transformation chimique [7].

- Les catalyseurs homogènes sont souvent des ions métalliques, des complexes métalliques ou des molécules organiques [7].
- Ils agissent en formant des complexes temporaires avec les réactifs, facilitant ainsi la réaction chimique en abaissant l'énergie d'activation [7].
- Une caractéristique importante des catalyseurs homogènes est leur sélectivité pour une réaction chimique donnée. Ils peuvent catalyser une réaction spécifique dans un

Chapitre I : synthèse bibliographique

mélange de réactions concurrentes et produire le produit désiré avec une haute pureté. Cependant, leur utilisation peut présenter des défis en raison de leur faible stabilité, de leur toxicité et de la difficulté de les séparer du produit final [7].

1.4.2.1.2) Catalyseurs hétérogènes

Dans ce type, le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs. La catalyse hétérogène est plus fréquente dans l'industrie que la catalyse homogène [27].

- Les catalyseurs hétérogènes sont généralement des surfaces solides et insolubles dans les systèmes chimiques, souvent constituées de métaux ou d'oxydes métalliques, avec une grande surface spécifique [27].
- Ils agissent en fournissant un site actif où les réactifs peuvent se lier et réagir. Ces sites actifs peuvent être des défauts de surface, des sites de coordination ou des sites d'adsorption [28].
- Les réactions catalysées par des catalyseurs hétérogènes sont souvent utilisées dans des applications industrielles, notamment dans les procédés de raffinage pétrolier, la production d'ammoniac, et bien d'autres [28].

1.4.2.1.3) Catalyseurs enzymatiques

Les catalyseurs enzymatiques sont des protéines spécialisées appelées enzymes, qui accélèrent les réactions chimiques dans les organismes vivants. Contrairement aux catalyseurs inorganiques, tels que les catalyseurs homogènes et hétérogènes, les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui fonctionnent dans des conditions douces de température et de pH, typiques de l'environnement cellulaire [10].

- Ils se distinguent par une faible énergie requise pour effectuer la réaction chimique et une grande spécificité pour une réaction donnée, ainsi qu'un niveau élevé de sélectivité [12].
- Les catalyseurs enzymatiques sont souvent considérés comme des alternatives vertes et durables aux catalyseurs inorganiques, car ils peuvent fonctionner à des températures modérées et dans des conditions aqueuses, évitant ainsi l'utilisation de solvants organiques nocifs [13].

1.4.2.2 Classification selon la nature des sites actifs

Selon la nature des sites actifs, on distingue les types suivants des catalyseurs : oxydo-réduction, acido-basique, transfert de phase et nucléophile.

1.4.2.2.1) Catalyseurs oxydo-réduction

Les catalyseurs d'oxydoréduction, également appelés catalyseurs redox, sont des substances qui facilitent les réactions d'oxydation et de réduction en accélérant le transfert d'électrons entre les réactifs. Ces catalyseurs ne sont ni consommés ni modifiés chimiquement pendant la réaction, mais ils influencent la vitesse de la réaction en fournissant une voie de réaction alternative avec une énergie d'activation plus faible [21].

Dans une réaction d'oxydoréduction, l'espèce chimique qui perd des électrons est oxydée, tandis que celle qui gagne des électrons est réduite. Les catalyseurs d'oxydoréduction peuvent soit accélérer l'oxydation, soit la réduction, soit les deux processus simultanément.

Ces catalyseurs sont largement utilisés dans divers domaines, y compris la chimie industrielle, la catalyse enzymatique et même dans les processus biologiques dans le corps humain. Par exemple, les métaux tels que le platine, le palladium et le rhodium sont souvent utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydoréduction en raison de leur capacité à faciliter les transferts d'électrons [21].

1.4.2.2.2) Catalyseurs acido-basiques

Les catalyseurs acido-basiques, également connus sous le nom de catalyseurs acido-basiques bifonctionnels, sont des catalyseurs qui possèdent à la fois des sites acides et des sites basiques sur leur surface, cela signifie que ces catalyseurs peuvent accélérer des réactions qui impliquent des réactions d'acidité ou de basicité donc ils peuvent à la fois céder et accepter des protons aux réactifs, ce qui peut modifier leur charge, leur configuration spatiale ou leur réactivité chimique. Ils sont utilisés dans des réactions de chimie organique et inorganique, ainsi que dans des processus catalytiques industriels pour améliorer l'efficacité et la sélectivité des réactions chimiques [15].

En chimie organique, les catalyseurs acido-basiques sont souvent utilisés dans des réactions telles que les réactions d'addition, les réactions d'élimination et les réactions de condensation. Ils sont utilisés dans de nombreuses réactions industrielles, telles que la synthèse de produits pharmaceutiques, la production de biocarburants, la polymérisation et la production de produits chimiques fins [16].

1.4.2.2.3) Catalyseurs de transfert de phase

Ils sont des catalyseurs qui facilitent les réactions chimiques impliquant des réactifs dans deux phases immiscibles, généralement une phase aqueuse et une phase organique. Ces catalyseurs sont souvent des composés amphiphiles, ce qui signifie qu'ils ont à la fois une partie hydrophile (qui aime l'eau) et une partie lipophile (qui aime les graisses ou les huiles).

L'utilisation de ces catalyseurs permet de surmonter les limitations des réactions qui se produisent dans des milieux incompatibles, en facilitant le transfert des réactifs entre les phases. Par exemple, dans une réaction entre un substrat soluble dans l'eau et un réactif soluble dans un solvant organique, un catalyseur de transfert de phase peut permettre la réaction en favorisant le transport du réactif organique vers la phase aqueuse où réside le substrat [24].

Ils sont largement utilisés dans divers domaines, par exemple dans la synthèse de produits pharmaceutiques, la production de produits chimiques fins et la chimie des polymères. Ils offrent des avantages tels qu'une sélectivité améliorée, des conditions de réaction douces et une simplification des procédés [28].

1.4.2.2.4) Catalyseurs nucléophiles

Ils sont des substances qui facilitent les réactions chimiques en agissant comme des donneurs d'électrons. Le catalyseur fournit un site réactif riche en électrons qui attaque le substrat électrophile, favorisant ainsi la formation de produits désirés. Ils sont des molécules qui participent à des réactions de substitution nucléophile, où un nucléophile (une molécule ou un ion chargé négativement) remplace un groupe de départ dans une molécule. Les catalyseurs nucléophiles sont utilisés dans diverses applications comme la synthèse de produits pharmaceutiques, la chimie des matériaux et la chimie fine [23].

1.5 Importance de catalyseur hétérogène dans la synthèse organique

Les catalyseurs hétérogènes jouent un rôle essentiel dans la synthèse organique en offrant des avantages significatifs. Leur utilisation contribue également à obtenir des produits de manière plus sélective, limitant ainsi la formation de produits secondaires indésirables. Cette caractéristique revêt une importance particulière dans la synthèse de médicaments, où la pureté du produit final est cruciale [46].

De plus, leur nature solide permet une séparation facile des produits de réaction, simplifiant ainsi le processus de récupération du catalyseur. Cette capacité à être réutilisé de

Chapitre I : synthèse bibliographique

manière efficace contribue à réduire les coûts de production et les déchets associés aux procédés chimiques. En outre, les catalyseurs hétérogènes sont compatibles avec une gamme variée de conditions réactionnelles, ce qui les rend polyvalents et adaptés à une multitude d'applications en synthèse organique, tant en laboratoire qu'en industrie [45].

En résumé, ces catalyseurs sont non seulement des outils essentiels pour accélérer les réactions et améliorer les rendements, mais ils contribuent également à rendre les processus de synthèse organique plus durables et économiquement viables [46].

1.6 Avantages et application des catalyseurs hétérogènes

En raison de leur efficacité, de leur reproductibilité et de leur facilité de manipulation, les catalyseurs hétérogènes sont largement utilisés dans les procédés industriels de synthèse organique. Ils contribuent à réduire les coûts de production, à améliorer les rendements et à rendre les processus plus écologiques en réduisant les déchets et les sous-produits indésirables [40].

Une des fabrications industrielles où les catalyseurs hétérogènes (notamment le vanadium) jouent un rôle prépondérant est sans contestation la fabrication de l'acide sulfurique, ils sont aussi utilisés dans la production d'ammoniac, de carburants, de plastiques et de produits chimiques fins. Ainsi, on les retrouve dans les pots catalytiques des véhicules pour convertir les polluants nocifs des gaz d'échappement en substances moins nocives, telles que l'oxyde d'azote en azote, le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et les hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau, contribuant à promouvoir le développement durable [43].

2. Estérification

2.1 Définition

L'estérification a été étudiée pour la première fois en **1861** par Berthelot et Armand Péan de Saint-Gilles. C'est une réaction chimique dans laquelle un acide carboxylique (**R-COOH**) réagit avec un alcool (**R-OH**) pour former un ester et de l'eau. Cette réaction est catalysée par un acide fort, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique [3].

L'estérification est une réaction en chimie organique permettant de synthétiser un ester, qui est un composé organique neutre, peu soluble dans l'eau et soluble dans beaucoup de solvants usuels tels que l'éther diéthylique, il est dérivé d'un acide carboxylique

Chapitre I : synthèse bibliographique

(ou plus rarement d'un acide phosphorique ou sulfurique) dans lequel au moins un atome d'hydrogène de la fonction acide a été remplacé par un groupe alkyle ou aryle [3].

Les esters sont souvent des liquides volatils responsables des odeurs et des saveurs caractéristiques des fruits, des fleurs et d'autres substances aromatiques. Ils sont également largement utilisés dans l'industrie des parfums, des arômes, des plastiques, des solvants et d'autres produits chimiques. D'autre part, on les utilise dans le cadre de la protection de fonctions ; le caractère réversible de l'estérification permet de se servir des esters pour protéger les fonctions alcool et acide carboxylique [8].

2.2 Propriétés

Les propriétés d'une réaction d'estérification comprennent plusieurs aspects, c'est une réaction :

- **Réversible**, cela signifie que l'ester formé peut être hydrolysé pour reformer les réactifs (acide carboxylique et alcool) en présence d'eau et d'un catalyseur acide fort. Cette réversibilité est importante dans la régulation de l'équilibre entre les réactifs et les produits [3].
- **Lente**, en l'absence de chauffage et de catalyseur, la réaction entre l'alcool et l'acide carboxylique est quasi-nulle [3].
- **Équilibrée**, donc limitée quelle que soit la température [3].
- **Limitée** par leur réaction inverse (l'estérification est limitée par l'hydrolyse de l'ester formé) [3].
- **Athermique**, elle ne nécessite pas d'apport d'énergie thermique (chaleur) pour se produire et ne dégage pas d'énergie thermique. Ce qui ne signifie pas qu'un apport d'énergie thermique soit sans effet sur ces transformations [3].
- **Influencée par plusieurs facteurs**, notamment la nature des réactifs (Les caractéristiques des acides carboxyliques et des alcools utilisés, tels que leur structure chimique, leur polarité et leur réactivité, peuvent affecter la vitesse et le rendement de la réaction d'estérification), le choix du catalyseur utilisé pour accélérer la réaction, la température (les températures plus élevées favorisent une vitesse de réaction plus rapide et permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification, mais elles peuvent également conduire à des réactions secondaires indésirables ou à une hydrolyse de l'ester formé), une concentration élevée des réactifs peut favoriser la réaction d'estérification en

Chapitre I : synthèse bibliographique

augmentant le nombre de collisions entre les molécules réactives, ce qui accélère la formation de l'ester [3].

2.3 Synthèse des esters

2.3.1 Synthèse à partir des acides carboxyliques

La réaction chimique qui produit un ester, à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique en milieu acide est représentée dans la figure suivante (**Figure 2**) :

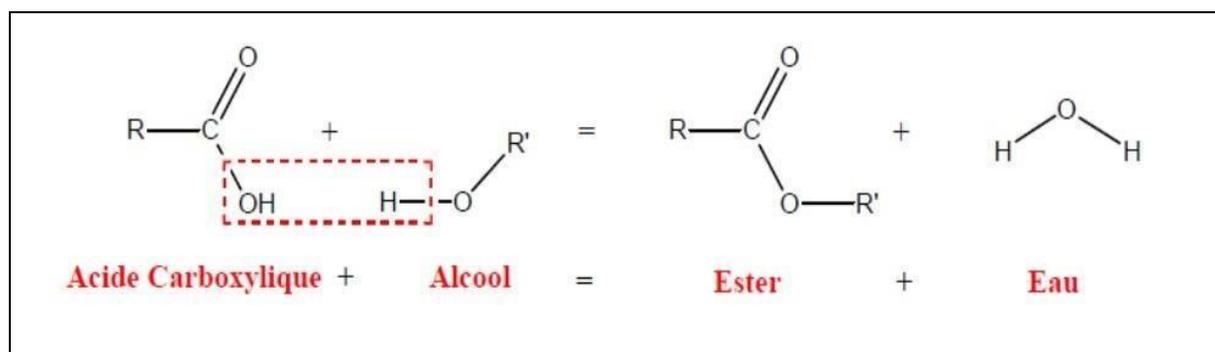


Figure 2 : Réaction entre un acide carboxylique et un alcool [49].

La réaction inverse s'appelle réaction d'hydrolyse de l'ester (Figure 3).

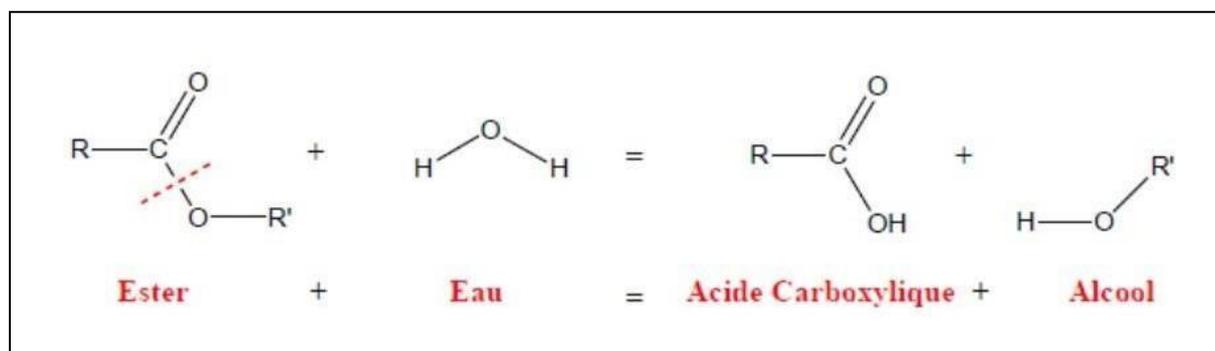


Figure 3 : Réaction d'hydrolyse de l'ester [49].

2.3.1.1 Rendement de l'estérification

Le rendement de l'estérification, tout comme pour toute réaction chimique, est une mesure de l'efficacité avec laquelle les réactifs sont convertis en produits souhaités. Dans le cas de l'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 (**l'éthanol** par exemple), de **60 %** avec un

Chapitre I : synthèse bibliographique

alcool secondaire (exemple le **butan-2-ol**) et de seulement **5%** si l'alcool est tertiaire (exemple le **2,2-diméthylpropan-1-ol**, également connu sous le nom de **tertiobutanol**) [11].

Pour augmenter et améliorer le rendement, il existe différentes stratégies :

- **Utilisation d'un excès de réactif :** l'ajout d'un excès de l'un des réactifs, en général l'alcool, favoriser la conversion complète de l'acide carboxylique en ester, ce qui permet d'augmenter le rendement de la réaction [11].
- **Utilisation d'un catalyseur efficace :** des catalyseurs acides forts comme l'acide sulfurique concentré peuvent être utilisés pour augmenter le rendement. Cependant, il est important de veiller à ce que le catalyseur ne provoque pas de réactions secondaires indésirables [11].
- **Élimination de l'eau :** l'eau est un sous-produit de la réaction d'estérification. Son élimination au fur et à mesure de la réaction peut favoriser le déplacement de l'équilibre vers la formation d'esters. Cela peut être réalisé en utilisant des agents déshydratants comme le sulfate de magnésium ou en effectuant la réaction sous atmosphère inerte (ou bien en réalisant un entraînement à la vapeur par l'ajout d'un solvant comme le cyclohexane) [8].
- **Utilisation de réactifs de haute pureté :** Des réactifs de haute pureté peuvent favoriser une réaction plus efficace en éliminant les impuretés qui pourraient agir comme catalyseurs indésirables ou inhiber la réaction [11].
- **Optimisation du rapport des réactifs :** L'ajustement du rapport molaire entre l'acide carboxylique et l'alcool peut également influencer le rendement. Des études expérimentales peuvent être nécessaires pour déterminer le rapport optimal des réactifs pour maximiser le rendement [11].

