



# MÉTHODE DE SYNTHÈSE ÉCONOMIQUE ET ENVIRONNEMENTALE DE LA CARDOLITE ALKYLÉE

| Loai Aljerf <sup>1</sup> |

<sup>1</sup>. Université de Damas | Faculté de médecine dentaire | Département des sciences de la vie | Damas | Syrie | [envirochrom@hotmail.com](mailto:envirochrom@hotmail.com) |

|Received | 25 August 2016|

|Accepted | 31 August 2016|

|Published 08 September 2016 |

## RÉSUMÉ

**Contexte :** La synthèse des Alkylphénols est accompagnée par des impacts négatifs sur l'environnement et la société. **Objectif :** Notre étude propose des solutions économiques et environnementales durables pour cette synthèse. **Méthodes :** L'alkylation de la Cardolite NC-507 bio-renouvelable a investi les réactions d'alkylation de Friedel-Craft. Elle a été ajoutée à une mixture de chlorure de tert-butyle et de l'acide de Lewis. La lecture des résultats a démontré nettement l'existence des pics de la Cardolite alkylée. L'estimation de l'effet stimulateur oxydatif pour les produits finals, a été réalisée en testant l'activité d'oxydative de l'huile naphthénique NH140. Cet huile a été employé sous forme d'un substrat organique, par l'essai d'Oxydation Accélérée et en présence de l'Ionol (Antioxydant). Ensuite, l'identité des produits résultant a été vérifiée grâce à la technique de CPG-SM. L'efficacité du produit final et son action d'excitation ont été examinées par le test d'Oxydation Accéléré. **Résultats :** La méthode développée a raccourci le temps d'alkylation, a annulé l'usage de chloroforme pendant l'étape de purification chromatographique et le gaz chlorure d'hydrogène a été dépisté et modifié. L'analyse CPG-SM a révélé l'apparition des pics de Cardolite alkylée. **Conclusion :** Cette technique innovante confirme sa compatibilité avec les 4 principes de la chimie verte et augmente la possibilité de parvenir à un développement durable. **Mots-clés :** bio-renouvelable, chimie d'époxy, chimie verte, développement durable, impacts négatifs, technique innovante.

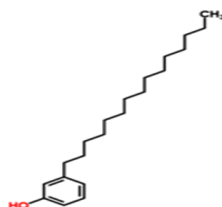
## ABSTRACT

**Background:** Alkyl phenols synthesis had been accompanied by negative impacts on environment and society. **Objective:** This study presented an economic and environmental sustainable solution to generate these products. **Methods:** A bio-renewable Cardolite NC-507 was alkylated by Friedel-Craft reaction using tert-butyl chloride and Lewis acid. Reading the results clearly had demonstrated the existence of peaks of alkylated Cardolite. The estimation of the oxidative stimulatory effect for the end products was carried out by testing the oxidative activity of the naphthenic oil NH140. This oil was used as an organic substrate by accelerated oxidation test in the presence of Ionol (Antioxidant). Then, the products had been verified using GC-MS. The products efficiencies and their inductive roles were premeditated using accelerated oxidation test. **Results:** This innovative technique had shortened the time of alkylation and chloroform implementation was deleted from chromatography purification stage. Moreover, the byproduct hydrogen chloride was trapped and neutralized. GC-MS proved the emerging peaks of Alkylated Cardolite. **Conclusion:** At last, this method was confirmed its agreement with four principles of green chemistry which raised the possibility of achieving Sustainable Development. **Keywords:** bio-renewable, epoxy chemistry, green chemistry, innovative technique, negative impacts, Sustainable Development.

## 1. INTRODUCTION

Les Alkylphénols sont considérés comme des molécules organiques résultant des réactions de substitution aromatique et électrophile de phénols. Ils sont utilisés grâce à leurs structures chimiques comme: antioxydants, des matériaux de fabrication des détergents, des lubrifiants, et des produits chimiques de synthèse légère. Leur utilisation dans d'autres applications industrielles était possible [1-3]. Toutefois, ces industries ne prennent pas en compte les conditions environnementales lors de la fabrication. La synthèse des Alkylphénols est généralement accompagnée par la production des substances de fabrication avec effets négatifs sur l'environnement et la société [4,5]. Pour concevoir des solutions à la demande économique et environnementale durable, il doit adopter quelques principes de base de la chimie verte, lors la préparation moléculaire de ces matériaux [6-8]. Ces principes peuvent être appliqués dans tous les domaines productifs, à différentes lignes industrielles ou semi-industrielle et même dans les laboratoires [9]. Dans le domaine industriel, cette réflexion conduit à transformer l'économie des producteurs ou les utilisateurs de ces matériaux à des normes plus avancées [10]. À son tour, l'application des règles de ces principes offre la possibilité de transférer ces produits à l'échelle internationale. Ce fait est intégré à la notion de développement durable dans l'ensemble de la chimie de synthèse et son ingénierie [4]. Cela comprend l'importance d'éviter l'utilisation des substances auxiliaires pour faciliter la fabrication. Afin de réduire les impacts économiques et environnementaux associés aux travaux de déduction, il est préférable de tenir compte de l'importance de minimiser la consommation d'énergie. Par ailleurs, dans les établissements qui manipulent ce type de produits chimiques dans leur industrie, les méthodes de fabrication doivent dérouler dans des conditions de température et pression normales. Par conséquent, l'utilisation des matières premières renouvelables est possible; ce qui oriente à l'accroissement de l'efficacité économique et technologique [8,11]. Parmi ces moyens, la

