

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA



**Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de chimie industrielle**

MEMOIRE DE MASTER

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER II EN CHIMIE
INDUSTRIELLE**

Option : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

**Synthèse et caractérisation des catalyseurs Cu-Fe-HDL et
Cu-Cr-HDL appliquée dans une réaction d'oxydation
catalytique du limonène.**

Proposé par : M^{me} Z.CHEMAT-DJENNI.

Réalisé par : LARGAT MERIEM SALIMA

Promotion 2012

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Centre de recherche scientifique et technique en analyses Physico-chimique (C.R.A.P.C), Bousmail ,Tipasa, Algérie ;dirigé par Madame **Z.CHEMAT-DJENNI** et Madame **ZAGOU HANENE** .

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, encadrée, conseillée, soutenue et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir. Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers l' l'équipe de centre de recherche scientifique CRAPC, spécialement à Mr Bachari Khaldoun et Mr Cheboute Rdwane et M^{elle} Boudjamaa Amel

J'exprime ma grande gratitude à l'équipe de centre de recherche nucléaire CRNB : M^r.Ararem Abdelrahmane et M^r.Badri et M^r.Morsli

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Enfin, un très grand merci à toute ma famille et mes amies pour leurs encouragements et leur affection lors du travail final de rédaction.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mon père; pour ses encouragements durent toutes mes
années d'études*

A ma mère pour son aide et pour ses précieux conseils

A mes sœurs

HADJIRA; IMENE; HASNA

A mes chers frères

ISLAME Et MOHAMED

A les petits anges

RAZIK; MARYA; MIMO

A mes amies

MERJEM; AMINA; AMEL; NADA; ET FAYSAL

A toute ma famille

LARGAT et OUADAH

MERJEM SALIMA

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	P1
<u>CHAPITRE I . LE hydroxyde doubles lamellaires</u>	
I.1 Introduction	P3
I.2 Généralité sur l'hydroxyde double lamellaire	P3
I.2.1 Description structurale	P3
I.2.1 .1 Feuillet de nature M ^{II} et M ^{III}	P4
I.2.1.2 Espèce interfeuillet	P5
I.3 Application d'hydroxyde double lamellaire	P6
I.3.1 En catalyse	P6
I.4 Méthodes de synthèse des HDL	P7
I.4.1 Coprécipitation Directe	P7
I.4.2 Echange Anionique	P8
I.4.3 Reconstruction	P8
I.5 Travaux sur les HDL	P9
<u>CHAPITRE II.OXYDATION CATALYTIQUE DU LIMONENE</u>	
II.1 Introduction	P12
II.2 huile essentielle	P12
II.2.1 huiles essentielles d'orange	P13
II.2.2 limonène	P13
II.3 Oxydation catalytique	P15
II.3.1 Catalyseur métallique	P16
II.3.2 Oxydation catalytique du limonène	P17
II.3.1.1 Oxydation en position 3	P17

II.3.1.2	Oxydation en position 6	P17
II.3.1.3	Oxydation en position 7	P18
II.3.2	Travaux sur la réaction d'oxydation du limonène	P18
II.3.3	Mécanismes réactionnels d'oxydation Catalytique du limonène .	P23

CHAPITRE III. MATERIEL ET METHODE

III.1	Déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'orange	P25
III.2	Oxydation catalytique du limonène	P26
III.3	Préparations et caractérisations des catalyseurs	P27
III.3	Préparations de la courbe d'étalonnage	P28

CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1	Résultats de Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Crome	P29
IV .1.1	Résultat d'Analyse chimique par absorption atomique des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Crome	P29
IV.1.2	Résultat de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR) des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Crom	P30
IV.1.3	Résultat de Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseu d'HDL à base de Fer et à base de Crome	P32
IV.1.4	Détermination des aires spécifiques par la méthode BET des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Crom	P34
IV.2	Déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'orange	P34
IV.3	Résultats des tests catalytiques d'oxydations du limonène	P35

IV.3.1	Effet des différents catalyseurs non calciné et calciné sur l'oxydation du limonène	P36
IV.3.2	Effet du temps sur la conversion du limonène	
IV.3.3	Produit final de l'oxydation	P 39
CONCLUSION GENERALE		P40
Annexes		
Bibliographie		

Les Résumés

Résumé :

Le but principale de notre travail était d'étudier l'oxydation sélectif du limonène par les catalyseurs Cu-Fe-HDL et Cu-Cr-HDL calciné et non calciné , le limonène est un terpène avec son agréable parfum fruité.