Le rendement de l'estérification dépend de la classe de l'alcool utilisé : un alcool de classe moins élevée donnera un meilleur rendement. Cependant il faut noter que ce dernier sera limité quelque soit la classe de l'alcool, rendant la réaction inutilisable en pratique. Il est donc nécessaire de l'optimiser. Pour cela on peut procéder de différentes manières (soit en se plaçant en large excès d'un des réactifs (en utilisant l'alcool comme solvant par exemple), soit en utilisant un agent de couplage, et soit en éliminant un des produits au fur et à mesure de la réaction (souvent l'eau à l'aide d'un **Dean-Stark**) [8]

La réaction d'estérification est équilibrée, lente à température ambiante et athermique (c'est-à-dire qu'un changement de température n'affectera pas le rendement). Afin que

Chapitre I : synthèse bibliographique

l'équilibre s'établit plus rapidement on chauffe le milieu réactionnel et on utilise une catalyse acide [11]

2.3.1.2 Cinétique de l'estérification

La cinétique de l'estérification, c'est-à-dire la vitesse à laquelle la réaction se produit, dépend de plusieurs facteurs et peut varier en fonction des conditions réactionnelles:

- **Présence de catalyseur** : la réaction non catalysée est assez lente, donc la présence d'un catalyseur acide ou basique influence considérablement la vitesse. Les catalyseurs acides accélèrent généralement la réaction en protonant le groupe carboxyle de l'acide carboxylique, ce qui rend ce groupe plus réactif. Les catalyseurs basiques peuvent également accélérer la réaction en activant le groupe alcool [17].
- **Nature des réactifs** : la réactivité des réactifs influence la cinétique de l'estérification. Les acides carboxyliques comportant des groupes fonctionnels électron-attracteurs (comme les halogénures ou les groupes nitro) réagissent généralement plus rapidement que ceux comportant des groupes fonctionnels électron-donneurs (comme les groupes alkyles). De même, les alcools primaires réagissent généralement plus rapidement que les alcools secondaires ou tertiaires [17].
- **Température** : une augmentation de la température augmente la vitesse de réaction en augmentant l'énergie cinétique des molécules réactives, ce qui favorise les collisions efficaces. Cependant, des températures trop élevées peuvent également entraîner une décomposition des réactifs ou des produits [17].

2.3.1.3 Mécanisme de l'estérification

Le mécanisme n'est pas le même dans tous les cas. Selon la classe d'alcool, divers mécanismes sont existés : le **premier mécanisme** est applicable aux alcools primaires et secondaires, tandis que le **second s'applique** aux alcools tertiaires [49].

Dans ce contexte général, nous sélectionnons le proton H^+ comme catalyseur [49].

2.3.1.3.1 Alcools primaires et secondaires

Le mécanisme de l'estérification décrit la séquence d'étapes par lesquelles les acides carboxyliques réagissent avec les alcools pour former des esters [49].

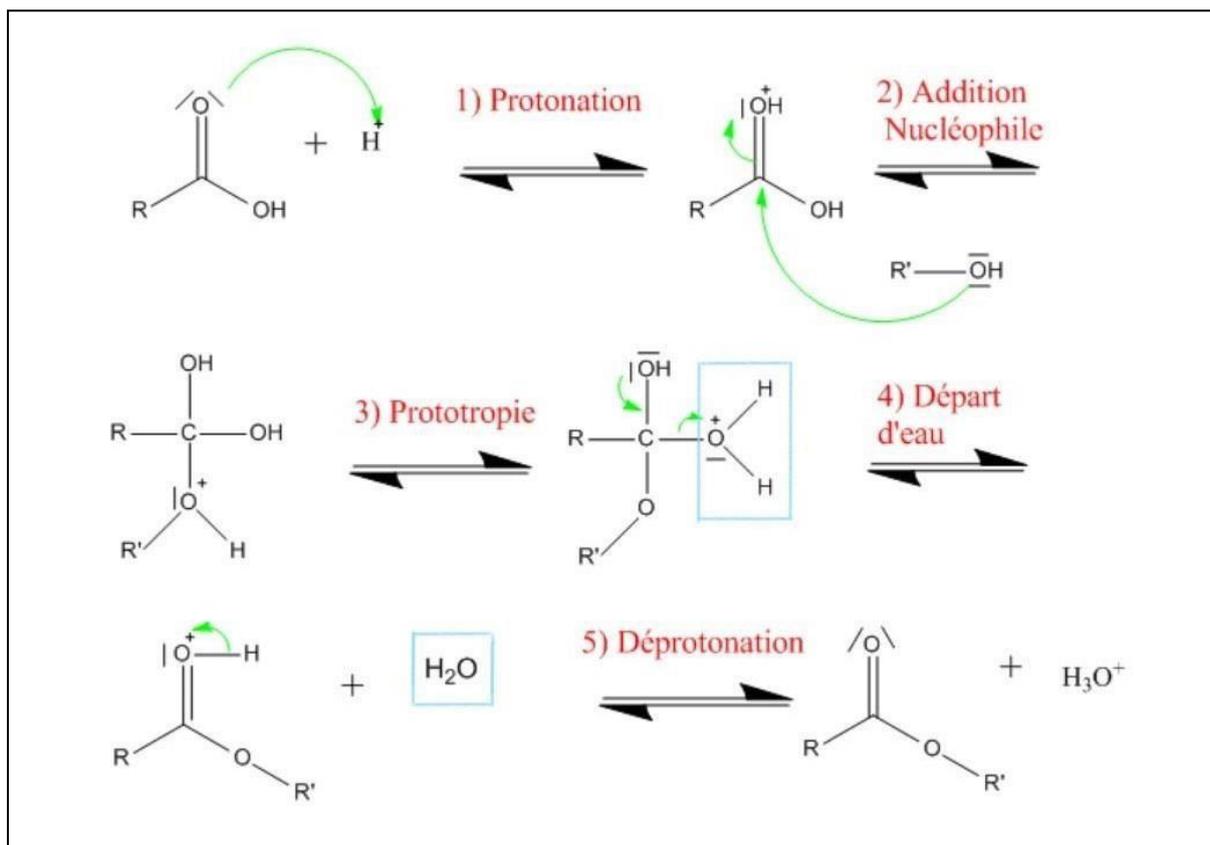


Figure 4 : Mécanisme de l'estérification de Fischer [49].

Voici une description simplifiée du mécanisme général de l'estérification :

1. Protonation de l'acide carboxylique (groupe carbonyle): le premier pas du mécanisme implique la protonation de l'acide carboxylique par un catalyseur acide, souvent un proton H^+ [49].

À la suite de la protonation du groupe carbonyle, on obtient un ion plus électrophile et plus réactif que l'acide carboxylique, et qui est stabilisé par mésomérie [49]:

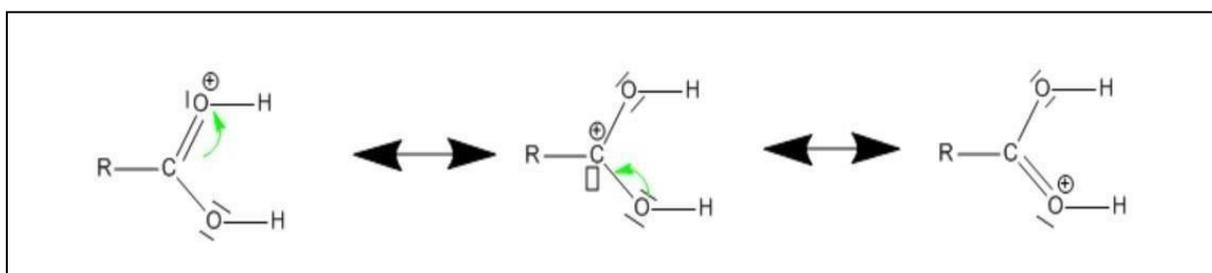


Figure 5: Formule mésomère d'acide carboxylique protoné.

C'est pour cette raison que la protonation s'effectue sur la fonction carbonyle et non sur la fonction alcool qui d'ailleurs ne permettrait pas de poursuivre la réaction [49].

Chapitre I : synthèse bibliographique

- 2. Attaque nucléophile de l'alcool :** L'alcool, agissant en tant que nucléophile, attaque le site électrophile de l'acide carboxylique protoné [49].
- 3. La prototropie :** le transfert du proton (H^+) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (réaction acide-base interne) [49].
- 4. Départ d'eau :** cinétiquement limitant, le transfert du proton entraîne une perte d'une molécule d'eau (H_2O) [49].
- 5. Déprotonation :** la déprotonation facilite également la formation de l'ester, et donc la restitution du catalyseur [49].

2.3.1.3.2 Alcools tertiaires

Ce mécanisme se décrit en **quatre étapes**, schématisé dans la **Figure 6**.

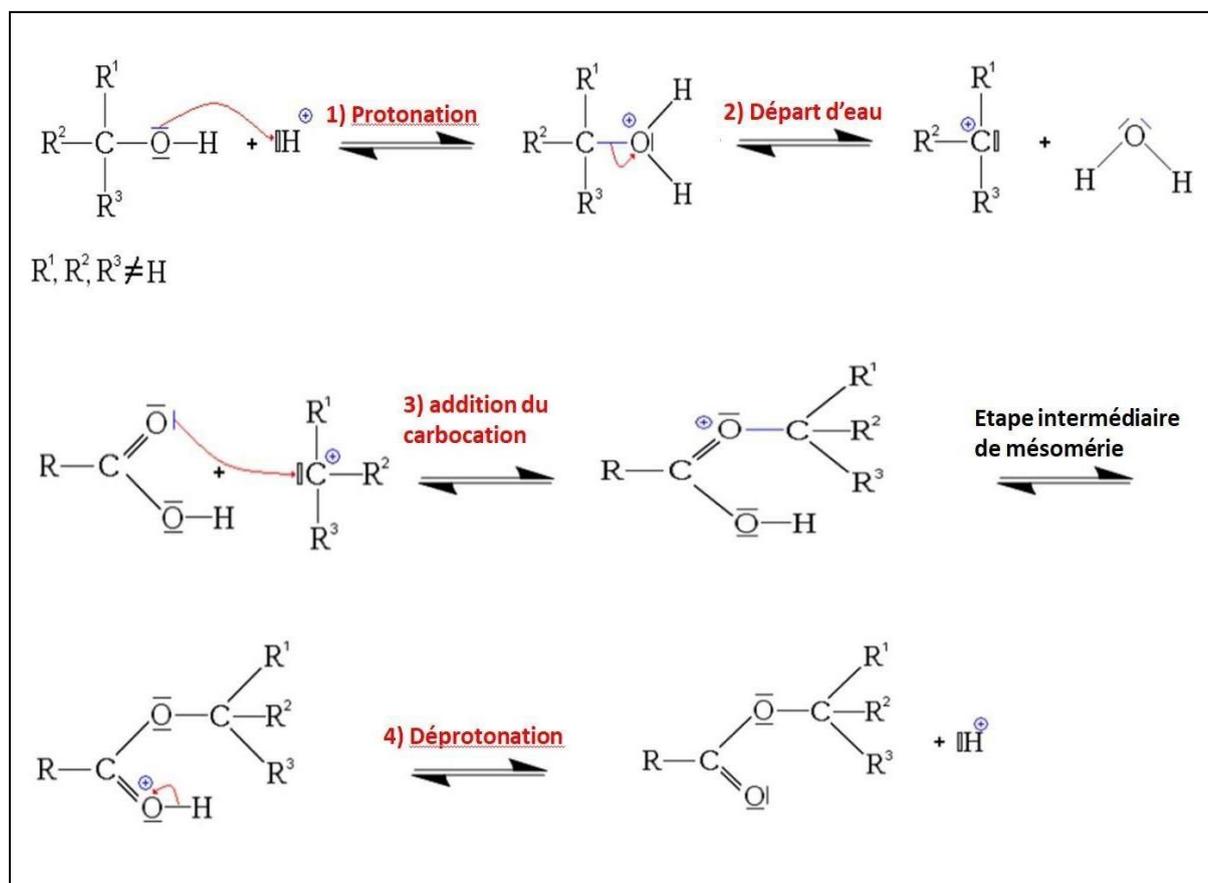


Figure 6 : Mécanisme d'estérification à partir d'un alcool tertiaire [49].

Chapitre I : synthèse bibliographique

- **Première étape** : protonation de l'alcool.
- **Deuxième étape** : départ d'une molécule H₂O et formation du carbocation tertiaire.
- **Troisième étape** : l'ajout du carbocation sur la fonction carbonyle de l'acide carboxylique.

Dans la 3^{ème} étape, il y a une étape où l'intermédiaire ainsi substitué est relativement stable, car il possède plusieurs formes mésomères [49].

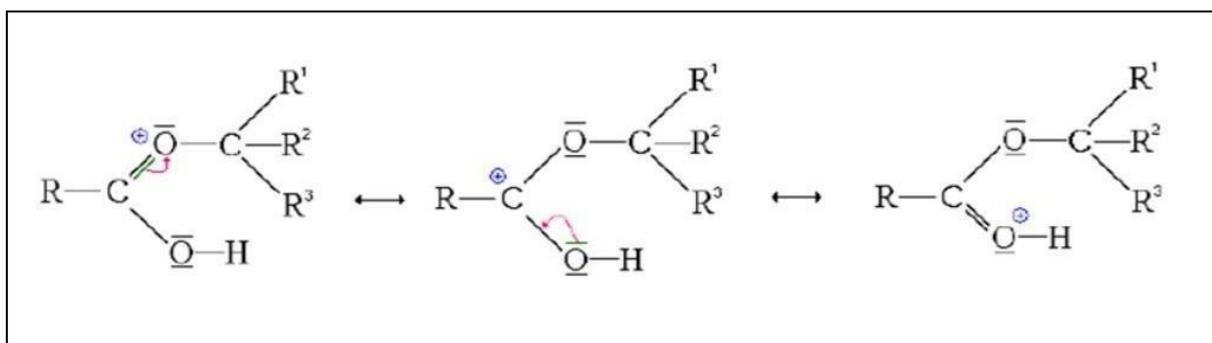


Figure 7 : Formules mésomères d'acide carboxylique additionné d'un carbocation [49].

- **Dernière étape** : la dernière étape démarre à partir de la dernière forme mésomère. C'est une déprotonation de l'intermédiaire précédent, formation de l'ester, et restitution du catalyseur [49].

2.3.2 Synthèse à partir de dérivés d'acides carboxyliques

2.3.2.1 Réactions

- **A partir des chlorures d'acyles :**

Chlorure d'acyle + alcool → ester + chlorure d'hydrogène

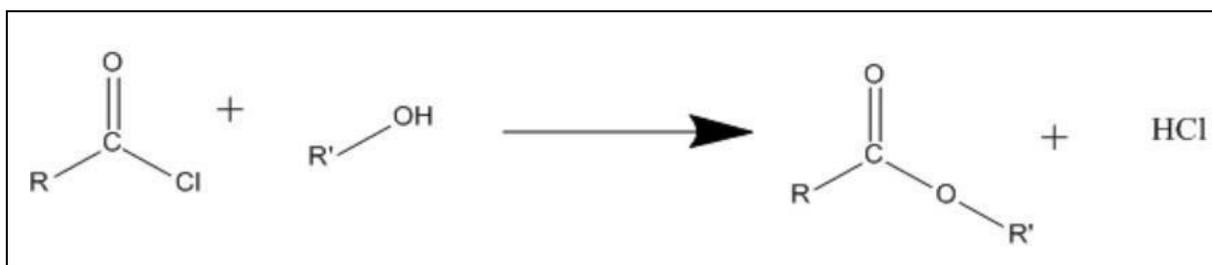


Figure 8 : L'estérification par les chlorures d'acyles [49].

- **A partir des anhydrides d'acide :**

Anhydride d'acide + alcool → ester + acide carboxylique

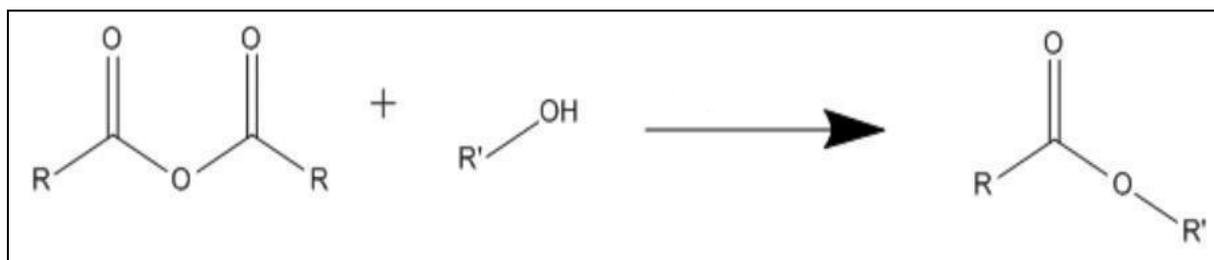


Figure 9 : L'estérification par les anhydrides d'acides [49].