Cardolite une matière première d'une source naturelle, réputée comme un biomatériau renouvelable. Elle possède également une nature en chaîne non alimentaire, produite à partir des liquides visqueux, d'une couleur rouge et extraite de l'enveloppe des noix de cajou. En matière descriptive la Cardolite est solide, adhésive comme la colle, pulvérisable et modulable, utilisée comme suppléments de caoutchouc [12,13]. La Cardolite est employé efficacement dans l'industrie depuis 1935, dans de nombreux domaines de la science et de la photographie tels que : la science de l'agriculture et des sylvicultures. En outre de son usage dans la genèse des résines artificielles et la production des matières plastiques artificielles non transformées. De même, elle intervient dans l'élaboration des agents siccatifs des huiles, la production de l'engrais. La Cardolite est incluse dans la composition des extincteurs d'incendie, dans la préparation des matériaux de soudage et dans la conservation des aliments. Il est possible de l'insérer dans les matériaux tannés et adhésifs, dans les agents de durcissement et les diluants, au sein des accélérateurs de dureté. Elle a été vérifiée sa présence dans les facteurs d'extension, dans la fabrication des revêtements en béton, et dans les matières décoratives et protectrices [14]. Toutefois, quelques entreprises produisent cette matière, tels que Cardolite chimique de la société Zhuhaico Ltd, et la Cardolite chimique de spécialité en Inde Pvt Ltd. La Figure 1 indique la structure de la Cardiolite.



**Figure 1** : The figure presents la structure moléculaire de la Cardiolite NC-507.

À cet égard, ce manuscrit fournit une description du processus de synthèse des dérivés d'Alkylphénols à partir d'époxy Cardolite NC-507. Comme précédemment décrit, la Cardiolite est un des composés secondaires qui résultent de l'industrie de la noix de cajou. Généralement l'extraction de cette substance est associée avec l'émergence d'autres composés chimiques accompagnés tels que: 3-(pentadéca-8- enyl) phénol, 3- (pentadéca-8,11-diényl) phénol et 3-(pentadéca -8,11,14- triényle) phénol [15]. De plus, l'extraction de la Cardolite NC-507 à partir de la noix de cajou a été adoptée, elle constitue une importante ressource de l'énergie renouvelable. L'extraction spécifique de la Cardiolite est due à la richesse de la coquille de cajou en matières contenant des composés phénoliques comme: Cardanol (60–65 %), cardol (15-20%), des matériaux polymères (10%) et des traces de Methyl Cardol [16]. Les composés cités auparavant diffèrent les uns des autres, de leur degré d'insaturation présent à l'extrémité de la chaîne latérale, et par les proportions de composés phénoliques qui forment leurs structures chimiques. Les constituants phénoliques qui se trouvent dans la coquille de la noix de cajou sont : 3-(pentadécyle)- phénol, 3-(8Z- pentadécényle)- phénol, 3- (8Z, 11Z-pentadecadienyl)- phénol, 3- (8Z, 11Z, 14-pentadecatrienyl)- phénol [16].

Ensuite, une méthode respectant l'environnement a été appliquée, elle était basée sur les principes fondateurs de la chimie verte, et elle a évité également toute production des sous-produits indésirables. L'approche antérieure a servi les réactions d'alkylation de Friedel – Craft, pour la production de phénols alkylés. Ultérieurement, les substances finales résultant de cette réaction ont été identifiés en les analysants par la technique de la Chromatographie en Phase Gazeuse attachée avec la Spectrométrie de Masse (CPG-SM). La lecture des résultats a démontré nettement l'existence des pics de la Cardolite alkylée. L'estimation de l'effet stimulateur oxydatif pour les produits finals, a été réalisée en testant l'activité d'oxydative de l'huile naphthénique NH140. Cet huile a été employé sous forme d'un substrat organique, par l'essai d'Oxydation Accélérée et en présence de l'Ionol. Pendant ce test l'action de l'huile naphthénique NH140 comme standard et comme antioxydant a été comparée avec autres produits de synthèse. Ces produits contiennent essentiellement: la Cardolite alkylée, une mixture composée de la Cardiolite et la Cardolite alkylée. L'effet des substances alkylées additionnées à l'huile naphthénique NH140 a été évalué après 72h et 144h. La caractérisation de leurs spectres d'absorption par le rayonnement UV a été réalisée dès le début de la réaction d'Oxydation Accélérée. Dans toutes les catégories testées, le produit final était une résine liquide ambrée, contenant un groupe d'époxy par molécule. Le produit alkyl phénolique pourrait assurer l'existence d'un dérivé chimique fort et résistant, grâce à la présence d'un cycle aromatique. En outre, la présence d'un groupe hydroxyle dans la structure alkylphénolique précédente garantit des propriétés adhésives fortes, une réactivité élevée au cours du traitement thermique très basse et rapide. L'alkylphénol peut être aussi utilisé dans la chimie d'époxy, ainsi que son application dans le marché de la peinture comme des matériaux de liaison et dans la fabrication des revêtements de pneus d'automobiles. Ce produit final semble être avantageux dans la préparation des matières résistantes à la corrosion et dans le façonnage des matériaux de friction. Il peut également être utilisé comme un époxy modificateur et renouvelable; avec un teneur en bioénergie élevée. Cet élément pourrait être nécessaire dans l'industrie pétrolière; en particulier les opérations de substitution des cycles aromatiques des hydrocarbures [17].