Les catalyseur préparés de type hydrotalците par la méthode de co-précipitation ont présenté des caractérisations intéressantes, permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des catalyseur catalytiques telles que : l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode BET, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

L'oxydation catalytique du limonène par les hydrotalците donne un taux de conversion allant de 66,9% à 97,79% selon le catalyseur utilisé. Et des produits final comme le n-Caprylaldehyde ,l' Epoxylinolol, n-décanale, par l' hydrotalците à base de fer et le 1,3,8-para-Menthatriène, cis-4-décenal , 1-méthyl-4(méthyléthényl) par l'hydrotalците à base de Crome.

Mots clés : limonène, oxydation catalytique, Les hydroxydes doubles lamellaires.

Abstract:

The main goal of our work was to study the selective oxidation of limonene by the catalysts Cu-Fe- HDL and Cu-Cr-HDL calcined and uncalcined, limonene is a terpene with its pleasant fruity scent.

The catalyst prepared hydrotalците type by the method of co-précipitation presented interesting characterizations .permettant knowledge of the morphology, surface properties and catalytic heart of catalyst such as elementary chemical analysis by atomic absorption measurement the specific surface area of the catalysts by the BET method, X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy Fourier transform.

The catalytic oxidation of the limonene hydrotalците gives a conversion rate ranging from 66.9% to 97.79% by the catalyst used. And final product such as n-Caprylaldehyde, the Epoxylinolol, n-decanal, in the iron-based hydrotalците and 1,3,8-para-Menthatriène, cis-4-decenal, 1-methyl-4 (methylethenyl) by hydrotalците based Crome.

Keywords: limonene, catalytic oxidation, hydrotalcites.

Les Résumés

المخلص :

الهدف الرئيسي من عملنا هو دراسة الأكسدة الانتقائية للليومنين بواسطة المحفزات Cu-Cr- و Cu-Fe-HDL HDL المكلسة و الغير مكلسة . الليومنين هو تيربين له رائحة الفواكه الممتعة.

تم تحضير المحفزات من نوع هيدروتليسييت بطريقة الترسيب كما قمنا بدراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية للسطح بواسطة أمتصاص الأشعة , و حيود الأشعة السينية , وبي أو تي , والأشعة تحت الحمراء تحويل فورييه الطيفي للأشعة .

الأكسدة المحفزة لليومنين بواسطة الهيدروتليسييت تعطي معدل التحويل من 66.9 % إلى 97.79 % حسب الحافز المستعمل , و تعطي منتجات نهائية مثل ن-كابريل ألدهيد , وإبوكسي لينالول , و ن-د يكنأل باستخدام Cu-Fe-HDL , 1,3,8- بارامونتاأثريان , و سيس- ديكنأل , و 1- ميهيل- 4-ميهيل إتهيلان باستخدام Cu-Cr-HDL .

Liste des symboles et abréviation

CPG : Chromatographie en phase gazeuse .

GCMS : Chromatographie en phase gazeuse couplé par un Spectromètre de masse .

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Infra- rouge transformé de fourrier.

AAS : analyse par absorption atomique.

Cr : Crome.

Cu : Cuivre.

Fe : Fer.

HDL : Hydroxyde double lamellaire.

HDL_c : Hydroxyde double lamellaire calciné.

HDL_{nc} : Hydroxyde double lamellaire non calciné.

.