2.3.2.2 Avantages et inconvénients

► L'estérification utilisant un chlorure d'acyle est couramment utilisée car c'est une réaction totale, ce qui est un avantage indéniable par rapport à l'estérification de Fischer. De plus, elle est relativement rapide surtout lorsque l'on active le dérivé d'acide avec une base nucléophile comme la pyridine [49].

L'utilisation d'un anhydride d'acide plutôt que d'un acide carboxylique mènera à un mécanisme semblable à celui que l'on rencontre avec un chlorure d'acyle. La réaction est également totale et relativement rapide en présence de la pyridine [49].

► Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acides réagissent rapidement avec l'eau, subissant une hydrolyse aisée. Une fois la réaction d'estérification achevée, il est nécessaire d'extraire l'ester du milieu, généralement à travers des équilibres physico-chimiques, bien que les réactions impliquant les chlorures d'acyle soient plus énergétiques, nécessitant souvent un refroidissement du mélange. Les réactions avec les anhydrides sont moins exothermiques et plus lentes en comparaison (les anhydrides étant moins réactifs). Dans le domaine industriel, la voie des acides carboxyliques est préférée pour sa praticité, bien que dans des secteurs tels que l'industrie pharmaceutique ou cosmétique, les chlorures d'acyle ou les anhydrides puissent également être employés [49].

2.3.2.3 Mécanisme de l'estérification

➤ À partir des chlorures d'acyle

- **1^{ère} étape** : Addition nucléophile de l'alcool sur le chlorure d'acyle.
- **2^{ème} étape** : Départ de **HCl** et formation de l'acide chlorhydrique.

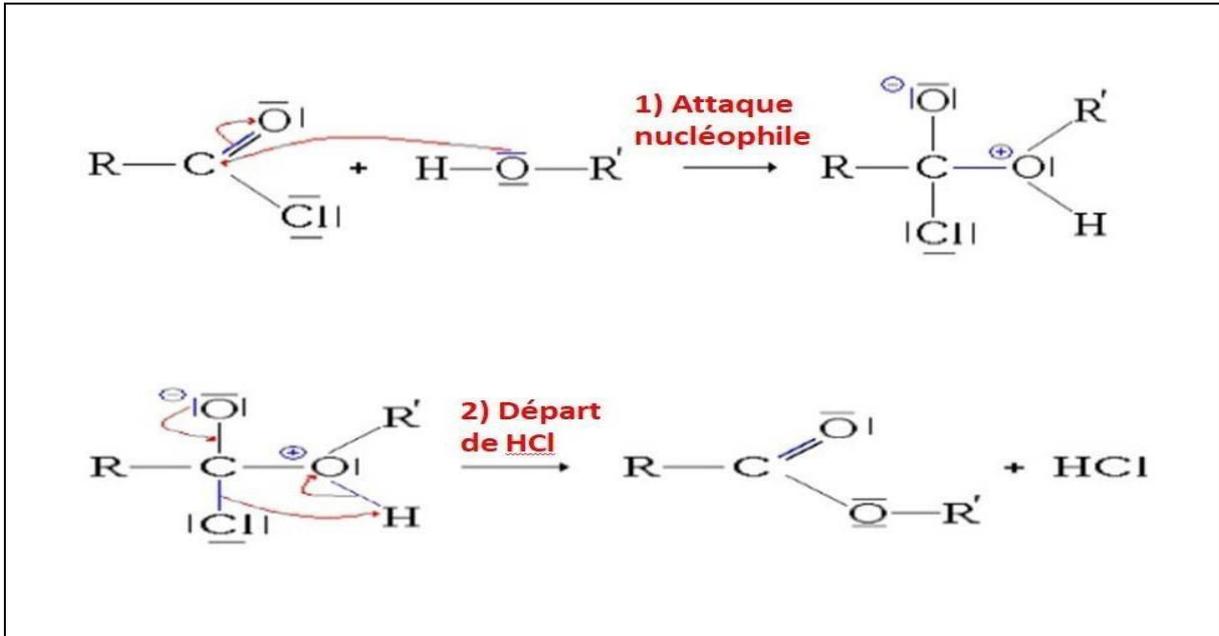


Figure 10 : Mécanisme de l'estérification à partir des chlorures d'acyle [49].

➤ À partir des anhydrides d'acide

- 1^{ère} étape : Addition nucléophile de l'alcool sur l'anhydride.
- 2^{ème} étape : Départ de RCOOH, formation d'un ester et un acide carboxylique.

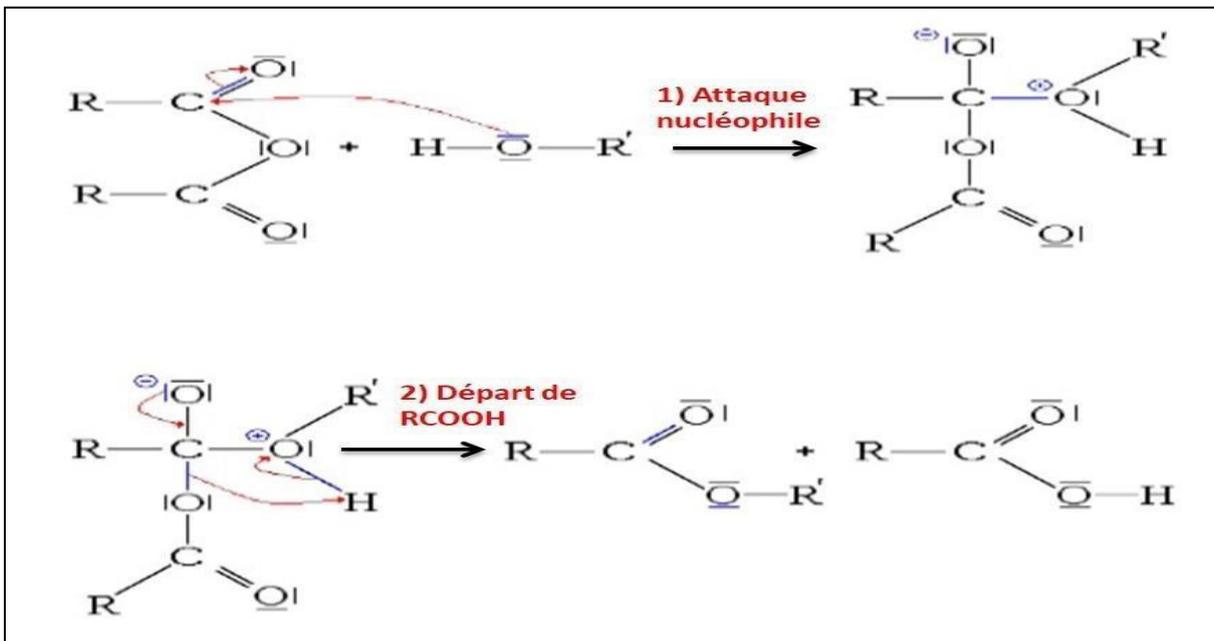


Figure 11 : Mécanisme de l'estérification à partir des anhydrides d'acide [49].

3. L'aspirine (acide acétylsalicylique)

3.1 Historique

L'aspirine est un médicament (un anti-inflammatoire non stéroïdien) connu depuis fort longtemps, consommé dans l'antiquité (y compris les Égyptiens, les Grecs et les Romains) sous forme de décoction de feuilles de saule, et l'un des favoris de l'automédication aujourd'hui [5].

Cette molécule se trouve naturellement dans plusieurs plantes telles que le saule (*Salix alba*, qui est à l'origine du nom acide acétylsalicylique) ou la reine-des-prés (*Filipendula ulmaria*, anciennement connue sous le nom de *Spiraea ulmaria*, à l'origine du nom aspirine) [5].

Figure 12 : Saule blanc (*Salix alba*)



Figure 13: Reine-des-prés (*Filipendula ulmaria*)



Aspirine vient du nom commercial qui désignait le premier médicament dont le principe actif était l'acide acétylsalicylique (« **Aspirin** » en allemand, médicament mis sur le marché en 1899) [9].

- En 1828, un chimiste français nommé Henri Leroux a réussi à isoler l'acide salicylique à partir de l'écorce de saule [9].
- Cependant, l'acide salicylique pur était irritant pour l'estomac et pouvait causer des effets secondaires indésirables [9].
- En 1853, un autre chimiste français, Charles Frédéric Gerhardt, a synthétisé l'acide acétylsalicylique pour la première fois [9].
- En 1897, un chimiste allemand du nom de Felix Hoffmann, travaillant pour la société pharmaceutique Bayer en Allemagne, a réussi à synthétiser une forme plus stable et moins irritante de l'acide acétylsalicylique [9].

Chapitre I : synthèse bibliographique

- Bayer a commencé à commercialiser cette substance sous le nom commercial "Aspirin" en 1899. Le nom "Aspirin" est dérivé de "A" pour acétyl, "spir" pour l'espèce de saule *Spiraea ulmaria*, et "in" pour le suffixe commun des médicaments à l'époque[9].

De nos jours, l'aspirine utilisée en pharmacopée n'est plus extraite d'une plante mais obtenue par synthèse chimique [9].

3.2 Structure de l'aspirine

L'aspirine ou acide acétyl-salicylique appartient à la famille des salicylés. Elle fait partie des médicaments les plus fréquemment prescrits. Le nom chimique de cette molécule est l'acide 2-(acétyloxy) benzoïque. Son action consiste à bloquer la synthèse des prostaglandines, des composés impliqués dans le processus inflammatoire, en contrôlant les prostaglandines, l'aspirine agit en restreignant l'inflammation, réduisant simultanément la fièvre et atténuant la douleur [18].

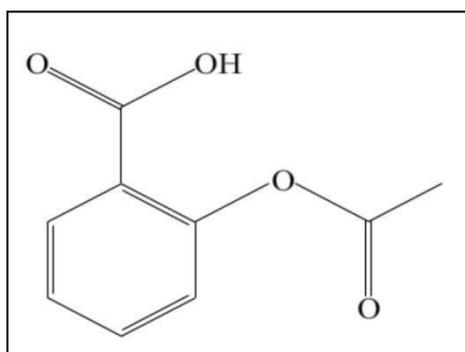


Figure 14 : Formule plane de la molécule d'acide acétylsalicylique ou aspirine [18].

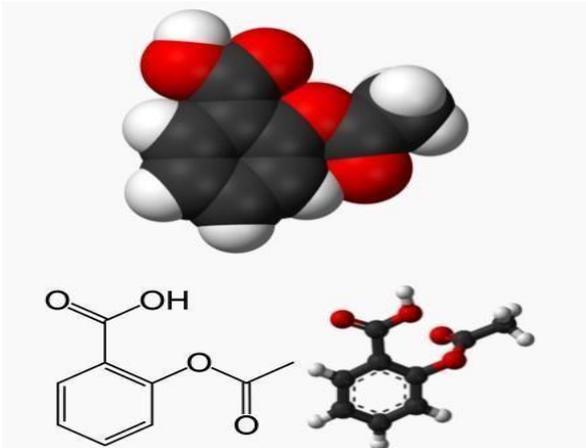
3.3 Caractéristiques de l'aspirine

- **Rapide** : son effet se manifeste rapidement après son ingestion [19].
- **Disponible** : l'aspirine est largement disponible en vente libre dans de nombreuses régions du monde [91].
- **Faible coût** : elle est généralement peu coûteuse par rapport à d'autres médicaments [19].
- **Utilisation polyvalente** : en plus de ses effets sur la douleur, la fièvre et l'inflammation, l'aspirine est également utilisée pour prévenir les accidents vasculaires cérébraux et les crises cardiaques chez certains patients à risque [19].
- **Potentiel d'irritation gastro-intestinale** : à des doses élevées ou lors d'une utilisation prolongée, l'aspirine peut irriter la muqueuse de l'estomac [19].

Chapitre I : synthèse bibliographique

- **Dose dépendante** : ses effets peuvent varier en fonction de la dose administrée [19].

Tableau 1 : Propriétés de l'Aspirine [19].

Acide acétylsalicylique (l'Aspirine)	
	<p>*Propriétés chimiques :</p> <ul style="list-style-type: none">- Formule : $C_9H_8O_4$- Nom chimique : Acide 2-(acétyloxy) benzoïque- Masse molaire : 180,157 g/mol- pKa : 3,5 <p>*Propriétés physiques :</p> <ul style="list-style-type: none">- T° de fusion : 135 °C- T° ébullition : 140 °C- Masse volumique : 1,4 g·cm⁻³ <p>*Composés apparentés :</p> <ul style="list-style-type: none">- Isomère : Acide caféïque <p>*Forme et Apparence :</p> <p>Forme en poudre cristalline blanche ou de comprimés.</p> <p>*Biodisponibilité :</p> <p>60 - 90 % selon la dose.</p>

3.4 Synthèse chimique

L'acide acétylsalicylique est un ester synthétisé à partir de l'acide salicylique. Ce processus implique le remplacement de l'hydrogène du groupe hydroxyle (-OH) présent sur le cycle benzénique par un groupe acétyle (-CO-CH₃). Pour obtenir un rendement optimal, l'estérification avec l'acide acétique nécessite l'utilisation d'un excès d'anhydride acétique (ou éthanoïque), car l'estérification directe avec l'acide acétique ne produit qu'un rendement très faible en ester [20].

Chapitre I : synthèse bibliographique

La réaction d'estérification de l'acide salicylique pour former de l'aspirine (acide acétylsalicylique) représentée par l'équation chimique suivante [20] :

Acide salicylique + Anhydride acétique → Aspirine + Acide acétique

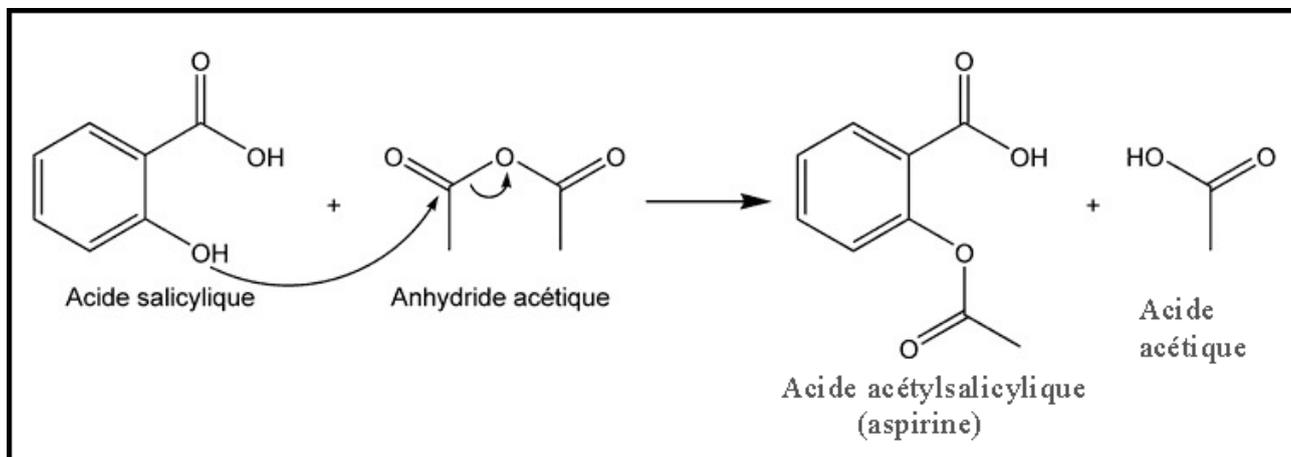


Figure 15 : Synthèse de l'acide acétylsalicylique par estérification [20].

3.5 Propriétés pharmacologiques et effet thérapeutique

L'aspirine est un médicament en vente libre, donc largement utilisé en automédication. C'est un médicament polyvalent qui possède plusieurs propriétés pharmacologiques [25].

3.5.1 Propriétés antipyrétiques

Quand il est nécessaire de faire diminuer la fièvre, l'aspirine est un médicament très efficace [25].

3.5.2 Propriétés antalgiques

L'aspirine est l'un des médicaments les plus fréquemment employés dans les douleurs d'origines diverses, d'intensité faible ou modérée [25].