## 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1 Matériels

Les réactifs et les solvants utilisés dans les opérations de synthèse et d'analyse ont été obtenus de la société chimique d'Aldrich. Le n-hexane utilisé pour la 2<sup>ème</sup> fois a été distillé par la distillation fractionnée selon la méthode de Speight [18]. Huile naphthénique hydrogénée LUB-NH140 (RG) a été commercialisée de la compagnie Petrobras UE Ltd., Londres, Royaume-Uni ; alors que la Cardolite (CAS:501-24-6) NC-507 avec une pureté 90.0 % (CPG) a été achetée de la compagnie TCI Shanghai Développement Co., Ltd.

## 2.2 Mesures

**2.2.1 Analyse Chromatographie en Phase Gazeuse Spectroscopie de Masse (CPG-SM) :** Le Système CPG/SM triple quadripôle série 7000 a été utilisé lors de ces expérimentations, il était commercialisé par la société Agilent J&W DB-5ms, fourni par une colonne non polaire décrite comme le suivant : CPG colonne, 30m, 0.25mm, 0.10 $\mu$ m, avec 7pouces cage conditions. Au cours de ces expériences, des conditions du travail ont été déterminées telles que : l'impact électronique à 70eV, le volume d'échantillon injecté était équivalent à 1.0 $\mu$ L, la phase mobile adoptée était le gaz d'hélium avec un débit de 1ml/min, les températures d'injection et le réactif DSM étaient fixées à 235°C, 300°C successivement. Le programme thermique du four de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) a été démarré par une T de 85°C, ensuite elle a été augmentée jusqu'à 210°C à une vitesse de 30°C.min<sup>-1</sup>, puis elle a été accentuée à 330°C avec un taux thermique de 15°C.min<sup>-1</sup>.

**2.2.2 Essai d'Oxydation Accélérée :** Les échantillons de l'huile naphthénique NH140 ont été chauffés après l'ajout des produits de réaction comme le suivant : NH140 avec la Cardolite alkylée, ou un mélange de la Cardolite et la Cardolite alkylée conformément à un rapport reconnu par l'appareil CPG-SM. L'échantillon témoin (de comparaison) d'Ionol a été rajouté à NH140, utilisé comme antioxydant et identique aux produits de synthèse. La mixture des échantillons ont été mis dans un bain de glycérine à une température de 110  $\pm$  5°C, pendant 72h et 144h. Après cela, les produits finals de ce test ont été disposés à une analyse par la spectroscopie d'absorption traitée aux UV.

**2.2.3 La Spectroscopie UV :** Le spectrophotomètre UV-2600/2700 du fabricant japonaise Shimadzu, constitué d'un trajet optique de 5mm de longueur, a été employé pour les expérimentations. À ce propos, les échantillons ont été dilués 1000 fois par n-hexane avant la réalisation de test par la spectroscopie.

## 2.3 Méthodes

**2.3.1 Optimisation d'un procédé classique de synthèse d'alkyl phénols :** La méthode traditionnelle généralement utilisée dans le processus de synthèse des Alkylphénols a été développée par Martella et son équipe [19], une évolution qui a remporté un brevet en 1993. L'approche précédente est basée sur le mécanisme d'alkylation de Friedel – Craft. Donc, la Cardolite a été alkylée par ce mode d'alkylation, sous une pression atmosphérique normale, et à travers une réaction directe avec le chlorure de tert-butyle, respectant le rapport Molaire (1:1). La Cardolite hydrogénée en concentration finale équivalente à 2,5mmol a été préparée. Elle est dissoute dans le chloroforme; un solvant nucléophile et en présence d'une autre substance chimique de chlorure de tert-butyle à 2,5mmol. Après la fin des réactions de lyse, le processus d'alkylation a utilisé les acides de Lewis et du chlorure de zinc en poids de 2%. Le mélange est ensuite réchauffé dans un bain d'eau à une température de 70  $\pm$  1°C, sous agitation constante. Puis le mixte antérieur est distillé en forme reflux, dans une atmosphère d'azote pendant 4h. Le produit de la réaction a été refroidi jusqu'à 50°C, il a été passé ultérieurement sur la Chromatographie de la Couche Mince (CCM). À la fin de la réaction, le mélange a été séparé sur une ampoule à décanter, puis le produit d'alkylation a été lavé par deux étapes : la première était effectuée à l'aide d'une solution de bicarbonate de sodium à 5% (p/v), et la seconde était accomplie en utilisant l'eau à double distillation. Après cette étape, le produit final est séché, filtré et purifié en utilisant un mélange de chloroforme et n-hexane comme éluant, par rapport volumétrique (1:1 v/v).