LISTE DES FIGURES ET DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

Figure I. 1	Représentation Schématique de la structure d'une phase de HDL.	P4
Figure I. 2	Divers domaine d'application des HDL .	P7
Figure I. 3	Méthodes usuelles de synthèse de HDL d'après carlino .	P9
Figure I. 4	Mécanisme d'immobilisation de la pénicilline G acylase dans un hydroxyde double lamellaire avec incorporation de glutamate.	P10
Figure I. 5	Principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de H ₂ O ₂	P11
Figure II. 1	Formule semi-développée du limonène.	P13
Figure II.2	Structure du limonène . a) 2-Méthylbuta-1,3-diène (isoprène). b)Entité isoprène (certaines peuvent contenir des doubles liaisons). c) Limonène.	P14
Figure II .3	représente des formes R et S du limonène présent respectivement dans l' Orange et le citron.	P14
Figure II. 4	Mécanisme d'oxydation catalytique.	P15
Figure II. 5	Oxydation du limonène selon la position 3.	P17
Figure II.6	Oxydation du limonène selon la position 6.	P17

Figure II. 7	Oxydation du limonène selon la position 7.	P18
Figure II. 8	Première réaction d'oxydation du limonène en présence des chlorure de nitrosyle.	P18
Figure II. 9	Oxydation de limonène avec HDL- Mg /AL-500 et HDL- Mg/Al-DSe.	P19
Figure II. 10	Oxydation du limonène avec le $\text{Co(OAc)}_2/\text{bromid}$.	P19
Figure II. 11	Oxydation du limonène en carvone avec les catalyseurs PdCl_2 ; Pd/C ; CuCl_2 ; LiCl .	P20
Figure II. 12	Oxydation du limonène avec le CoCl_2	P20
Figure II. 13	Oxydation du limonène avec le Pd(OAc)_2 .	P21
Figure II. 14	Oxydation du limonène avec palladium supporté.	P21
Figure II. 15	Oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41.	P22
Figure II. 16	Oxydation du limonène par le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.	P23
Figure II. 17	Oxydation du limonène à l'aide de CO_2 à haute pression en tant que milieu réactionnel .	P23
Figure III.1	Schéma de déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'écorces d'orange.	P26
Figure III. 2	Schéma de l'oxydation catalytique du limonène.	P27
Figure IV. 1	Spectres IR des échantillons des deux séries non Calcinés.	P30
Figure IV. 2	Spectres IR des échantillons des deux séries calcinés .	P31
Figure IV. 3	Diffractogrammes DRX des solides HDL non calcinés.	P32

Figure IV. 4	Diffractogrammes des solides HDL calcinés.	P33
Figure IV. 5	Courbe d'étalonnage du limonène.	P36
Figure IV. 6	Taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur . utilisé.	P37
Figure IV. 7	Evolution des taux de conversion en fonction du temps	P38

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1	La sélectivité du produit avec HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-DSe Oxydation de limonène.	P16
Tableau II.2	La sélectivité du produit avec différents catalyseurs supportés à oxydation en phase liquide de limonène	P18
Tableau III.1	les conditions expérimentales de la réaction d'oxydation du limonène .	P 36
Tableau IV. 1	Analyse chimique par absorption atomique.	P 37
Tableau IV. 2	Distances interréticulaires et paramètres de maille a et c Correspondants aux échantillons hydrotalcites non calcinés.	P41
Tableau IV.3	Surface spécifique des hydrotalcites non calcinés et calcinés.	P42

Introduction générale

La chimie verte a pour but de concevoir des produits et procédés permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation de substances dangereuses et néfastes pour l'environnement. En découlent 12 principes, toujours d'actualité, qui préconisent un choix plus avisé des matières premières utilisées et des substances favorisant la réaction, les chimistes doivent mettre en œuvre tout leur savoir-faire pour concevoir des réactions qui "économisent les atomes" (qui ne produisent pas des molécules secondaires inutiles, voire nocives) et qui "économisent l'énergie" (qui ne nécessitent pas des températures élevées).

L'objet de ce mémoire basé sur ce volet de la chimie verte, pour éviter l'utilisation des solvants organiques pétrochimiques qui sont des solvants inflammables et toxiques, qui présentant de dangereuses utilisations pour cela on substitue un solvant vert à partir des déchets de l'industrie agro-alimentaire.