3.5.3 Propriétés anti-agrégantes

L'aspirine a des propriétés anti-agrégantes plaquettaires, inhibant l'enzyme cyclooxygénase et réduisant la production de thromboxane, ce qui diminue la formation de caillots sanguins. Cela aide à prévenir les crises cardiaques et les accidents vasculaires cérébraux, particulièrement chez les personnes à risque. Cependant, son effet anticoagulant augmente aussi le risque de saignement, nécessitant une évaluation prudente pour chaque patient [25].

3.5.4 Propriétés anti-inflammatoires

Les salicylés à doses élevées sont efficaces dans le traitement de diverses pathologies inflammatoires comme la polyarthrite rhumatoïde, le rhumatisme articulaire aigu, et d'autres maladies articulaires inflammatoires [25].

3.5.5 Propriétés uricosuriques

L'aspirine, à des doses élevées, peut avoir un effet uricosurique (une substance qui augmente l'excrétion d'acide urique par les reins), Il augmente l'élimination de l'acide urique dans les urines, ce qui est bénéfique chez les patients souffrant de goutte ou d'hyperuricémie (taux élevé d'acide urique dans le sang entraînant la formation des cristaux d'acide urique dans les articulations) [25].

4. Salicylate de méthyle

4.1 Définition

Le salicylate de méthyle est un composé organique volatil, connu sous la formule brute $C_8H_8O_3$, c'est l'ester méthylique de l'acide salicylique et il est synthétisé par plusieurs espèces végétales. Le nom chimique de cette molécule est le **2-hydroxybenzoate de méthyle** (selon la nomenclature UICPA) ou encore **ortho-hydrox benzoate de méthyle** [27].

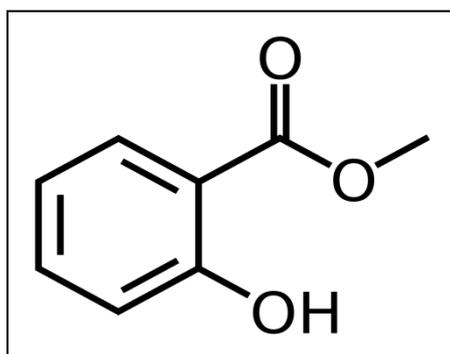


Figure 16 : Structure moléculaire du salicylate de méthyle [27].

À température ambiante, il se présente sous forme d'un liquide incolore à jaune pâle avec une odeur caractéristique de wintergreen (gaulthérie) [27].

Chapitre I : synthèse bibliographique

Le salicylate de méthyle est utilisé dans divers domaines, notamment en médecine comme analgésique topique pour soulager les douleurs musculaires et articulaires, ainsi que dans l'industrie cosmétique et alimentaire comme arôme artificiel de wintergreen. Il a aussi un rôle d'un : dénaturant, agent d'hygiène buccale, agent parfumant, agent aromatisant, et agent apaisant [27].

4.2 Origine naturelle

Le salicylate de méthyle est un composé présent à l'état naturel dans plusieurs plantes. Il est souvent extrait de l'écorce de saule (*Salix spp.*), d'où son nom, ainsi que de la gaulthérie (*Gaultheria procumbens*), également connue sous le nom d'essence de wintergreen. Ces plantes contiennent naturellement du salicylate de méthyle, qui est responsable de leur odeur caractéristique [28].

Dans l'écorce de saule, le salicylate de méthyle est présent sous forme de salicine, un glycoside phénolique. Lorsque l'écorce de saule est traitée, la salicine est hydrolysée en acide salicylique et glucose. Le salicylate de méthyle peut ensuite être produit par estérification de l'acide salicylique avec le méthanol [28].

Dans la gaulthérie, le salicylate de méthyle est synthétisé par la plante elle-même et est stocké dans ses feuilles et ses fruits. Il agit comme un mécanisme de défense naturel contre les insectes et les maladies [28].

En plus de ces deux sources principales, le salicylate de méthyle peut également être trouvé dans d'autres plantes, telles que le bouleau doux (*Betula lenta*) et certaines espèces de myrtille (*Vaccinium spp.*) [28].



Figure 17 : Sources naturelles du salicylate de méthyle [28].

Chapitre I : synthèse bibliographique

4.3 Synthèse chimique

L'acide salicylique ($C_7H_6O_3$) est mélangé avec du méthanol (CH_3OH) en présence d'un catalyseur acide. Cette réaction est une estérification, au cours de laquelle l'acide salicylique réagit avec le méthanol pour former l'ester, le salicylate de méthyle, et de l'eau comme sous-produit. La réaction est généralement réalisée sous agitation et à une température contrôlée [29].

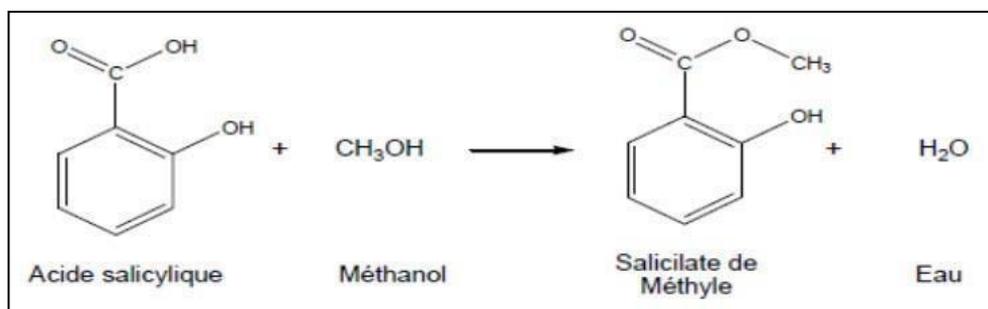


Figure 18 : Synthèse du salicylate de méthyle [29].

Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est chauffé pour évaporer l'eau et séparer le salicylate de méthyle formé. La distillation permet de récupérer le salicylate de méthyle sous forme de distillat [29].

4.4 Effet thérapeutique

Sur le plan pharmacologique, le salicylate de méthyle possède des propriétés **analgésiques** (il agit en engourdissant les terminaisons nerveuses périphériques, ce qui réduit la sensation de douleur dans la zone d'application), **anti-inflammatoires** (en inhibant la production de certaines substances inflammatoires dans le corps) et **antiseptiques** (aider à prévenir les infections cutanées mineures et favoriser la guérison des plaies) [30].

Il est souvent utilisé sous forme de crèmes (figure 21), d'onguents ou de lotions pour le soulagement des douleurs localisées. Cependant, il convient d'être prudent lors de son utilisation, car une absorption excessive peut entraîner des symptômes d'intoxication, notamment des nausées, des vomissements et des problèmes respiratoires [30].



Figure 19 : Crème composée de salicylate de méthyle [31].

5. Pelures de banane

Les pelures de banane sont les enveloppes extérieures de la banane (la peau), elles ont une texture épaisse et fibreuse. Bien que généralement considérées comme des déchets, elles ont de nombreuses applications, notamment comme produits biochimiques, en biotechnologie industrielle, en alimentation animale, en bioremédiation (décontamination, purification de l'eau) [39].



Figure 20 : Pelures de banane [39].

5.1 Structure des pelures de banane

La partie externe du fruit, la "peau de banane" ou épicarpe est formée par la soudure du conceptacle et de l'épicarpe légèrement coriace de la fleur. La peau pèse initialement cinq fois plus que la pulpe, cette dernière se développant au cours du mûrissement [37].

Les pelures de banane sont principalement constituées de cellulose, d'hémicellulose, de pectine et de lignine, qui sont des composants essentiels des parois cellulaires des plantes. Ces éléments fournissent une structure fibreuse et résistante aux pelures de banane [37].

En outre, les pelures de banane renferment des composés tels que des polyphénols, des acides organiques et des sucres, qui contribuent à leur composition chimique et à leurs propriétés. Cette combinaison confère aux pelures de banane leur texture distinctive et leur résistance mécanique [37].

5.2 Propriétés et composition

À pleine maturité, une banane contient environ **35 à 40 %** de pelure, variant selon la variété. Cette pelure est formée de plusieurs tissus végétaux distincts : l'épiderme externe, constitué de cellules quadrangulaires recouvertes d'une fine couche protectrice appelée cuticule; le parenchyme sous-épidermique, composé de cellules isodiamétriques dont l'organisation devient de plus en plus lâche en se rapprochant de la pulpe, créant des lacunes remplies d'air qui facilitent le détachement de la peau de la pulpe (qui est riche en fibres, potassium, magnésium, fer, cuivre et vitamines); et enfin les faisceaux cribro-vasculaires [37].

Chapitre I : synthèse bibliographique

La composition chimique de la peau de banane inclut l'eau (représentant en moyenne **89,45 %** du poids frais), les protéines (composant **8 à 11 %**, avec une bonne qualité protéinique aux stades précoces de la maturité), les glucides (représentant **2,29 %** du poids frais, dont **0,23 %** d'amidon et **1,55 %** de saccharose), et les lipides (composant **0,5 %** du poids frais) [37].

5.3 Utilisation et application des pelures de banane

L'utilisation des pelures de banane peut concerner plusieurs domaines :

- Les pelures de banane peuvent être utilisées comme matière première pour la production d'énergie, notamment sous forme de biogaz ou de biomasse pour la production de biocarburants [38].
- Elles peuvent être transformées en ingrédients alimentaires tels que des chips de banane, de la farine de banane ou des confitures [38].
- Elles peuvent être utilisées comme engrais organique pour enrichir le sol en nutriments, améliorant ainsi la fertilité du sol [38].
- Les extraits de pelures de banane peuvent être utilisés dans diverses applications industrielles, telles que la production de cosmétiques, de produits chimiques ou même pharmaceutiques [38].
- L'utilisation des pelures de banane comme catalyseur acide, dans une réaction d'estérification, consiste à exploiter les propriétés acides naturelles présentes dans ces pelures pour accélérer la réaction chimique. Les pelures de banane contiennent des composés organiques tels que les acides organiques, notamment l'acide citrique et l'acide malique, qui peuvent agir comme catalyseurs acides en facilitant les réactions chimiques [38].
- Cette utilisation des pelures de banane comme catalyseur acide peut être avantageuse dans divers processus de synthèse chimique, offrant une alternative écologique et économique aux catalyseurs conventionnels [38].

6. Conclusion

La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique, elle désigne un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir [3] ; donc les catalyseurs sont des substances clés dans de nombreux domaines de la chimie et de l'industrie, en permettant des réactions plus efficaces, sélectives et respectueuses de l'environnement, tout en économisant des ressources et de l'énergie ; cela explique la grande importance industrielle de la catalyse.

Et pour atteindre notre but, qui est la synthèse de l'aspirine, nous avons utilisé des déchets verts (les pelures de banane) comme un catalyseur acide naturel afin d'augmenter la vitesse de réaction et d'améliorer le rendement et au même temps c'est une façon de valorisation et de réduction des déchets.

Notre processus est basé sur une réaction d'estérification entre l'acide salicylique et l'anhydride acétique afin d'obtenir l'acide acétylsalicylique, et l'acide acétique comme un sous-produit.

L'aspirine, une marque déposée par Bayer, est le nom commercial de l'acide acétylsalicylique, c'est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Elle est aussi utilisée comme antiagrégant plaquettaire [32].

Le salicylate de méthyle a été utilisé comme analgésique et anti-inflammatoire, tout comme l'acide salicylique. Cependant, son utilisation était limitée en raison de sa toxicité et de son goût désagréable.

L'aspirine s'est avérée être un analgésique et un anti-inflammatoire plus efficace et mieux toléré que le salicylate de méthyle, et elle est rapidement devenue l'un des médicaments les plus populaires au monde.

L'avantage de notre procédé, par rapport aux procédés classiques, est l'utilisation des catalyseurs naturels ; qui sont généralement biodégradables, non toxiques et moins préjudiciables pour les écosystèmes. En revanche, certains catalyseurs synthétiques peuvent être toxiques pour l'environnement, contribuant ainsi à la pollution et aux risques pour la santé.

En somme, la valorisation des catalyseurs naturels est étroitement liée aux principes de la chimie verte. Cette approche favorise le développement de processus chimiques plus durables et respectueux de l'environnement.

Chapitre II :

Matériel et méthodes

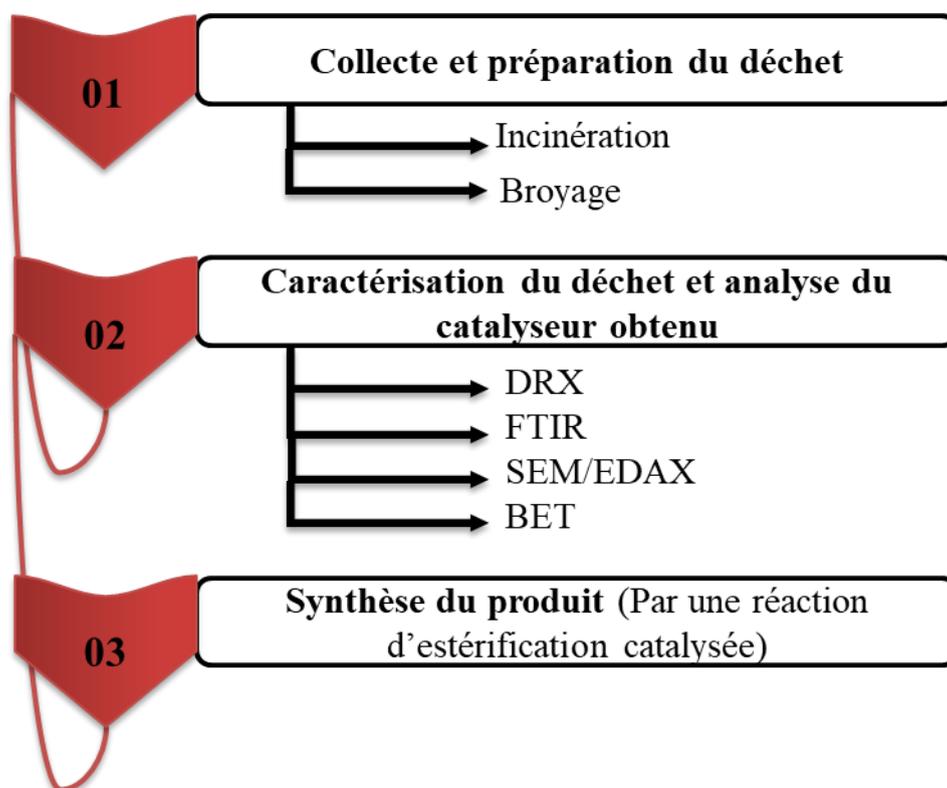
Chapitre II : Matériel et méthodes

La partie expérimentale a été réalisée au laboratoire de chimie physique et électrochimie du département de génie des procédés, faculté des sciences et de technologie à l'université de Jijel.

Cette partie vise à examiner l'utilisation des cendres de peau de banane comme catalyseur naturel dans deux réactions d'estérification. Afin d'accomplir cela, nous allons étudier l'impact de divers facteurs tels que la quantité de catalyseur, la température et la régénération sur le rendement et la durée de la réaction.

Par ailleurs, nous allons analyser le catalyseur obtenu à partir des cendres de peau de banane en utilisant des méthodes telles que le **DRX**, le **FTIR**, le **SEM/EDAX** et la **BET**, ainsi que les produits des réactions d'estérification.