**2.3.2 Synthèse des Alkylphénols par méthode éco- innovante :** La Cardolite alkylée a été fabriquée par un volume égal du chlorure de tert-butyle et la Cardolite hydrogénée. Cette synthèse a été fondée sur les principes de la chimie verte, et en développant la technique classique. Dans un premier temps, le processus de carbonisation positive a été réalisé en ajoutant 2% de chlorure de zinc à 3mmol d'un agent d'alkylation nommé le chlorure tert-butyle. Ce dernier a bloqué tout encombrement stérique possible, et par conséquent ; il a pu réduire le risque d'apparition d'une overalkylation des molécules de production. De même, le chlorure tert-butyle a stoppé les réactions de réarrangement de carbonisation. Dans un deuxième temps de la démarche d'alkylation, les électrons présents dans les liaisons doubles C = C jouant un rôle nucléophile, ont attaqué les sites de formation des carbènes protonés (C<sup>+</sup>) établies à l'étape précédente. En raison de la lenteur de réaction de la seconde étape, 3mmol de la Cardolite hydrogénée a été ajoutée après une attente de 40min. L'ajout de la Cardolite était à température ambiante et à une vitesse de mélange constante. Le mixte est alors distillé en forme reflux, dans une atmosphère d'azote pendant 4h. Le produit de la réaction a été refroidi jusqu'à 50°C, et il a été passé ultérieurement sur la CCM. Les résultats ont montré une stabilité du processus de la séparation sur chromatographie après 90min, ce qui a conduit à raccourcir le temps d'alkylation de 150min, par rapport à celui appliqué dans la technique classique. De plus, la formation de gaz de chlorure d'hydrogène comme sous-produit, est

considéré comme un indicateur distinctif des réactions d'alkylation. Ensuite l'acide qui en résulte a été capturé et neutralisé, en se reliant la sortie du condenseur à un navire volumétrique contenant 3% de NaOH.

Après l'achèvement de la modification du gaz acide, résultant de la réaction d'alkylation, le mélange a été transféré dans une ampoule à décanter. Puis le rendement a été lavé par 20mL de solution de bicarbonate de sodium à 5% (p/v), rincé par 35mL l'eau désionisée ultra pure (Milli-Q, résistivité de  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , COD < 0,1 mgC.L<sup>-1</sup>) pour neutraliser le produit de réaction. Cet élément de réaction a été séché par le sulfate de sodium anhydre, suivie d'une filtration et un re-séchage. La récupération du solvant a été effectuée par un échauffement à une température de 70 °C et à une basse pression, en utilisant un évaporateur rotatif fourni d'une fiole en verre à fond rond et de 5-litres. Enfin, le passage du produit a été purifié sur une colonne de chromatographie, contenant une phase stationnaire du gel de silice (60-120mesh). Cette purification a été effectuée en rajoutant de l'hexane normalisée (n) en tant facteur éluant, sans l'utilisation le chloroforme comme dans la méthode traditionnelle.

Ainsi une méthode de synthèse a été développée, cette approche a respecté l'environnement, a produit deux composants finals après le processus de purification sur une colonne chromatographique. Le premier composant est la Cardolite alkylée et l'autre une combinaison des Alkylphénols, résultant de la Cardolite hydrogénée et la Cardolite alkylée. Ensuite, ces produits ont été exposés à une analyse par la technique CPG-SM ; les résultats obtenus ont attesté l'apparition du cation  $[\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{O}]^+$  à 361 m/z, ce qui prouve la constitution de la Cardolite alkylée. Enfin, pour évaluer la possibilité de réduire l'oxydation de l'huile naphénique NH140 utilisé comme standard, une fraction gravimétrique unique, de chaque échantillon contenant de la Cardolite alkylée et les Alkylphénols mélangés avec la Cardolite alkylée, a été additionnée à 1000 fractions gravimétriques de l'huile NH140.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

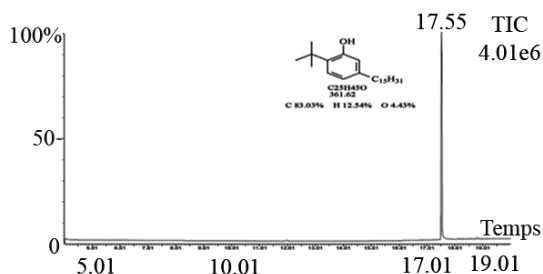
#### 3.1 Résultats de la synthèse innovante des alkylphénols (méthodologie verte)