Ce mémoire consiste à préparer des catalyseurs de types hydroxydes doubles lamellaires en fer et en chrome (Cu-Fr-HDL et Cu-Cr-HDL) par la méthode de co-précipitation ; les catalyseurs et tester dans une réaction d'oxydation catalytique de limonène qui produit divers dérivés oxygénés avec des rendements qui varient en fonction du catalyseur adopté le produit final il a des intérêts dans les différents domaines industriels ; pharmaceutiques ; parfumerie ; alimentaire ; dégraissant ; fabrication de plastiques -polymères .

Le limonène est largement répandu dans la nature. Le limonène a été décelé dans plus de 300 huiles essentielles. Le limonène est un sous-produit de l'industrie des jus d'oranges, de citrons et de pamplemousses. Il est obtenu à partir de l'huile des pelures de ces agrumes dans laquelle sa concentration peut atteindre 97 % en poids [1]. La récupération du limonène se fait par extraction, le limonène est utilisé comme arôme dans les parfums, savons, crèmes, lotions et détergents et comme saveur dans les aliments et boissons. Il servirait comme matière première dans la synthèse de résines terpéniques, pour la production de succédanés d'huiles essentielles et pour la fabrication d'édulcorants, En conséquence le d-limonène est maintenant utilisé comme nettoyant des pâtes de soudage dans l'industrie de l'électronique et comme dégraissant de surfaces métalliques dans diverses industries de fabrication de produits métalliques ainsi que lors de travaux d'entretien mécanique [1;2]. Il est utilisé en sérigraphie dans la formulation de nettoyants utilisés pour la régénération (dégravage) des écrans [3]. Il est également utilisé en imprimerie offset pour le nettoyage des blanchets [4]. Enfin le d-limonène est également utilisé

Introduction générale

dans la formulation de nettoyants pour les mains vendus chez les quincailliers [5; 6] ; et aussi dans l'industrie agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique pour parfumer les médicaments.

Ce mémoire de thèse est constitué de quatre chapitres :

- Le Chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique, sur les hydroxydes doubles lamellaires.
- Le Chapitre 2 l'étude bibliographique de l'oxydation catalytique de limonene .
- Le chapitre 3 représente les méthodes expérimentales et le matériel utilisé comme suit :
 - ✓ Synthèses et caractérisation des catalyseur (Cu-Fr-HDL et Cu-Cr-HDL) par coprécipitation .
 - ✓ La déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'orange.
 - ✓ Oxydation catalytique de limonène.
- Dans Le chapitre 4, on étudié et discuté sur les résultats obtenus.

I.1- Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans. Cette charge est compensée par des « contre-ions » placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (saponites ...), aux silices lamellaires (magadiite, kenyaite...), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, les HDL sont aussi appelés argiles anioniques. ... [7].

Les phases HDL sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toutefois régulièrement la phase HDL à base de fer ferreux et ferrique appelé « rouilles vertes » dans certains sols hydromorphes. Les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités : elles sont utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes, en catalyse, dans le traitement des eaux, en pharmacie... [8]

I.2- Généralité sur l'hydroxyde double lamellaire :

Les HDL font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leur propriétés magnétique et électrochimique, leur utilisation en catalyse hétérogène [9]. C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouvelle méthode de préparation.

I.2.1- Description structurale :

Les HDL s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cation aluminium trivalents la formule générale d'un HDL est donc: $[M^{II}_{1-y} L_y^{III}(OH)_2]^{y+} [X^n]_{y/n} \cdot [H_2O]_z$.

La structure constitué d'un empilement de feuillet de type brucite.

(M.L)(OH)₆ à arrêts communes, comme le montre la figure I.1, la substitution partielle des cation trivalent L aux cations divalents M génère un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport $x = \frac{n(\text{MIII})}{n(\text{MIII} + \text{MII})}$, afin d'assurer la neutralité électrique globale des espèces anionique (X^{n-}) sont alors intercalées dans l'espace inter feuillet conjointement à des molécules d'eau, la cohésion de la structure résulte, d'une part les d'interactions électrostatique entre les feuillets métallique oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaison hydrogène s'établissant entre la molécule d'eau, les anions interlamellaire hydroxyde des feuillets.