Nous présentons ici notre plan d'expérience avec les différentes étapes du processus, et les paramètres suivis :



Des réactions d'estérification ont été réalisées afin d'obtenir deux produits :

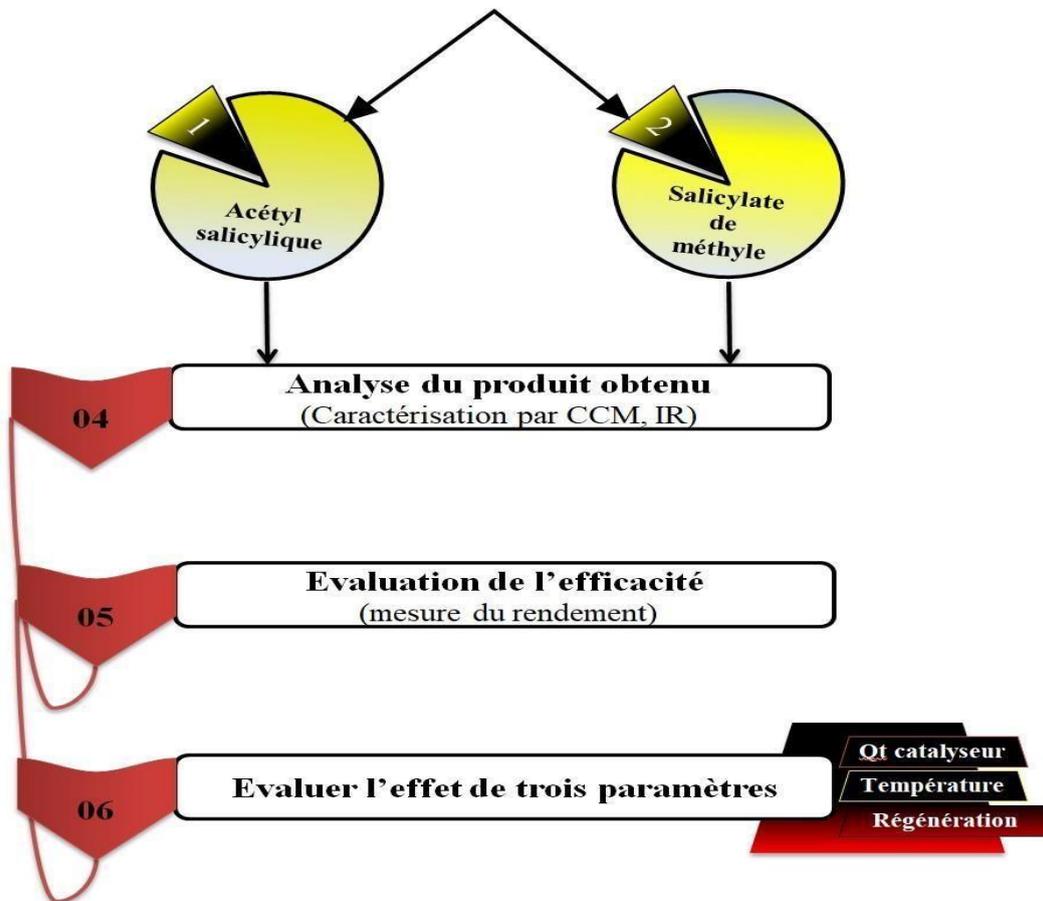


Figure 21 : Plan d'expérience

I- Préparation des cendres de peau de banane

Les peaux de banane ont été collectées, lavées puis coupées en petits morceaux et soigneusement séchées au soleil pendant quelques jours, ensuite les peaux de banane séchées ont été brûlées et calcinées dans un four à une température de 700°C pendant 6 heures.

II- Techniques de caractérisation

➤ II-1 Spectroscopie infra-rouge FTIR

La Spectroscopie Infrarouge permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques existantes au niveau de cendres de peau de banane, elle peut également confirmer les résultats de diffraction des rayons X.



Figure 22 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée Fourier (FTIR).

➤ II-2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation nécessaire à l'identification des types de phases cristallines de matériaux, il fournit des informations sur la disposition atomique et moléculaire au sein d'un échantillon cristallin.

Les spectres **XRD** sont réalisés à l'université **Salah Boubnider-Constantine 3**, en Algérie.

➤ II-3 La microscopie électronique à balayage (MEB) avec technique de test d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Cette technique est utilisée pour déterminer la composition élémentaire de l'inconnu et la morphologie (forme) des particules.

Les images MEB sont réalisées à l'université de **Sakarya**, Turquie par **JSM-6060**.



Figure 23 : microscope électronique à balayage.

➤ II-4 Technique BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La surface spécifique est l'une des caractéristiques les plus importantes des matériaux, elle est déterminée par la méthode d'adsorption de gaz (N_2 , He , CO_2) sur la surface de notre échantillon.

De nombreux paramètres peuvent avoir une influence sur les valeurs mesurées de la surface spécifique, par exemple la taille, la forme des grains, la composition chimique et l'état de surface du grain.

La surface spécifique est déterminée par l'adsorption de l'azote sous **77K**, les mesures sont réalisées à l'université de Constantine 3.



Figure 24 : Analyseur BET de surface.

➤ II-5 Chromatographie sur couche mince CCM

La chromatographie sur couche mince se base sur le phénomène d'adsorption par dépôt d'un mélange liquide sur un support solide finement divisé (**phase stationnaire**). De sorte que les constituants du mélange sont entraînés via un solvant (**phase mobile**) par capillarité le long du support. Cette technique analytique est rapide et peu coûteuse. Dans notre étude, la **CCM** a été utilisée pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre la fin d'une réaction. La révélation des tâches se fait à l'aide d'une lampe **UV à 254 nm**.

Chaque composé est défini par son **R_f**, qui correspond à sa migration relative par rapport au solvant. Il permet donc de s'assurer de la nature d'un composé en le comparant avec un produit de référence :

Chapitre II : Matériel et méthodes

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par le front du solvant}}$$

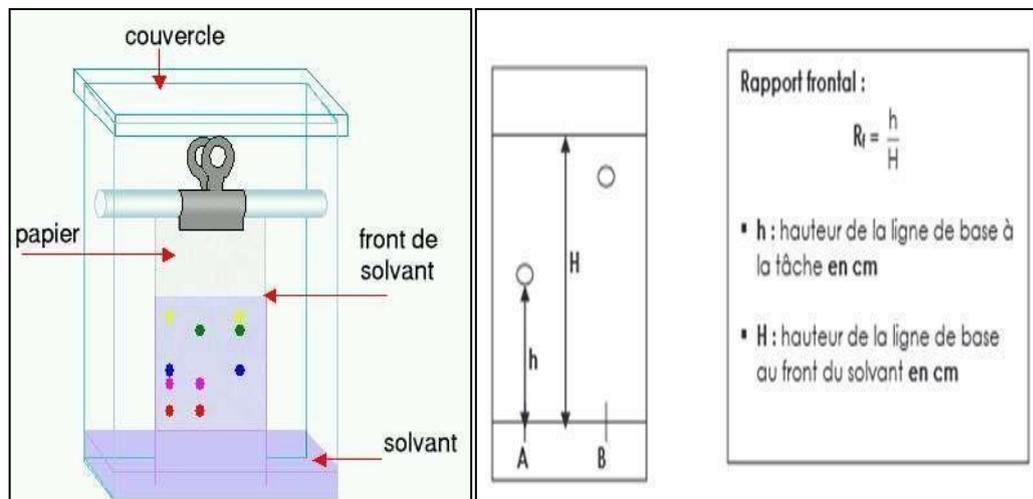


Figure 25 : chromatographie sur couche mince.

La technique de la chromatographie sur couche mince (CCM) est réalisée comme suit :

- 1. Préparation de la plaque:** une fine couche de matériau adsorbant, tel que le gel de silice ou l'alumine, est appliquée sur une plaque de verre ou de plastique.
- 2. Préparation de l'échantillon:** l'échantillon à analyser est dissous ou dilué dans un solvant approprié. Des étapes de purification peuvent être nécessaires pour éliminer les impuretés indésirables.
- 3. Application de l'échantillon:** une petite quantité de l'échantillon est appliquée sous forme de bande étroite à une extrémité de la plaque, généralement à l'aide d'une micropipette.
- 4. Développement de la plaque:** la plaque est placée dans une chambre fermée contenant un solvant approprié servant de phase mobile. Le solvant monte par capillarité à travers la plaque, entraînant les composés de l'échantillon.
- 5. Visualisation des taches:** une fois que le solvant a atteint une certaine hauteur sur la plaque, celle-ci est retirée de la chambre. Les composés se séparent en différentes taches, se déplaçant à des vitesses différentes selon leur affinité avec le matériau adsorbant et leur interaction avec le solvant.
- 6. Identification des composés:** les taches formées sur la plaque sont visualisées à l'aide de méthodes telles que la lumière ultraviolette, des réactifs chimiques spécifiques ou la fluorescence. Les taches peuvent être comparées à des composés de référence connus pour identifier les substances présentes dans l'échantillon.

➤ II-6 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique analytique utilisée pour déterminer la structure moléculaire et la composition chimique d'un échantillon. Elle consiste à analyser l'interaction des noyaux en rotation dans un champ magnétique puissant.

L'échantillon à analyser doit être dissous dans un solvant adapté à la RMN, généralement du deutérochloroforme (CDCl_3) ou du diméthylsulfoxyde (DMSO-D_6).

Une fois les spectres obtenus, l'interprétation débute par l'analyse des positions chimiques des pics. Chaque pic correspond à un groupe de protons ou de noyaux équivalents dans la molécule. Les déplacements chimiques, exprimés en parties par million (ppm), révèlent la position des atomes dans la molécule [40].

L'analyse des multiplicités des pics (telles que singulet, doublet, triplet, etc.) fournit des informations sur les atomes voisins et les interactions spin-spin. Ces données permettent de déduire la connectivité atomique et de confirmer certaines structures. Une fois les spectres analysés, les résultats peuvent être comparés à des bases de données ou à des spectres de référence pour vérifier l'identité de la molécule [40].

La caractérisation par RMN est une technique puissante qui requiert des connaissances et une expertise pour une interprétation correcte des spectres. Il est souvent conseillé de consulter des spécialistes en RMN ou d'utiliser des services de spectroscopie pour obtenir une caractérisation précise et fiable des composés [40].

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés à la température ambiante sur un appareil Bruker avance (250 MHz) à l'université de Constantine.



Figure 26 : Spectromètre RMN.

Chapitre II : Matériel et méthodes

➤ II-8 Température de fusion (Tf)

La Tf est une grandeur caractéristique d'un corps pur. En effet, la comparaison de la Tf d'un produit synthèse avec les données de la littérature permet d'avancer l'hypothèse de la pureté d'un produit. Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc KÖFLER.

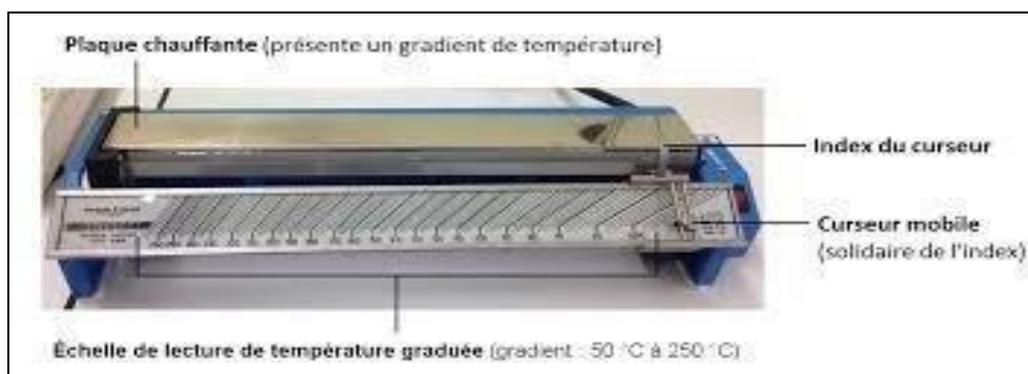


Figure 27 : Banc Köfler.

III- Mise en œuvre des réactions d'estérification

➤ III-1 Synthèse de salicylate de méthyle

Un mélange de **1,38g** d'acide salicylique, **10 ml** de MeOH et le catalyseur est introduit dans un ballon de 50ml surmonté d'un réfrigérant et équipé d'un agitateur magnétique à une température de **95°C** (figure 31). L'avancement de la réaction a été contrôlé par la CCM, Une fois la réaction terminée, on a procédé à une simple filtration pour séparer le catalyseur. L'eau glacée (**40ml**) a été ajoutée au filtrat puis le tout ont été introduit dans une ampoule à décanté. Une solution d'hydrogénocarbonate de potassium a été ajoutée pour dissoudre l'acide qui n'ayant pas réagi. La phase organique a été lavée trois fois par **25ml** du cyclohexane. Le solvant a été éliminé à l'aide d'un rota-vapeur pour donner une huile de couleur jaune pâle.



Figure 28 : Synthèse de salicylate de méthyle

Chapitre II : Matériel et méthodes

➤ III-2 Synthèse d'aspirine

Dans un ballon de **50 ml** surmonté à un réfrigérant et équipé d'un agitateur magnétique à une température de **70°C** on introduit un mélange de **3g** d'acide salicylique, **5ml** d'anhydride acétique et **0.1 g** du catalyseur. L'avancement de la réaction a été contrôlé par CCM. Après l'achèvement de la réaction, le catalyseur a été séparé du mélange réactionnel par simple filtration et l'eau glacé a été ajouté au filtrat pour avoir une cristallisation de l'aspirine. Le produit obtenu est sous forme d'une poudre blanche.



Figure 29 : Synthèse de l'aspirine.

Chapitre III :

Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation, la discussion et la comparaison des résultats expérimentaux de notre étude sur l'utilisation des cendres de peaux de banane comme catalyseurs dans des réactions d'estérification. L'objectif principal de cette étude est la valorisation d'un déchet vert (les pelures de banane), en les appliquant dans la catalyse hétérogène pour la préparation des molécules à usage thérapeutique. Cette étude fournit une analyse approfondie de certains paramètres physico chimiques qui influencent le rendement et la durée de la réaction. Ces paramètres comprennent :

- La quantité du catalyseur.
- La température.
- La régénération du catalyseur.

I- Caractérisation du catalyseur

➤ I-1 Caractérisation par FTIR

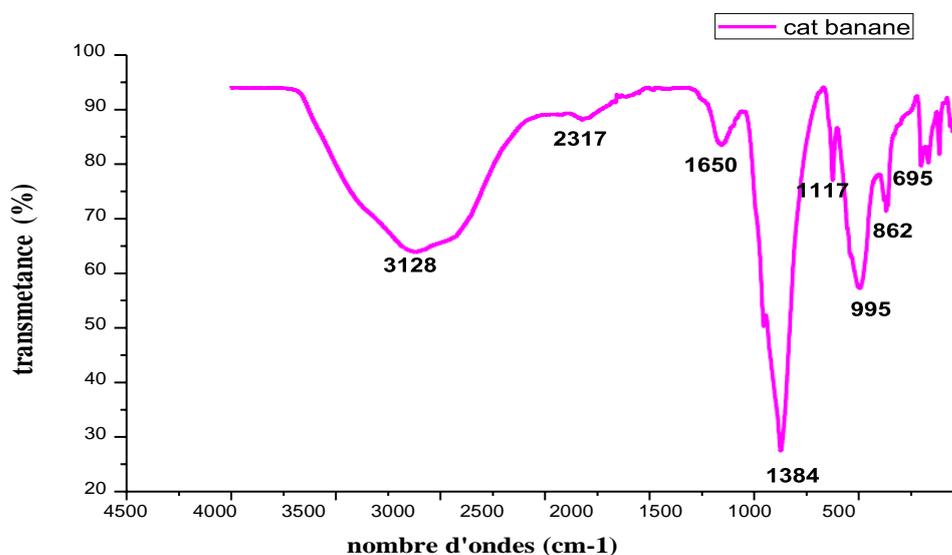


Figure 30 : spectre IR des cendres de pelures de banane.

Une analyse FT-IR a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les cendres de peau de banane.

Chapitre III : Résultats et discussion

- Les bandes d'absorption à 3128 et 695 cm^{-1} étaient provoquées par des vibrations d'étirement –OH avec l'étirement Ca – O et K – O respectivement.
- Le pic à 2317 cm^{-1} pourrait être attribué à l'étirement des vibrations des liaisons Mg/Si – O – K.
- L'apparition des pics à 1650 et 1117 cm^{-1} sont affectés à l'étirement et à la flexion du C–O vibrations des ions carbonate qui indiquent la présence de Ca, K et autres carbonates métalliques dans nos catalyseurs préparés.
- Le pic caractéristique à 1384 cm^{-1} est spécifique au K_2CO_3 .
- En plus de cela, deux l'absorption culmine à 995 et 862 cm^{-1} ont été affectés à la vibration d'étirement et à la flexion de la liaison Si-O-Si.

➤ I-2 Caractérisation par la SEM

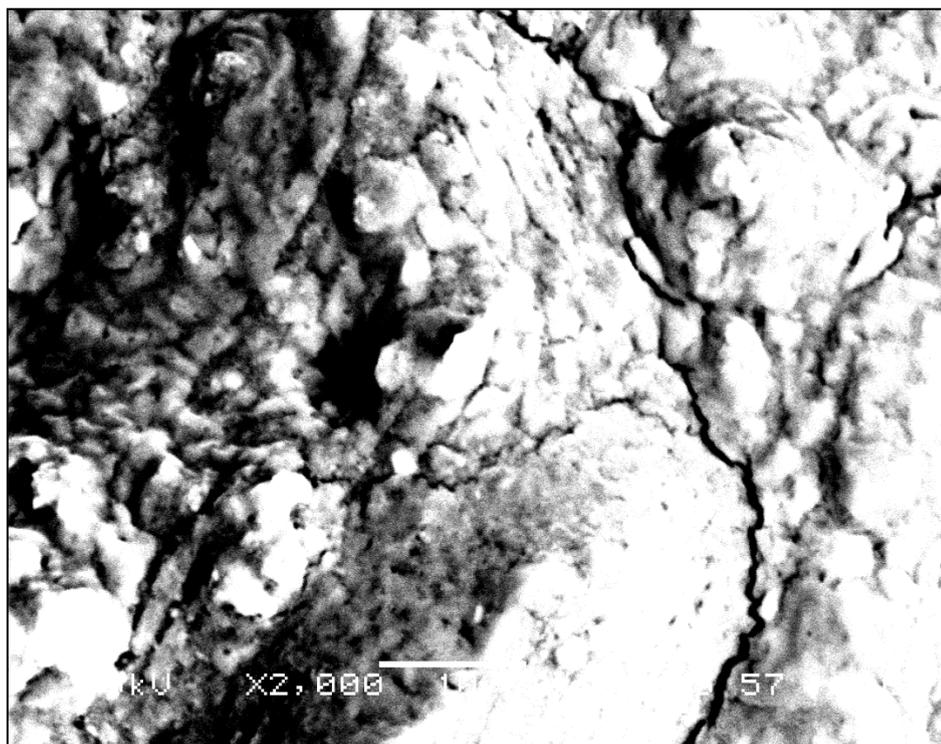


Figure 31 : la SEM des cendres de peau de banane.