Cette recherche développe une méthode chimique qui respecte l'environnement en suivant certains principes fondateurs de la chimie verte. Ce procédé implique l'évolution de synthèse de phénol d'alkyle dérivé de la Cardolite. L'utilisation de certains solvants a été renoncée dans cette technique en comparant avec la technique classique (utilisée en chimie verte). Dans la méthode traditionnelle, la purification du produit final et la solution de réactifs chimiques a été déroulées en faibles concentrations de chloroforme. Ce dernier est considéré comme facteur négatif majeur provoquant la pollution croissante lors le processus de synthèse. En revanche, l'application de mécanisme d'alkylation des phénols occupe un large domaine de l'industrialisation en chimie organique. À ce propos, la quantité de solvant utilisé dans ces démarches est un facteur considérable. Par conséquent, il est notable de dégager des approches visant à réduire l'utilisation d'adjuvants dans la synthèse et à diminuer la quantité de matières dangereuses résultant de cette réaction, ce qui est conforme avec les principes de la chimie verte. De plus, la compatibilité avec le premier principe est due à éviter toute formation des polluants résultant de cette procédure. Celle-ci est considérée comme un traitement le plus efficace pour éliminer des déchets [20]. Dans cette procédure, nous avons observé aussi la compatibilité avec le cinquième principe de la chimie verte, ce qui limite la quantité de matières dangereuses résultant de cette interaction [8,11,21]. En outre, La nouvelle technique exploitée dans cette recherche investit l'optimisation de deux actes: la formation de carbocation et la genèse de la Cardolite alkylée. Lors de l'application de la nouvelle réaction décrite ci-dessus, la conversion des Alkylphénols a été surveillée en utilisant la CCM. Nos résultats indiquent un raccourci de la durée de réaction précédente d'environ 62,5%, ce qui signifie qu'elle accélère le temps de conversion de la Cardolite en Cardolite alkylée. Donc ce travail fournit est un moyen d'augmenter la possibilité de parvenir à un développement durable. Cependant, les méthodes habituelles qui sont largement basées sur la production des Alkylphénols à des températures relativement élevées. Par ailleurs, les stades de l'industrialisation n'ont pas été morcelé, ils s'appuient normalement sur les sources des dérivés pétroliers. De plus, ces procédures ne prennent pas en compte le sixième principe de la chimie verte, elles dépendent la conception de l'efficacité énergétique. Dans le but d'abaisser les impacts environnementaux et économiques, ces procédures antérieures ont souligné l'importance d'introduire les besoins énergétiques lors les réactions chimiques [22,23]. Au cours de cette expérimentation, la méthodologie verte a été appliquée à une température et une pression standard. Le septième principe de la chimie verte fait appel concrètement aux chercheurs à investir des sources de matières premières renouvelables. Dans cette recherche la Cardolite a été utilisé comme matière première provenant d'une source naturelle : c'est l'enveloppe de la noix de cajou. Cet investissement ne constitue pas une charge pour la chaîne alimentaire contrairement à certaines utilisations de matières premières renouvelables telles que les huiles comestibles [15,24]. En plus de ce qui précède, l'alkylation appliquée dans cette réflexion de recherche est similaire à celle utilisée dans la méthodologie classique, grâce à l'étape de purification sur colonne. Cependant, la méthode développée ici est appuyée sur le gel de silice comme phase fixe et activable. Elle est basée sur l'intérêt d'employer le n-hexane régénéré comme phase mobile. D'où l'usage du chloroforme a été dispensé complètement au cours de cette étape; ce qui a affaibli la perte des substances utilisées et la réduction du coût de traitement des matériaux finals.

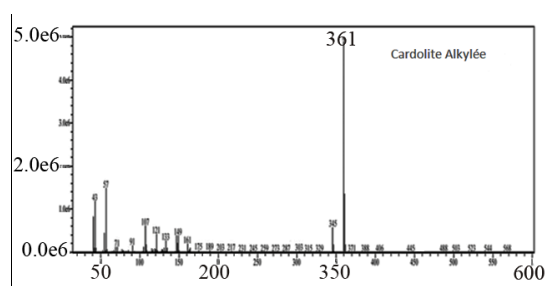
Basé sur les connaissances scientifiques citées antérieurement dans ce domaine et à travers les résultats obtenus ; tels que l'optimisation des étapes de cette réaction de synthèse, l'amélioration de l'efficacité énergétique au moment de l'industrialisation organique, et la neutralisation des produits secondaires tel que le gaz de chlorure d'hydrogène, forment les bases fondamentales dans cette étude, en vue de perfectionner les possibilités l'application les principes de la chimie verte.

### 3.2 Etude les spectres de masse des Alkylphénols

L'efficacité des processus de la chimie verte responsable de la synthèse de l'Alkylphénol a été vérifiée en se basant sur les résultats présentés dans les Figures 2 et 3. Le chromatogramme prévue situé dans la Figure 2 montré un pic unique et distinctive de la Cardolite alkylée.