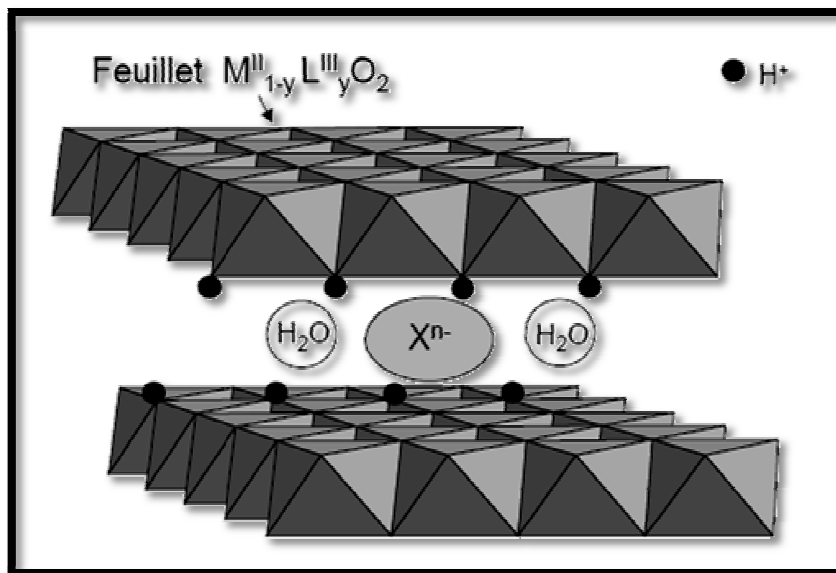


Figure I.1 : Représentation Schématique de la structure d'une phase de HDL.

I.2.1.1- Feuillet de nature M^{II} et M^{III} :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets les HDL.

Dans cas des hydrotalcites naturelles cependant, d'autres métaux peuvent être associés.

- Métaux divalents : Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe²⁺.
- Métaux trivalent : Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Mn³⁺; V³⁺, Ca³⁺.

I.2.1.2- Espèce interfeuillelet :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillelet ceci est principalement dû au fait que les anions ne se présente pas un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau : on peut donc dire que, généralement l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné, Néanmoins dans le cas d'entités simple telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [10, 11].

L'espace interlamellaire est définis par la nature des anions qui le constituent a priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions, cependant il faut que :

- Ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- Qu'il y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espace interfeuillelet [12] :

- **anions simple** : Co_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- .
- **halocomplexes**: $(\text{NiCl})_2$, (CoCl_4) , (IrCl_6)
- **cyamocomplexe** : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{CoCl}_4]$, $[\text{Mo}(\text{Cr})_6]^{2-}$.
- **Oxocomplexe** : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$.
- **légnands macrocyclique** : métalloprphyrines , métallophthalocyanines.....
- **Oxométallates** : chromate , vandate , molybdates.....
- **anions organique ou polymères** : acides adipique, oxalique , malonique ou acrylate et polyacrylate , sulfonate

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganique pour lesquelles l'espace interfeuillelet ne dépasse pas 15Å, et les espèces organiques, l'épaisseur de l'espace interfeuillelet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

I.3- Application d'hydroxyde double lamellaire :

I.3 .1- En catalyse :

Les composés utilisés en catalyse sont issues des HDL ils possèdent les propriétés suivantes [13] :

- basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- non stœchiométrie des phase spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ, cette non stœchiométrie est due à un excès d'anions par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $M^{II}L^{III}_2O_4$.
- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée ils sont également stables en traitement thermique.
- Effet mémoire que permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des aqueux contenant les anions à intercaler.

Les HDL, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielle et probablement d'autre encore dans le futur , dans des domaines encore inexplorés comme le montre la **figure I.2** [9, 14].

- **catalyse basique** :(anionique ou cationique) elle intervient dans les réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β –propiolactone , elles est également utile pour la condensation d'aldols .
- **catalyse redox** : elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène la réaction de méthanation de CO (à partir de HDL à base de nickel), la synthèse de méthanol en basse et haute pression, aussi que pour la réaction de FISHER – TROPSCH et les réactions d'oxydations.

– **soutis de catalyseurs** : les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER– NATTA.