L'image SEM (microscopie électronique à balayage) des cendres de peau de banane est présentée dans la Figure 2. La morphologie de surface du catalyseur a été enregistrée avec un grossissement de 2000 μm . La photo agrandie présentait une forme irrégulière et une structure agglomérée avec quelques pores.

➤ I-3 Caractérisation par DRX

Une analyse DRX, qui utilise la diffraction des rayons X par les atomes dans un cristal, a été réalisée pour déterminer la structure atomique des pelures de banane.

La figure montre le modèle DRX de cendres de peau de banane calcinée à 700°C pendant 4h.

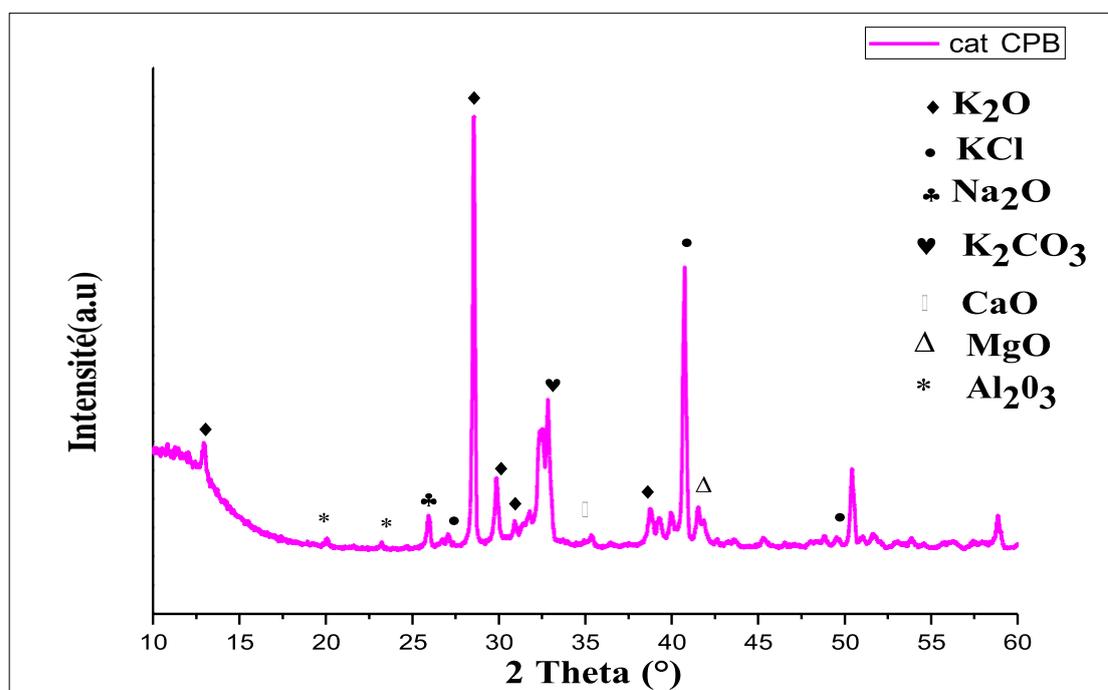


Figure 32: modèle DRX de cendres de peaux de banane calcinées.

- Le pic de diffraction était à une valeur de 2θ : 12.98, 28.67, 30.06, 31.17 et 38.81° indiquant la présence de composés K₂O dans les cendres de peaux de banane.
- Les pics à 2θ : 27.01, 40.61 et 49.63° indiquent la présence de KCl, tandis que ceux à 2θ : 26.03, 32.98, 35.25 et 41.59° montrent la présence de composés Na₂O, K₂CO₃, CaO et MgO respectivement.
- Les composés Al₂O₃ ont été présentés à des pics de 15.89° et 25.24°.

Chapitre III : Résultats et discussion

➤ I-4 Caractérisation par EDAX

L'analyse **EDAX** des cendres de peau de banane a été représentée sur la figure 36. Il montrait le pourcentage en poids de compositions chimiques disponible à la surface du catalyseur.

Les écorces étaient les suivantes : **9.637% de C**, **33.148% de K**, **49.439% de O**, **2.361% de Si**, **0.60 % de Na**, **1.294% de Mg**, **0.258% d'Al** et **3.263% de Cl**.

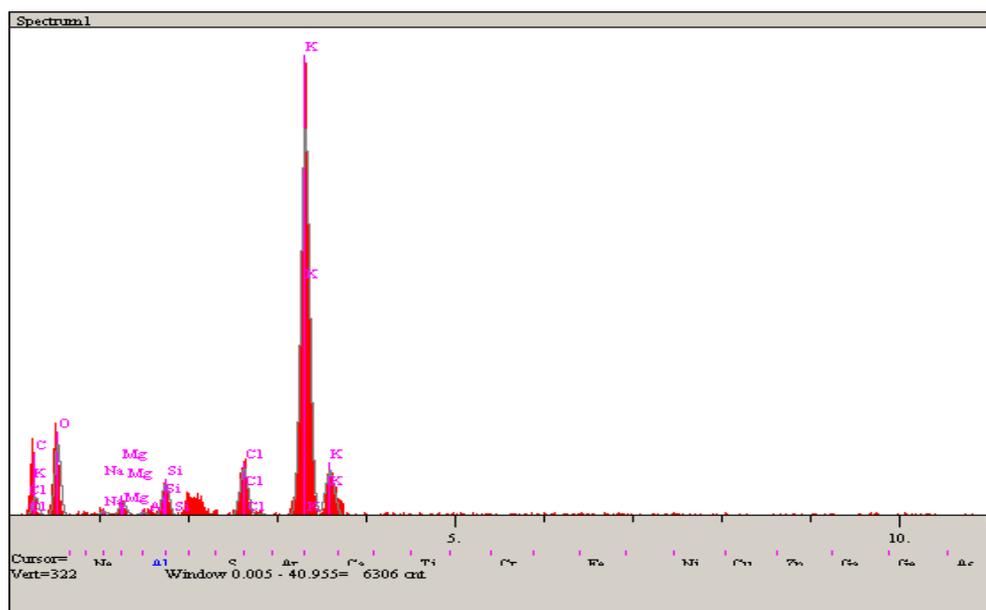


Figure 33 : Analyse EDAX des cendres de peau de banane.

II- Les réactions d'estérification

➤ II-1 Synthèse de salicylate de méthyle par l'estérification de Fischer

Le salicylate de méthyle a été synthétisé selon la réaction d'estérification de Fischer entre l'acide salicylique et le méthanol en présence des cendres de peau de banane comme catalyseur.

Chapitre III : Résultats et discussion

✓ II-1-1 Caractérisation du produit de la réaction

Le produit obtenu est sous forme d'une huile de couleur transparente à jaune a été caractérisé par chromatographie CCM, spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire (RMN).

CCM : $Rf = \frac{h}{H} = 3.9 \text{ cm} / 5.9 \text{ cm} = 0,66$ (Acétate d'éthyle, cyclohexane 5/5)

Dont h : hauteur de la ligne de base à la tache (distance parcourue par le composé) (en cm)

H: hauteur de la ligne de base au front du solvant (distance parcourue par le solvant) (en cm)

- IR($\nu \text{ cm}^{-1}$): 3285 (OH), 3050 (=CH Aomatique), 2955 (CH₃), 1750(C=O), 2600-2450 (C=C Aromatique), 1300 (C-O)

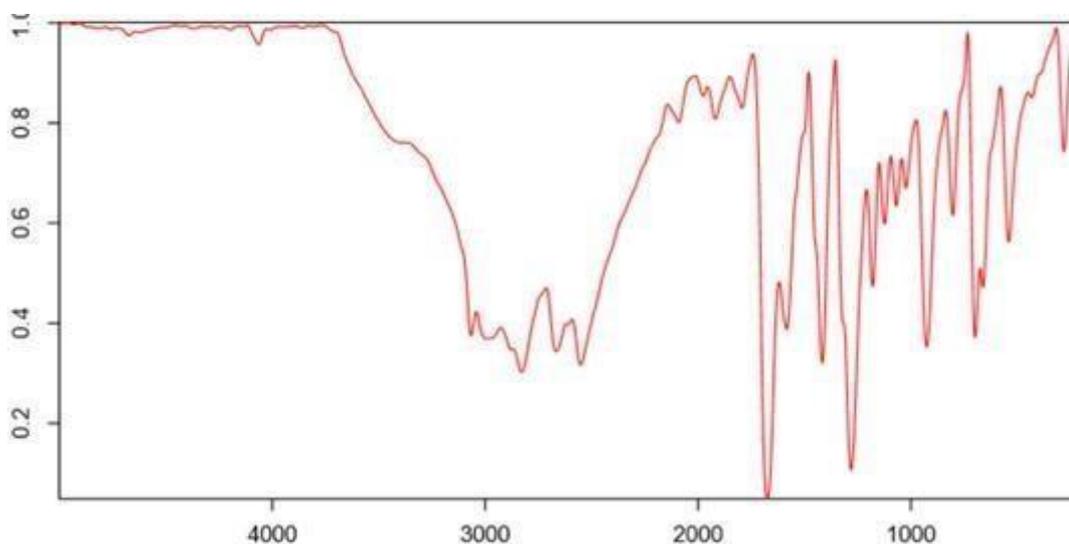


Figure 34 : Spectre infrarouge du de salicylate de méthyle

❖ RMN¹H (250 MHz, CDCl₃) δ ppm

7-7,5 (4H_{aromatiques}); 5,45 (s, 1H, OH); 1,9 (s, 3H, CH₃)

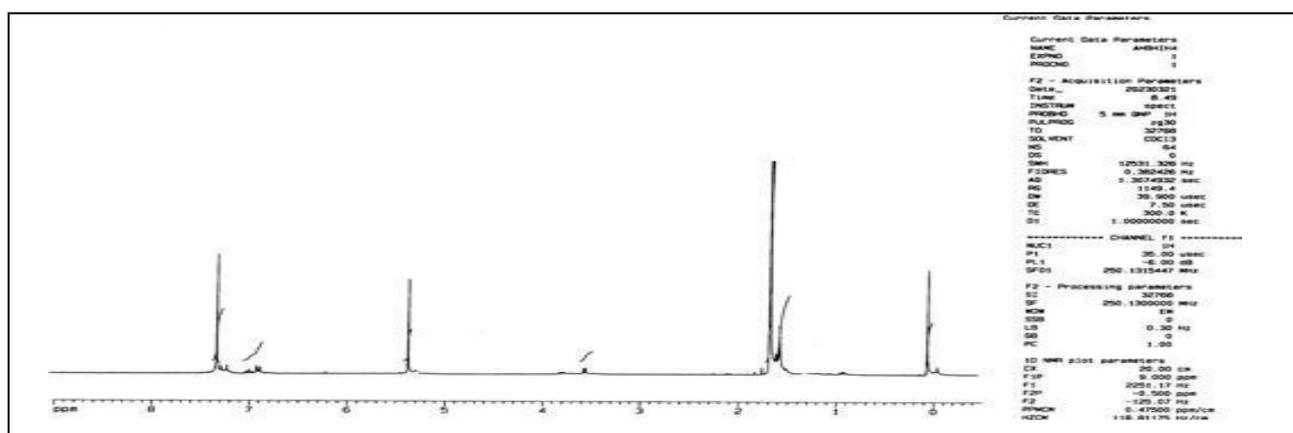


Figure 35 : Spectre RMN ¹H du de salicylate de méthyle.

Chapitre III : Résultats et discussion

➤ II-2 Synthèse de l'aspirine

L'acide acétylsalicylique ou bien l'aspirine a été synthétisé par la réaction de l'estérification de l'acide salicylique avec l'anhydride acétique en présence des cendres de pelure de banane comme catalyseur.

✓ II-2-1 Caractérisation du produit de la réaction

Le produit obtenu est sous forme des cristaux blancs caractérisés par la chromatographie sur couche mince et leur point de fusion.

CCM : $Rf = \frac{h}{H} = 3.7\text{ cm} / 5.6\text{ cm} = 0,66$ (Acétate d'éthyle, cyclohexane 5/5)

Dont : h : hauteur de la ligne de base à la tache (distance parcourue par le composé) (en cm)

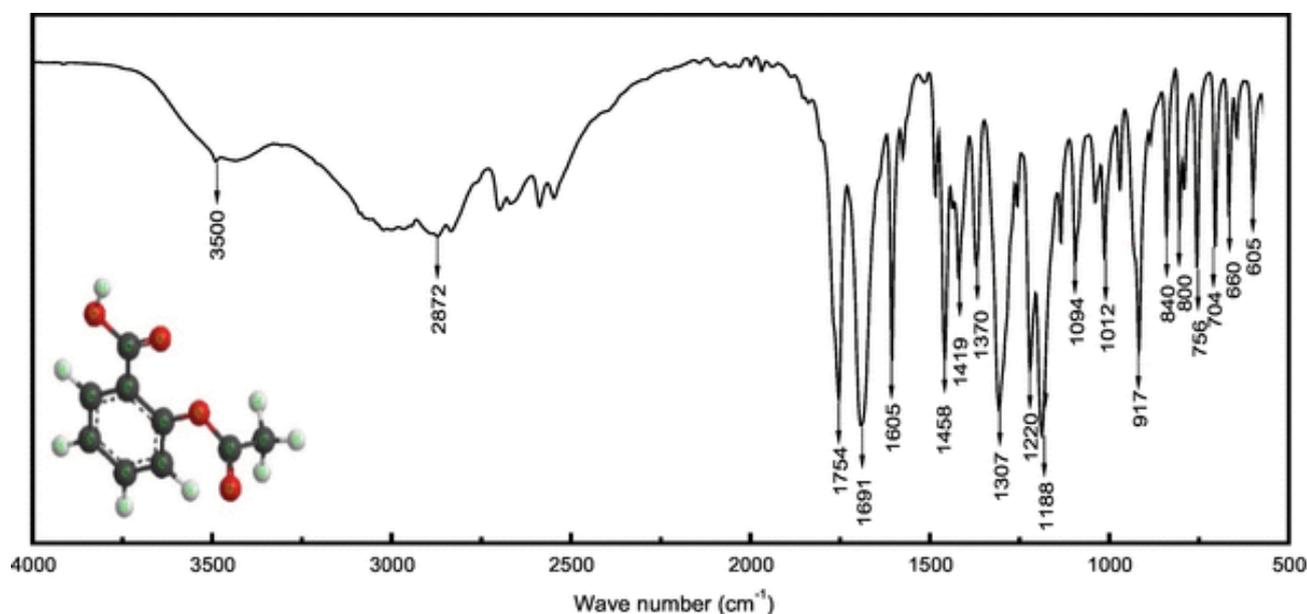
H: hauteur de la ligne de base au front du solvant (distance parcourue par le solvant) (en cm)

Tf = 135 °C.