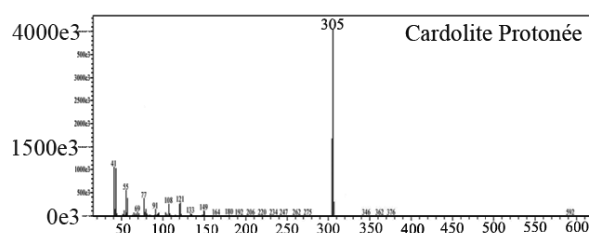


**Figure 2:** La figure montre le chromatogramme de la Cardolite Alkylée.



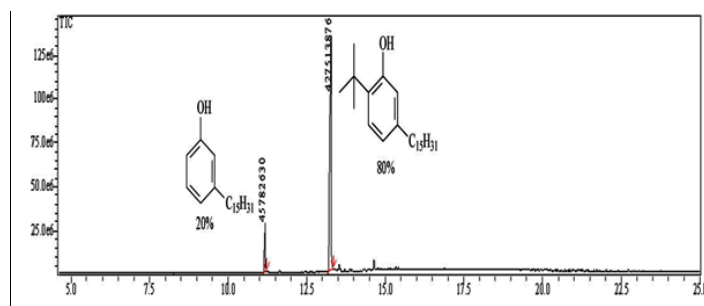
**Figure 3:** La figure montre le spectre de masse de la Cardolite alkylée.

Le spectre de masse a également montré dans Figure 3 des fragments caractéristiques d'Alkylphénols selon le rapport  $m/z$ : 345  $[C_{24}H_{41}O]^+$ , 121  $[C_8H_9O]^+$ , 107  $[C_7H_7O]^+$ , 91  $[C_7H_7]^+$ . D'autre part, un pic de l'anion moléculaire alkylée 361  $[C_{25}H_{45}O]^+$  a été visualisé, alors que la Figure 4 a affiché un spectre de masse de la Cardolite Protonée.



**Figure 4:** La figure montre le spectre de masse de la Cardolite Protonée.

La Figure 5 a expliqué l'abondance de chacun de Cardolite et de la Cardolite Alkylée dans le mélange qui compose les deux. Le rapport en poids de la Cardolite Protonée ( $m/z$  305  $[C_{21}H_{37}O]^+$ ) est égal à 20%, alors que le rapport en poids ( $m/z$  361  $[C_{25}H_{45}O]^+$ ) pour la Cardolite Protonée et Alkylée est équivalent à 80%.

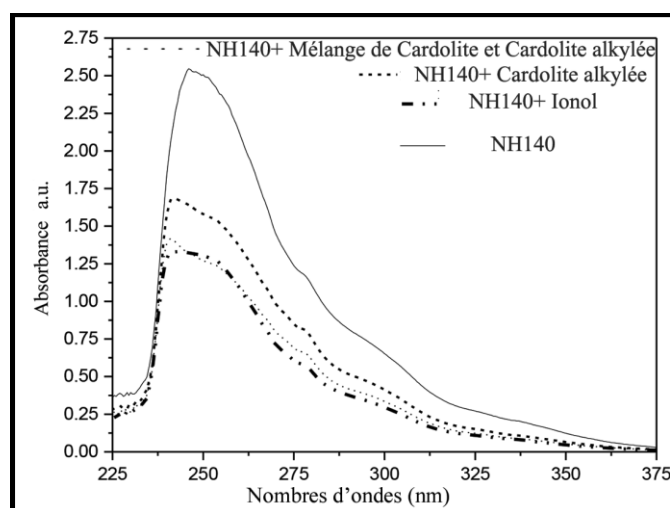


**Figure 5:** La figure montre comparaison des chromatogrammes de la Cardolite et la Cardolite Alkylée.

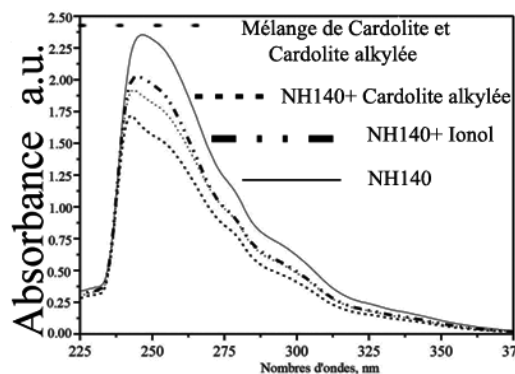
### 3.3 Évaluation de la capacité antioxydante des Alkylphénols produits

Les composés des Alkylphénols ont été utilisés énormément comme anti- oxydants en raison de leurs structures chimiques, dans les industries alimentaires, cosmétiques et dans l'industrie pétrolière [16]. Il était donc nécessaire de comparer la capacité des Alkylphénols synthétisés représentés par la Cardolite alkylée comme des antioxydants. Cette comparaison a été effectuée aussi pour la combinaison Cardolite - Cardolite alkylée avec un produit aromatique-alcoolique commercialisé sous le nom: 4-(2,6,6- triméthyl -2- cyclohexényle) -3- butène -2 -ol ou appelé Alpha Ionol.