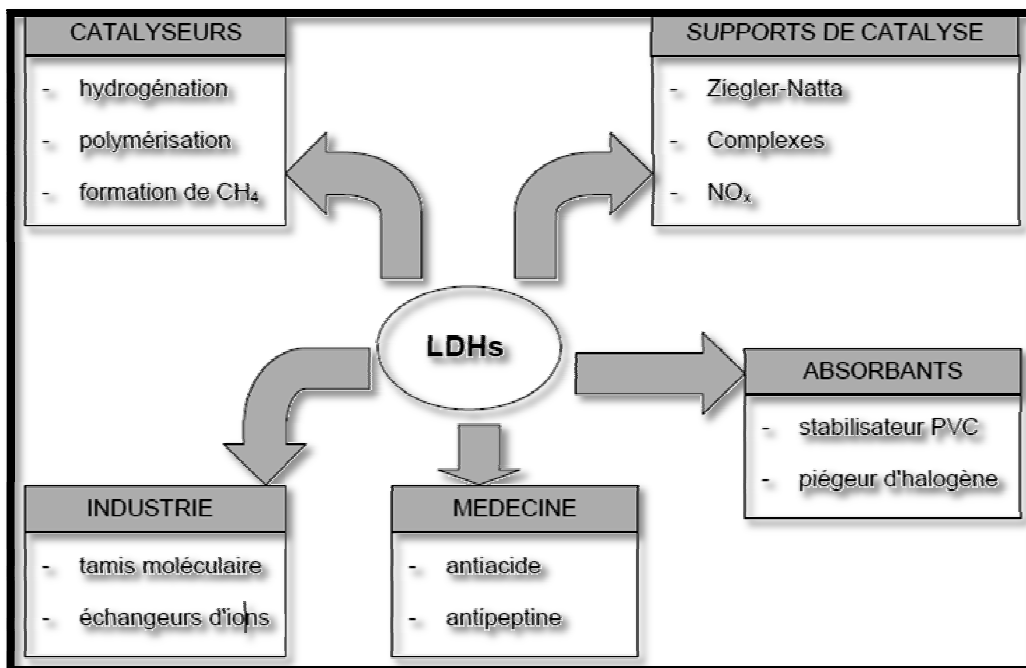


Figure I.2 : divers domaine d'application des HDL [14].

I.4- Méthodes de synthèse des HDL :

La synthèse des HDL, résumée sur la figure I.3, présente trois méthodes.

Les plus utilisés sont la coprécipitation directe et l'échange anionique, celle dite de reconstruction est moins courante.

I.4.1- Coprécipitation Directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL, elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métallique divalents et trivalent par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondant pris en proportion adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante de 10 : une addition lente de réactifs est généralement favorable à une bonne

organisation de la phase préparée [15]. La précipitation se fait sous atmosphère exempte de CO₂, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés, cependant, certains HDL ne peuvent être obtenus par coprécipitation : cela est du notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [16], la préparation se fait alors par d'autres voies, telles que celle de l'échange anionique.

I.4.2- Echange Anionique :

On utilise ici une des principales propriétés de HDL, la réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est à dire que la structure iono-covalente des feuilles est conservée alors que les liaisons plus faibles anions, feuillettes sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, des chlorures ou des nitrates en suspension dans une solution avec un pH souhaité, en maintenant une agitation et il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air. Les anions carbonates s'intercalent préférentiellement.

Il à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃²⁻ [17], cette affinité diminue en effet selon l'ordre suivant.



I.4.3- Reconstruction:

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxyde mixte, si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il faut être remplacé par un autre anion, on parle alors de façon abusive de "l'effet mémoire" des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂ se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL, tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.

Pour la phase MgAl-CO₃, Carliono et al en 2003 [18] préconise une calcination lente de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate qui conduirait après la reconstruction à une phase faiblement cristallin.