Tf_{littérature} = 136°C. [63]

❖ IR (ν cm⁻¹): Vibration d'étirement : 3300: O-H (acide carboxylique), 3000: C-H (aromatique), 1700 : C=O, 1200 C-O (ester)

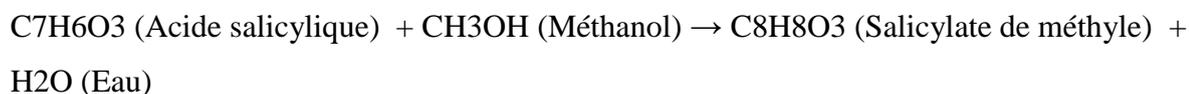
Vibration de flexion: 1600 : C=O, 1000 : C-O (ester)



Chapitre III : Résultats et discussion

III - Calcul du rendement des réactions : (un exemple pour chaque réaction)

III-1- Réaction de synthèse du Salicylate de méthyle :



Les masses molaires des réactifs et des produits :

$$M \text{ (Acide salicylique)} = 138.12 \text{ g / mol}$$

$$M \text{ (Méthanol)} = 32.05 \text{ g / mol}$$

$$M \text{ (Salicylate de méthyle)} = 152.18 \text{ g / mol}$$

$$M \text{ (Eau)} = 18.02 \text{ g / mol}$$

* Détermination de réactif limitant :

$$* \text{ Pour l'Acide salicylique : } n = \frac{\text{Masse}}{\text{Masse molaire}} = \frac{1.38 \text{ g}}{138.12 \text{ g/mol}} = 0.01 \text{ moles}$$

$$* \text{ Pour Le Méthanol : Masse} = 10 \text{ ml} \times 0.792 \text{ g / ml} = 7.92 \text{ g}$$

$$n = \frac{7.92 \text{ g}}{32.05 \text{ g/mol}} = 0.247 \text{ moles}$$

Donc L'acide salicylique est le réactif limitant.

* La masse théorique du produit (Salicylate de méthyle) :

$$m \text{ (th)} = n \times M \text{ (Salicylate de méthyle)} = 0.01 \text{ moles} \times 152.15 \text{ g / mol} = \mathbf{1.52 \text{ g}}$$

$$\text{Volume} = \text{Masse} / \text{Densité}$$

La Densité de Salicylate de méthyle = $1.17 \text{ g/cm}^3 = 1.17 \text{ g / ml}$

$$\text{Donc : } V \text{ (théorique)} = \frac{1.52 \text{ g}}{1.17 \text{ g/ml}} = \mathbf{1.3 \text{ ml}}$$

Chapitre III : Résultats et discussion

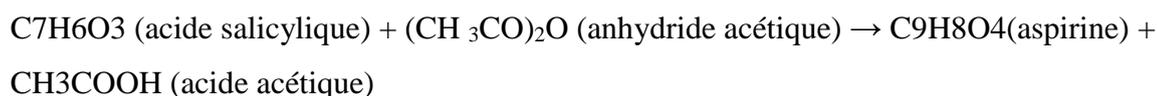
$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Masse expérimentale (g)}}{\text{Masse théorique (g)}} \times 100$$

* **La Masse expérimentale du produit** : nous avons obtenue 0.83 ml de salicylate de méthyle (dans le cas d'utilisation de 0.1 g du catalyseur)

$$\text{Masse expérimentale} = \text{volume} \times \text{Densité} = 0.83 \text{ ml} \times 1.17 \text{ g/ml} = \mathbf{0.97 \text{ g}}$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{0.97}{1.52} \times 100 = 63.8 \% \approx \mathbf{64 \%}$$

III-2- Réaction de synthèse de l'aspirine :



$$M \text{ (Acide salicylique)} = 138.12 \text{ g/mol}$$

$$M \text{ (Aspirine)} = 180.16 \text{ g/mol}$$

$$M \text{ (anhydride acétique)} = 102.1 \text{ g/mol}$$

$$M \text{ (acide acétique)} = 60.05 \text{ g/mol}$$

* Détermination de réactif limitant :

$$\text{* Pour l'Acide salicylique : } n = \frac{\text{Masse}}{\text{Masse molaire}} = \frac{3 \text{ g}}{138.12 \text{ g/mol}} = 0.022 \text{ moles}$$

La Densité de l'anhydride acétique : 1.08 g / ml

$$\text{* Pour l' Anhydride acétique : Masse} = 5 \text{ ml} \times 1.08 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 5.4 \text{ g}$$

$$n = \frac{5.4 \text{ g}}{102.1 \text{ g/mol}} = 0.053 \text{ moles}$$

Donc L'acide salicylique est le réactif limitant.

Chapitre III : Résultats et discussion

* **La masse théorique du produit (Aspirine) :**

$$m(th) = n \times M(Aspirine) = 0.022 \text{ moles} \times 180.16 \text{ g/mol} = \mathbf{3.96 \text{ g}}$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Masse expérimentale (g)}}{\text{Masse théorique (g)}} \times 100$$

* **La Masse expérimentale du produit :** nous avons obtenue 1.3 g de l'Acide acétylsalicylique (dans le cas d'utilisation de 0.1 g du catalyseur)

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{1.3}{3.96} \times 100 = 32.82 \% \approx \mathbf{33 \%}$$

IV - Etude de l'effet de quelques paramètres

Pour définir les meilleures conditions de synthèses de salicylate de méthyle et l'aspirine, nous avons fait une étude paramétrique en étudiant en premier temps l'effet de quantité de catalyseur, ensuite l'effet de la température et à la fin l'effet de la régénération descatalyseurs.

IV-1- Effet de quantité de catalyseur

Pour voir l'effet de quantité de catalyseur sur le temps et le rendement des réactions d'estérification nous avons changé dans cette partie la masse du catalyseur les résultats obtenus montrés dans le tableau 2

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau 2 : Effet de la quantité du catalyseur

Salicylate de méthyle		
Quantité de catalyseur « g »	Temps « min »	Rendement %
0.1	35	64
0.2	30	72
0.3	25	77
0.4	20	77
0.5	15	93
1	5	96
H ₂ SO ₄	10 h	80% [64]

Aspirine		
Quantité de catalyseur « g »	Temps « min »	Rendement %
0.1	40	33
0.2	30	42
0.3	12	46
0.4	10	70
0.5	5	84
1	2	88

Les résultats du tableau 2 sont présentés dans la figure suivante :

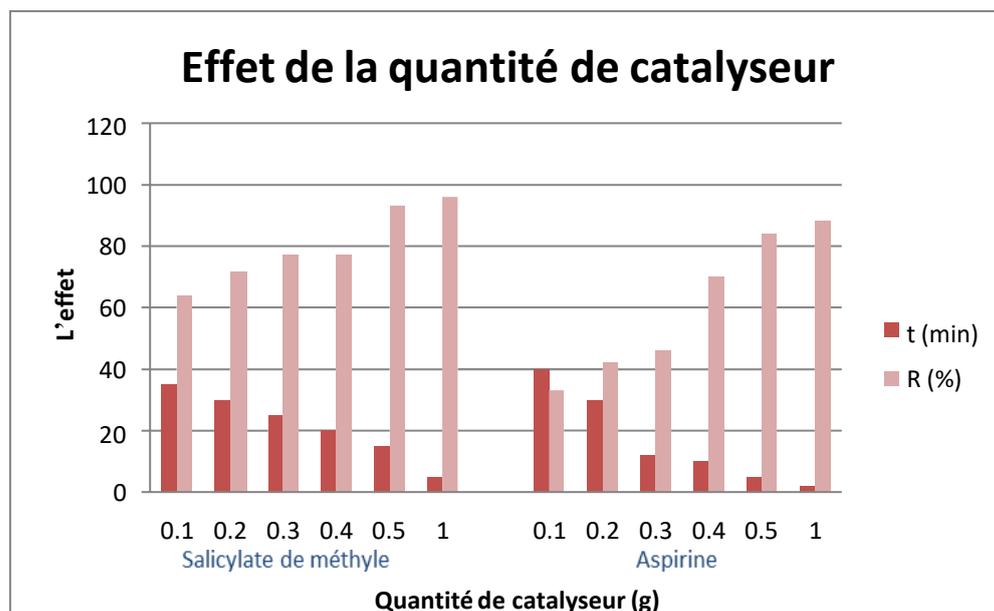


Figure 37 : Effet de la quantité de catalyseur (t= temps ; R= rendement)

Les résultats obtenus avec les deux réactions montrent une augmentation du rendement et une diminution du temps de réaction avec l'augmentation de la quantité de catalyseur. Cela est dû au fait que la présence d'une plus grande quantité de catalyseur peut accélérer la vitesse des réactions, permettant ainsi une conversion plus rapide des réactifs en produits. En augmentant la quantité de catalyseur, le nombre de sites actifs disponibles pour interagir avec

Chapitre III : Résultats et discussion

les réactifs est également augmenté.

IV-2- Effet de la température

Pour connaître l'effet de la température sur le rendement des réactions, nous avons répété les réactions précédentes à une température ambiante les résultats obtenus sont remplis dans le tableau 3 :

Tableau 3 : rendements des réactions à température ambiante

Salicylate de méthyle		
Quantité de catalyseur « g »	Temps « min »	Rendement %
0.1	60	42
0.2	40	62
0.3	35	54
0.4	30	62
0.5	20	70
1	15	74

Aspirine		
Quantité de catalyseur « g »	Temps « min »	Rendement %
0.1	40	28
0.2	30	35
0.3	15	38
0.4	12	41
0.5	10	58
1	7	63

Les résultats du tableau 3 sont présentés dans la figure suivante :

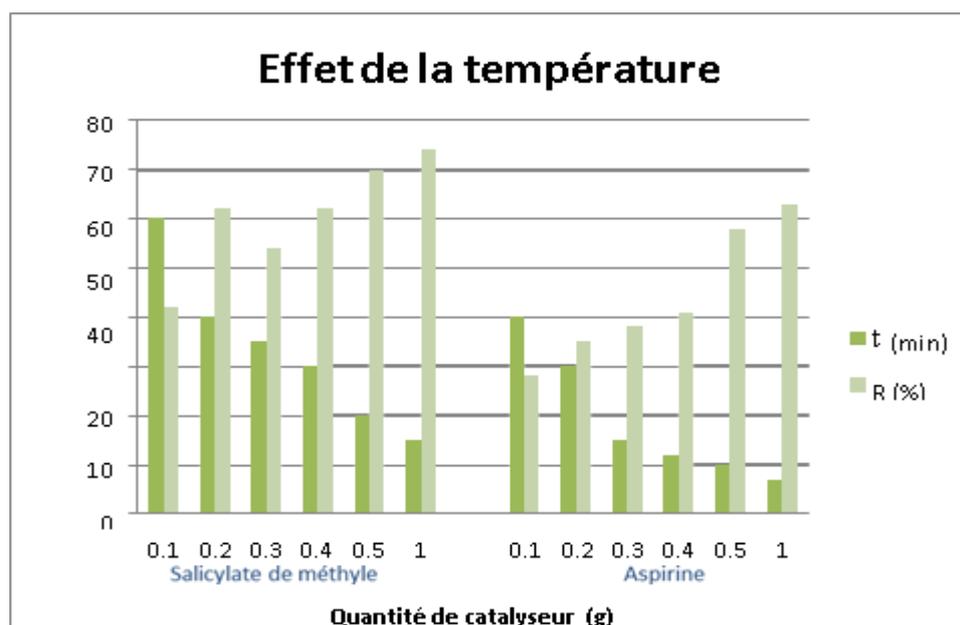


Figure 38 : Effet de la température (t= temps ; R= rendement)

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats obtenus montrent que le rendement des réactions diminue avec la diminution de la température. On peut dire que la diminution de la température peut ralentir la vitesse des réactions car elle réduit l'énergie cinétique des molécules réactives. Cela peut entraîner une conversion plus lente des réactifs en produits et donc un rendement plus faible.

IV-3- Effet de régénération du catalyseur

Le catalyseur a été récupéré par une simple filtration puis lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour réutiliser dans d'autres cycles catalytiques à une température de 70°C.

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Effet de la régénération du catalyseur

Salicylate de méthyle			
	Quantité de catalyseur « g »	Temps « min »	Rendement %
Première régénération	0.1	45	21
	0.2	38	33
	0.3	25	41
	0.4	19	52
	0.5	13	70
Deuxième régénération	0.5	55	42

Aspirine			
	Quantité de catalyseur « g »	Temps « min »	Rendement %
Première régénération	0.1	65	21
	0.2	52	37
	0.3	45	42
	0.4	30	64
	0.5	12	79
	1	8	81
Deuxième régénération	0.4	30	44

Les résultats obtenus montrent une diminution du rendement lors de la deuxième utilisation. Cela peut s'expliquer par une dégradation ou une contamination du catalyseur au cours de son utilisation initiale. De plus, les conditions de régénération pourraient ne pas être optimales.

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats du tableau 4 sont présentés dans les figures suivantes :

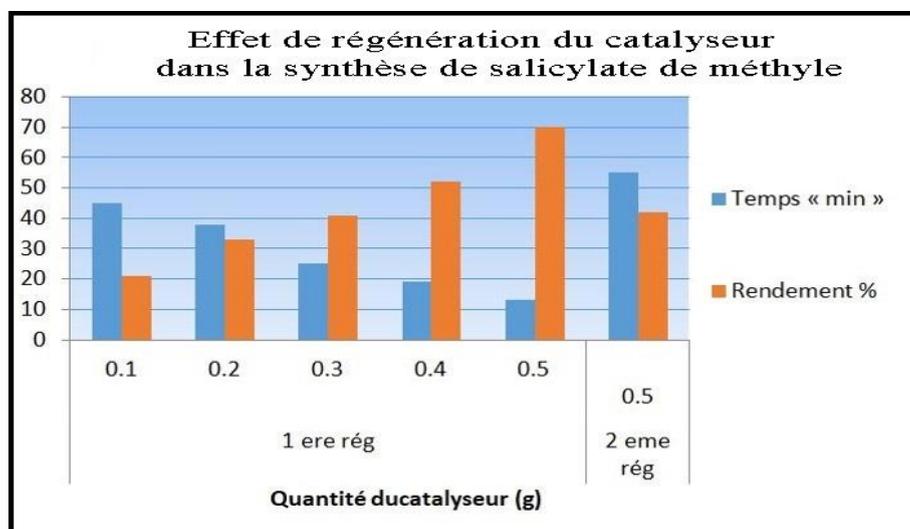


Figure 39 : Effet de régénération du catalyseur dans la synthèse de salicylate de méthyle

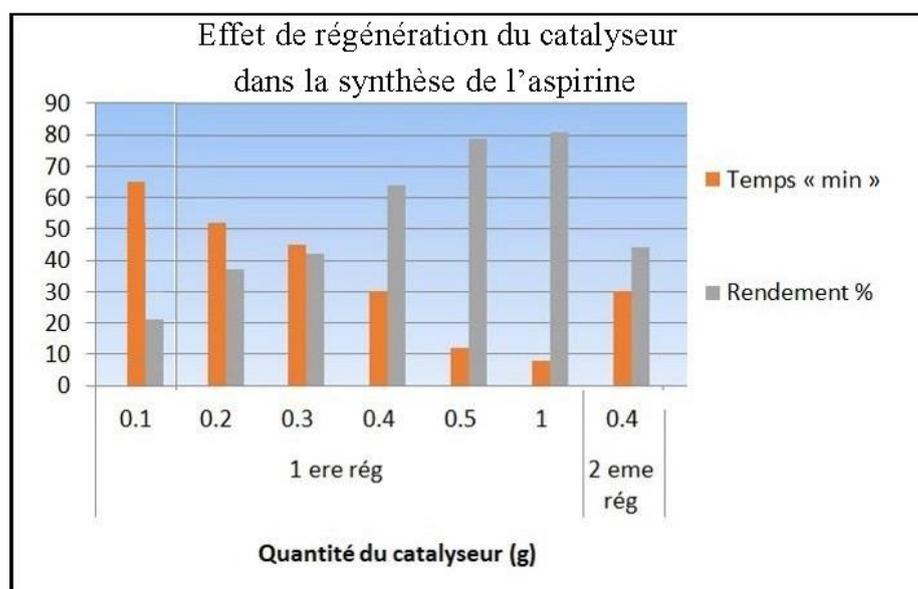


Figure 40 : Effet de la régénération du catalyseur dans la synthèse de l'aspirine

V - Conclusion

- ❖ Les principaux résultats obtenus révèlent que :
 - L'augmentation de la quantité de catalyseur influence directement le temps (diminution) et le rendement (augmentation) de la réaction.
 - Une température élevée permet d'accélérer la vitesse et d'augmenter le rendement de la réaction.
 - L'utilisation des catalyseurs dans plusieurs cycles catalytiques peut entraîner une diminution du rendement de la réaction.

- ❖ L'utilisation des cendres de peaux de banane comme catalyseur dans la réaction d'estérification présente un potentiel intéressant, mais nécessite des études approfondies pour optimiser les conditions de réaction, la quantité de catalyseur et les processus de régénération. Ces recherches pourraient conduire à une utilisation plus durable et économiquement viable de ce catalyseur naturel dans les réactions chimiques.