Un extrait organique de l'huile naphénique NH140 a été utilisé afin d'étudier la stabilité des produits synthétisés. La résistance de cette huile à une réaction anti-oxydative ou à une attaque électrophile résultant de la présence de l'oxygène atmosphérique a été estimée. Ainsi, la préparation de différents échantillons a été réalisée comme le suivant: l'échantillon (1) ne contient que de l'huile naphénique NH140, et l'échantillon (2) renferme une combinaison de la Cardolite - Cardolite alkylée dans laquelle l'huile naphénique NH140 a été ajoutée, et l'échantillon (3) comporte de la Cardolite alkylée mélangé avec l'huile naphénique NH140, et l'échantillon (4) est constitué d'un mixte d'Ionol et de l'huile naphénique NH140. Ensuite, les spectres d'absorption ultra-violette de ces échantillons ont été mesurés dans le domaine de 225 à 375nm. Nos résultats prouvent que l'huile naphénique NH140 a été exposée à une attaque électrophile, à une dégradation oxydative et à une formation des produits d'oxydation (Figures 6 et 7). De plus, Il a été observé à partir des spectres étudiés : une diminution d'absorption de l'échantillon (1) à 144h par rapport à la valeur enregistrée après 72h. De plus, une baisse spectaculaire du processus de décomposition de l'huile naphénique NH140 après 72h dans l'échantillon (4) et une augmentation de son absorption après 144h. La valeur d'absorption a également augmenté pour l'échantillon (2) après 144h en le comparant à celle enregistrée après 72h. Pourtant, aucune différence a été mentionnée concernant l'absorption maximale pour l'échantillon (3) dans les deux temps de mesures (72h, 144h). Nous concluons donc que la plus haute capacité d'absorption était l'échantillon contenant de l'huile naphénique NH140. Celui-ci a réduit, après 72h et 144h de l'ajout de la Cardolite alkylée, le processus de l'oxydation à 36% et à 28% successivement. La diminution de l'oxydation de l'huile naphénique est également constaté avec un pourcentage équivalent à 50% et à 18%, 72h et 144h progressivement après l'addition du mélange de la Cardolite – la Cardolite alkylée. Les valeurs d'absorbance ont atteint des valeurs basses après 144h, dans les cas de la Cardolite alkylée et dans le mixte de la Cardolite - Cardolite alkylée que dans le cas d'Ionol. Les résultats spécifiques des Alkylphénols, représentés dans cette recherche par la Cardolite alkylée, et le mélange de la Cardolite – la Cardolite alkylée, ont été comparés avec l'Ionol, un antioxydant commerciale, similaire à des composants alkylés synthétisés dans cette expérimentation. En conséquence, les chercheurs suggèrent la possibilité d'annuler : l'étape de purification sur colonne tout en évitant de redynamiser le gel de silice, et l'utilisation de grandes quantités des solvants. Ce dernier processus a montré l'efficacité de l'application des principes de la chimie verte. Cette tentative a prouvé la capacité anti oxydative du produit, et la potentialité effective de cette réaction d'excitation lors l'oxydation de l'huile naphénique NH140. Cela à son tour conduit effectivement à la réalisation du développement durable [8].



**Figure 6:** Comparaison de l'influence des additifs alkylés à l'huile naphénique NH140 selon les spectres d'absorption des UV après 72h du fait oxydatif accéléré.



**Figure 7:** La figure montre le comparaison de l'influence des additifs alkylés à l'huile naphénique NH140 selon les spectres d'absorption des UV après 144h du fait oxydatif accéléré.

## 4. CONCLUSION

L'adoption de certains principes de la production verte dans la synthèse des alkylphénols, conduit à évoluer des réactions d'alkylation typiques, en particulier les réactions d'alkylation de Friedel-Crafts. Ces réactions nécessitent l'addition de solvants au cours de la dilution des réactifs. Cependant, la méthode développée dans cette étude non seulement annule les stades de la Chromatographie sur une Couche Mince et la purification sur colonne, mais aussi modifie le gaz de chlorure d'hydrogène. Nous avons démontré également l'efficacité de ce procédé amélioré dans la production d'Alkylphénols en faveur de leurs propriétés anti oxydative très fort. La comparaison de la potentialité d'excitation des Alkylphénols avec celle d'Ionol a été réalisée lors l'oxydation de l'huile naphénique. Cela révisé à l'accès aux avantages environnementaux et économiques grâce à la réussite de cette technique évoluée.