Conclusion et perspectives

Conclusion

Cette étude vise à démontrer que les déchets organiques, souvent considérés comme nuisibles, peuvent être transformés en ressources précieuses pour des applications industrielles. La valorisation des pelures de banane et leur utilisation comme catalyseurs hétérogènes pourrait offrir une solution innovante et durable pour la synthèse de l'aspirine et du salicylate de méthyle. Les résultats de cette recherche pourraient ouvrir la voie à de nouvelles stratégies de gestion des déchets et à des innovations dans le domaine de la chimie verte, avec des implications importantes pour l'industrie pharmaceutique et l'environnement.

La valorisation des déchets organiques, en particulier des pelures de banane, pour des applications industrielles offre une double opportunité : réduire l'empreinte environnementale des déchets et produire des matériaux à haute valeur ajoutée.

En conclusion, ce mémoire propose d'explorer l'utilisation des pelures de banane comme catalyseur hétérogène naturel innovant dans la production de composés pharmaceutiques importants tels que l'aspirine et le salicylate de méthyle. Les pelures de banane, grâce à leur teneur élevée en carbone et à leur porosité naturelle, ont été transformées en un catalyseur efficace capable de favoriser les réactions d'estérification nécessaires à la synthèse de ces médicaments.

L'objectif principal était de développer une méthode simple, efficace, économiquement viable et respectueuse de l'environnement pour cette synthèse.

A travers les résultats obtenus dans notre travail nous avons retiré les points suivants :

- ✓ La catalyse hétérogène, impliquant des réactifs en phases différentes, s'est avérée être une méthode plus verte et durable par rapport aux techniques traditionnelles. Elle offre l'avantage d'une séparation facile du catalyseur du produit final, permettant ainsi sa réutilisation et réduisant les déchets chimiques.
- ✓ Les pelures de banane sont des précurseurs catalytiques efficaces, durables et économiques.
- ✓ Pour la production ***d'aspirine*** (acide acétylsalicylique), la réaction clé est l'acétylation de l'acide salicylique en présence d'anhydride acétique, où les pelures de banane modifiées ont servi de catalyseur solide pour accélérer la réaction tout en maintenant un bon rendement. Cette approche a non seulement

Conclusion et perspectives

amélioré l'efficacité de la réaction mais a également contribué à une chimie plus propre.

- ✓ Quant à la production de ***salicylate de méthyle***, un ester utilisé comme arôme et dans les applications médicales, la réaction d'estérification du salicylate a été optimisée en utilisant les pelures de banane comme catalyseur. Cette méthode a permis d'obtenir des rendements élevés tout en minimisant l'utilisation de solvants et d'agents de réaction nocifs.

En somme, l'utilisation des pelures de banane dans la catalyse hétérogène représente une avancée significative vers des procédés de synthèse plus durables et respectueux de l'environnement. Ce travail ouvre la voie à de futures recherches sur l'application de déchets organiques dans la catalyse et souligne l'importance de l'économie circulaire dans l'industrie chimique.

Perspectives

En perspective, il serait intéressant de :

- **Optimiser des procédés de préparation des catalyseurs :**
Des techniques comme l'activation par la carbonisation contrôlée ou la modification chimique peuvent être explorées pour améliorer la surface active et la sélectivité des catalyseurs.
- **Faire une caractérisation avancée des catalyseurs :**
L'utilisation de techniques de caractérisation avancées, telles que la microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la tomographie électronique, peut fournir des informations détaillées sur la structure et la composition des catalyseurs. Ces informations sont cruciales pour comprendre les mécanismes de catalyse et pour identifier les sites actifs responsables de l'amélioration de la réactivité.
- **Élargissement du spectre des réactions catalytiques :**
Au-delà de la synthèse de l'aspirine et du salicylate de méthyle, les catalyseurs dérivés des pelures de banane peuvent être testés pour d'autres réactions d'estérification et d'acylation dans la synthèse organique.
- **Variation des produits de départ et des paramètres influençant le rendement et la durée de la réaction.**

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] I. MOUKHLENOV, A.GORSTEIN, E. TOUMARRINA, Principe de technologie chimique, Edition MIR.MOSCOU, 1986.
- [2] J. Armor, « New catalytic technology commercialized in the USA » Appl.Catal.A. Gen., 222,407, 1990.
- [3] J.Angenault , « La Chimie - dictionnaire encyclopédique » Dunod 1995.
- [4] G. Somarjai et M.-P. Delplanck,« Chimie des surfaces et catalyse », Edi-science International, 1995.
- [5] Rainsford, K. D. (2009). Aspirin and the Salicylates: A Review of Their History and Use in the 21st Century. *Inflammopharmacology*, 17(6), 275-341.
- [6] R Laidi et al., « Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel », mémoire de master, université de Bouira, 2018.
- [7] Y.Riadi « catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques », thèse de doctorat, institut de chimie organique et analytique, 2013.
- [8] Kh.Bouafina et al, « Valorisation d'un catalyseur naturel pour la synthèse des produits organiques à usage pharmaceutique », mémoire de master, université de Jijel, 2021.
- [9] Lanas, A., et Scheiman, J. (2007). Low-dose aspirin and upper gastrointestinal damage: epidemiology, prevention and treatment. *Current Medical Research and Opinion*, 23(1), 163-173.
- [10] C.Drennan,« Enzyme catalysis: a tale of two enzymes ». *Nature*, 465(7300), 173-174 2010.
- [11] Palmer, T « Enzymes : Biochimie, Biotechnologie, Chimie Clinique », 2eme édition. La Royal Society of Chemistry, 2008.
- [12] C.Huang, « Catalyse enzymatique : principes et applications »,CRC Press, (2016).
- [13] T.Humberstone, « Introduction à la chimie des enzymes et des coenzymes », 2e édition. John Wiley & Sons, 1995.
- [14] Vane, J. R., et Botting, R. M. (2003). Mechanism of action of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *The American Journal of Medicine*, 104(3), 2-8.
- [15] J.Mayer et al « Metal-Ligand Multiple Bonds », John Wiley & Sons, 2014.
- [16] N Li et al « The Promotion Effect of Acid-base Bifunctional Catalysts on the Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol », *Catalysis Communications*, vol. 76, p (59–

Références bibliographiques

62), 2016.

[17] S.Chen et al, «Recent Advances in Acid-Base Bifunctional Heterogeneous Catalysis: Design and Applications», ChemCat Chem, vol. 9, no 7, p (1085–1101), 2017.

[18] Cuzick, J., et al. (2009). Aspirin and non-steroidal anti-inflammatory drugs for cancer prevention: an international consensus statement. *The Lancet Oncology*, 10(5), 501-507.

[19] Patrono, C., et Rocca, B. (2005). Aspirin: Promise and Resistance. *Circulation*, 112(5), 759-770.

[20] Antithrombotic Trialists' (ATT) Collaboration. (2009). Aspirin in the Primary and Secondary Prevention of Vascular Disease: Collaborative Meta-Analysis of Individual Participant Data from Randomised Trials. *The Lancet*, 373(9678), 1849-1860.

[21] Catella-Lawson, F., et FitzGerald, G. A. (2001). The Coagulation Cascade Revisited: A Novel Role of Aspirin in Inhibiting the Release of Thromboxane B2 and Generating 15-Epi-Lipoxin A4. *FASEB Journal*, 15(13), 2639-2646.

[22] Capone, M. L., et Tacconelli, S. (2009). Clinical pharmacology of platelet, monocyte, and vascular cyclooxygenase inhibition by naproxen and low-dose aspirin in healthy subjects. *Circulation*, 119(7), 978-985.

[23] Grosser, T., et Smyth, E. (2006). Cardiovascular Pharmacology of Nonselective Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs and Cyclooxygenase-2 Inhibitors: Clinical Relevance. *American Journal of Cardiology*, 98(13), 8-17.

[24] Patrono, C., et Rocca, B. (2008). Drug Insight: aspirin resistance--fact or fashion? *Nature Clinical Practice Cardiovascular Medicine*, 5(5), 253-263.

[25] Bhatt, D. L., et Topol, E. J. (2003). Scientific and Therapeutic Advances in Antiplatelet Therapy. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2(1), 15-28.

[26] Roth, G. J., et Majerus, P. W. (1975). The mechanism of the effect of aspirin on human platelets. I. Acetylation of a particulate fraction protein. *Journal of Clinical Investigation*, 56(3), 624-632.

[27] G.Ertl, « Heterogeneous Catalysis: A Personal and Historical Account ». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(9), P(13290-13296), 2008.

[28] P. BRUN, « Catalyse et Catalyseurs en chimie organique ». Edition Masson et CIE, Paris, 1970.

[29] M.gorzkowski, « Aspirine : Indications, posologie et contre-indications », 2017.

[30] J.Lepage,« Catalyse de Contact » Edition Technip. Paris, 1971.

[31] Von Euler US (1935). "Über die spezifische blutdrucksenkende Substanz des menschlichen Prostata- und Samenblasensekrets". *Wien Klin Wochenschr* 14 (33): 1182–3

Références bibliographiques

- [32] Goldblatt M.W.(1935). Properties of human seminal plasma. (texte integral en anglais au format PDF) J. Physiol. 84 (2): 208–18.
- [33] S. Kaliya Perumal et al, "Mechanical strength of catalyst particles: Importance and methods of improvement - A review." Chemical Engineering Science, 163, 47-64, 2017.
- [34] R. Prabhakar et al "Role of catalyst support on mechanical properties of alumina supported catalysts." Applied Surface Science, 314, 487-493, 2014.
- [35] A Balu, « Effect of calcination temperature on physico-chemical properties and catalytic activity of ZnO catalysts for synthesis of biodiesel ». Fuel Processing Technology, 144, 46-53, 2016.
- [36] S.Imamura., K Yoneshige,. « Preparation and characterization of sintering-resistant platinum catalysts by atomic layer epitaxy ». Journal of Catalysis, 175(1), 26-34, 1998.
- [37] Adebowale, K. O., et al. (2011). Chemical Composition and Physicochemical Properties of Banana (Musa spp.) Flower and Pseudostem. Journal of the Science of Food and Agriculture, 91(4), 771-776.
- [38] Rahman, M. M., et al. (2010). Optimization of Banana Peel Extract and Its Potential Antioxidant Activity. Food Chemistry, 119(3), 1030-1037.
- [39] Sridhar, R., et al. (2012). Removal of Lead Ions Using Activated Carbon Prepared from Banana Peel: Kinetic and Equilibrium Studies. International Journal of Environmental Science and Technology, 9(1), 119-130.
- [40] R.Burch, et al. « Heterogeneous catalysis: Principles and applications ». John Wiley & Sons, 2013.
- [41] J Moulijn, , et al « Heterogeneous catalysis and solid catalysts ». Chemical Reviews, 101(6), 1797-1810, 2001.
- [42] M Hino et al. « Heterogeneous catalysis in industrial practice ». Catalysis Today, 72(2-3), 161-172, 2002.
- [43] A Corma et al.« Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification ». Chemical Society Reviews, 39(12), 4820-4845, 2010.
- [44] I Chorkendorff, J Niemantsverdriet, « Concepts of modern catalysis and kinetics ». John Wiley & Sons, 2018.
- [45] R Sheldon, « Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art ». Green chemistry, 7(5), 267-278, 2005.
- [46] S.Torchi, « Effet de l'activation chimiquede la montmorillonite sur la photocatalyse des colorants », mémoire de master, Université de Biskra, 2020.

Références bibliographiques

- [47] S.Bouzid, « Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums », thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2015.
- [48] C.K.Beneddouche, « nouvelles approche synthétique utilisant l'argile de Maghnia et l'activation micro-ondes : application à l'obtention de cyclopropanes, d'oxazoles et de furanes », thèse de doctorat, université d'Oran, 2012.
- [49] A.Boucheta, « absorption de composés organiques par houille et la bentonite, thèse de doctorat », université de Sidi Bel Abbes, 2017.
- [50] I.Belamri et al, « synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence d'une montmorillonite traitée », mémoire de master, université de Jijel, 2019.
- [51] Derafa Garmia, « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques », mémoire de magister, Université de Sétif 1, 2014.
- [52] Banerjee, A., Singh, P., & Prasad, R. (2013). "Bioadsorption of Cr(VI) in aqueous solutions using banana peel powder as a low-cost adsorbent." *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(3), 665-672.
- [53] A. Ruellan et al, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstom, Paris, 1997.
- [54] J. Mering, « dispersion et hydratation des argiles », Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles, 14 115, 1978.
- [55] M. EI-Batoutiet al, « Études cinétiques et thermodynamiques de l'échange de cuivre sur le minéral argileux Na–montmorillonite » *Colloid and Interface Science*, 223-259, 2003.
- [56] A.Abdelali, « Synthèse et caractérisation de la bentonite imprégnée par le vanadium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxy dation de cyclohexane », mémoire de master, université de Tlemcen, 2011.
- [57] M.Taher, « nanoparticules de nickel supportées sur alumine préparés par le procédé polyol. Structure et propriété de surface », thèse de doctorat, université de Guelma, 2017.
- [58] Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2017). "Fruit peel waste: Characterization and its potential uses." *Current Science*, 113(3), 444-454.
- [59] Auta, M., & Hameed, B. H. (2011). "Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye." *Chemical Engineering Journal*, 171(2), 502-509.
- [60] Sulaiman, S. F., & Ooi, K. L. (2012). "Antioxidant and antibacterial activities of bioactive compounds from banana (*Musa sp.*) peel." *Journal of Applied Biology and Biotechnology*, 1(3), 16-22.

Références bibliographiques

[61] Yadav, A., Garg, A., & Sinha, R. K. (2015). "Banana peel: A potential substrate for economical production of biogas in India." *Resource-Efficient Technologies*, 1(2), 141-147.

[62] Oliveira, G. A. R., Neves, V. A., & Sato, H. H. (2013). "Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of banana (*Musa spp.*) grown in Brazil." *Food Science and Technology (Campinas)*, 33(1), 187-193.

[63]- Saangi Catherine, physical and chemical properties of aspirin, journal of clinical and experimental pharmacology, England, p1, 2021.

[64]- L. Yijun et al, journal of catalysis; 2006; 242, 278-286.

[65]- Olmsted .j.A et al ; synthesis of aspirin : a general chemistry experiment, journal of chemical education ; 75(10), 1261, 1998.

Résumé

L'utilisation innovante des pelures de banane représente une avenue prometteuse pour la synthèse de l'aspirine et du salicylate de méthyle à partir de l'acide salicylique par des réactions d'estérification. Ces esters, qui ont suscité un vif intérêt dans la recherche scientifique pour leurs propriétés biologiques avantageuses, ont été efficacement synthétisés en exploitant l'activité catalytique des pelures de banane (un catalyseur hétérogène écologique). Plusieurs paramètres ont été étudiés et les expérimentations ont permis de constater des rendements convaincants et une optimisation des durées de réaction. Les résultats obtenus ouvrent la voie à l'utilisation de ce catalyseur naturel pour la synthèse d'une variété de molécules organiques ayant un intérêt thérapeutique, marquant ainsi un tournant prometteur dans le domaine de la chimie verte par la valorisation des déchets.

Les mots clés : aspirine, salicylate de méthyle, pelures de banane, estérification, catalyse hétérogène.

Abstract

The innovative use of banana peels represents a promising avenue for the synthesis of aspirin and methyl salicylate from salicylic acid through esterification reactions. These esters, which have generated significant interest in scientific research due to their beneficial biological properties, have been effectively synthesized by exploiting the catalytic activity of banana peels (an eco-friendly heterogeneous catalyst). Various parameters were studied, and experiments demonstrated convincing yields and optimized reaction times. The results obtained pave the way for the use of this natural catalyst in the synthesis of a variety of therapeutically relevant organic molecules, marking a promising turning point in green chemistry through waste valorization.

Keywords : aspirin, methyl salicylate, banana peels, esterification, heterogeneous catalysis.

المخلص

يمثل الاستخدام المبتكر لقشور الموز وسيلة واعدة لتخليق الأسبرين وساليسيلات الميثيل من حمض الساليسيليك من خلال تفاعلات الأسترة. هذه الاسترات، التي اجتذبت اهتمامًا كبيرًا في البحث العلمي لخصائصها البيولوجية المفيدة، تم تصنيعها بكفاءة من خلال استغلال النشاط التحفيزي لقشور الموز (محفز غير متجانس صديق للبيئة). تمت دراسة العديد من العوامل وكشفت التجارب عن نتائج مقنعة وتحسين أوقات التفاعل. وتمهد النتائج التي تم الحصول عليها الطريق لاستخدام هذا المحفز الطبيعي لتخليق مجموعة متنوعة من الجزيئات العضوية ذات الأهمية العلاجية، مما يمثل نقطة تحول واعدة في مجال الكيمياء الخضراء من خلال تئمين النفايات.

الكلمات المفتاحية: الأسبرين، ميثيل ساليسيلات، قشور الموز، الأسترة، الحفز غير المتجانس.