## 5. REFERENCES

- Manley J.B., Anastas P.T., and Cue Jr. B.W. Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing. *Journal of Cleaner Production*. 2008;16(6):743-750. Available on: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652607000728>
- Poulsen T.B., and Jorgensen K.A. Catalytic Asymmetric Friedel-Crafts Alkylation Reactions - Copper Showed the Way. *Comptes Rendus Chimie*. 2008;108(8):2903-2915. Available on: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr078372e?journalCode=chreay>
- Jean-Pierre D.P. Le Génie des Procédés et L'entreprise: Projets Industriels et Management du Changement. Traité EGEM, série Génie des procédés, Hermes Lavoisier, 94236 Cachan Cedex, France, 2011. Disponible : <http://www.lavoisier.fr/livre/economie/le-genie-des-procedes-et-l-entreprise/dal-pont/descriptif-9782746231566>
- Matus K.J.M., Xiao X., and Zimmerman J.B. Green chemistry and green engineering in China: drivers, policies and barriers to innovation. *Journal of Cleaner Production*. 2012;32:193-203. Available on: <http://eprints.lse.ac.uk/43535/>
- Graca B., Staniszewska M., Zakrzewska D., and Zalewska T. Reconstruction of the pollution history of alkylphenols (4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol) in the Baltic Sea. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(12):11598-11610. Available on: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-016-6262-8>
- Astruc D. Metallo-dendritic catalysis: an efficient contribution to green chemistry. *Comptes Rendus Chimie*. 2005;8:1101-1107. Available on: <http://thirdworld.nl/metallo-dendritic-catalysis-an-efficient-contribution-to-green-chemistry>
- Sarrade S. Quelles sont les ressources de la chimie verte. Les Ulis Cedex, Paris: Bulles de Sciences, EDP sciences; 2008.
- Anastas P., and Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(1):301-312. Available on: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cs/b918763b/unauth#!divAbstract>
- Li C., Zhang X., He X., and Zhang S. Design of separation process of azeotropic mixtures based on the green chemical principles. *Journal of Cleaner Production*. 2013;15(7):690-698. Available on: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652605002787>
- Moore S.B., and Ausley L.W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production*. 2004;12(6):585-601. Available on: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652603000581>
- Cui Z., Beach E.S., and Anastas P.T. Green chemistry in China. *Pure and Applied Chemistry*. 2011;83(7):1379-1390. Available on: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2011.83.issue-7/pac-con-10-12-02/pac-con-10-12-02.xml>
- Stonis T. USA Specialty Chemicals (East Coast) Research and Development. Philadelphia, USA: Global business reports, SKU: GLBR4986774; 2012. p. 126.
- Crosnier C. La cueillette des Savoirs. Saint-Brisson, Parc Naturel Régional du Morvan : Les Usages du Végétal Morvan- Bourgogne; 1998. p. 128.
- Jaillet F., Darroman E., Ratsimihety A., Auvergne R., Boutevin B., and Caillol S. New biobased epoxy materials from cardanol. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2014;116(1):928-939. Available on: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejlt.201300193/abstract>
- Mohapatra S., and Nando G.B. Cardanol: a green substitute for aromatic oil as a plasticizer in natural rubber. *RSC Advances*. 2014;4(30):15406-15418. Available on: <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2014/RA/c3ra46061d#!divAbstract>
- Voirin C., Caillol S., Sadavarte N.V., Tawade B.V., Boutevin B., and Wadgaonkar P.P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. *Polymer Chemistry*. 2014;5(9):3142-3162. Available on: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c3py01194a#!divAbstract>
- Ding C., Matharu A.S. Recent developments on biobased curing agents: A Review of their preparation and use. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2014;2(10):2217-2236. Available on: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/sc500478f>
- Speight J.G. Chemistry and technology of petroleum. 1st ed. New York: Marcel Dekker; 1991.
- Martella D.J., Jaruzelski J.J., and Chen F.J. Method of Preparing Alkyl Phenol-Formaldehyde Condensates. U.S. Patent No. EP0552283 A1, Exxon Chemical Patents Inc, US, 1993.
- Machado A.S.C. Dos primeiros aos segundos doze princípios da química verde. *Química Nova*. 2012;35(6):1250-1259. Available on: [http://quimicanova.sbg.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=3738](http://quimicanova.sbg.org.br/detalhe_artigo.asp?id=3738)

21. Lenardão E.J., Freitag R.A., Dabdoub M.J., Batista A.C.F., and Silveira C.C. "Green Chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*. 2003;26(1):123-129. Available on: [http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=4673](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4673)
22. Shukla V.K., Yadav R.S., Yadav P., and Pandey A.C. Green synthesis of nanosilver as a sensor for detection of hydrogen peroxide in water. *Journal of Hazard Material*. 2012;213-214:161-166. Available on: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412001136>
23. Wang T.X., Xu S.H., and Yang F.X. Green synthesis of CuO nanoflakes from CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> powder and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution. *Powder Technology*. 2012;228:128-130. Available on: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591012003130>
24. Mazzetto S.E., Lomonaco D., and Melle G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*. 2009;32(3):732-741. Available on: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a17v32n3.pdf>

**Cite this article: loai, Aljerf.** MÉTHODE DE SYNTHÈSE ÉCONOMIQUE ET ENVIRONNEMENTALE DE LA CARDOLITE ALKYLÉE. *Am. J. innov. res. appl. sci.*. 2016; 3(1): 415-422.

This is an Open Access article distributed in accordance with the Creative Commons Attribution Non Commercial (CC BY-NC 4.0) license, which permits others to distribute, remix, adapt, build upon this work non-commercially, and license their derivative works on different terms, provided the original work is properly cited and the use is non-commercial. See: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>