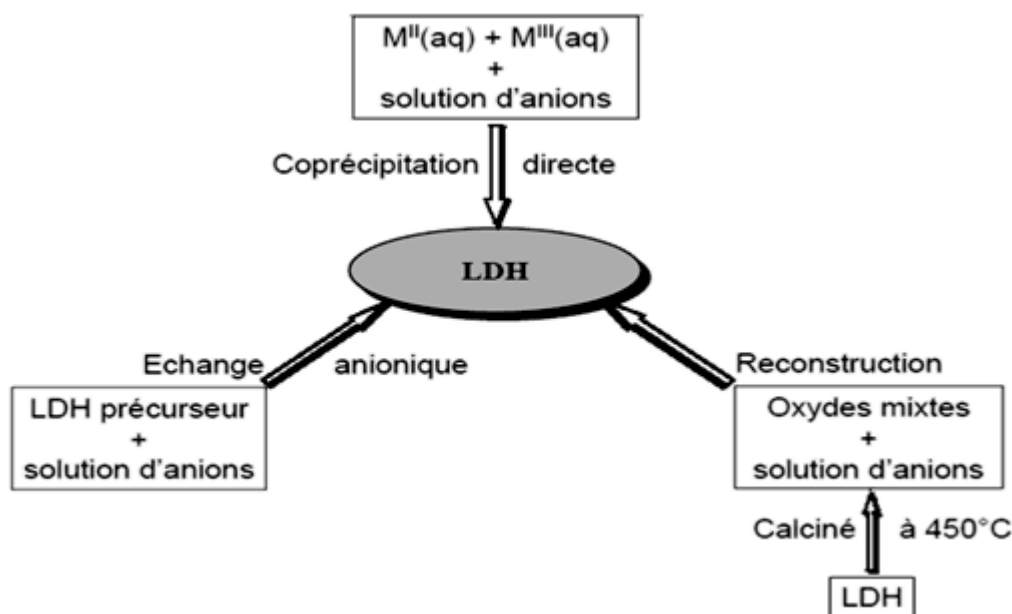


Figure I .3 : méthodes usuelles de synthèse de HDL d'après Carlino et al [12].

I.5- Travaux sur les HDL :

En 1915, E. Manasse et al proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃, 4H₂O est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure[19].

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht [20-21]. Il appela ces composés appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL) (structures doubles couches), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite Mg(OH)₂ et de feuillets Al(OH)₃. Cette structure simple fut démentie dans les années 60 par Allmann [22] et Taylor [23] qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations (Mg²⁺ et Al³⁺) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire.

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydroxalcalites. En 1971, Miyata et al [24] publièrent les premiers travaux sur les hydroxalcalites utilisées comme catalyseurs basiques.

En 1975, Bröcker et Kaempfer [25], puis Miyata [26] en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [27-28]. Ren et al. ont par exemple montré que l'immobilisation de la pénicilline G acylase (PGA) dans les interfeuillettes d'un hydroxyde double lamellaire à base de Mg-Al [27] conduit à une meilleure conservation de l'activité de l'enzyme en milieu acide comme le montre la figure I.4.

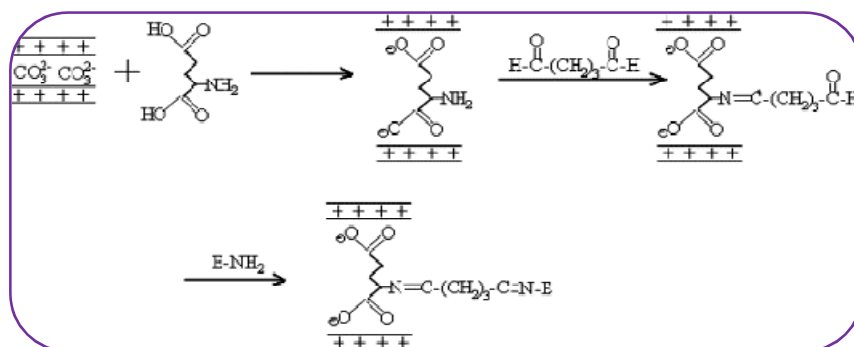


Figure I.4 : Mécanisme d'immobilisation de la pénicilline G acylase dans un hydroxyde double lamellaire avec incorporation de glutamate.

Dans le domaine médical et électrochimique, les HDL sont utilisés comme biocapteur [30]. La figure I.6 présente le principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de l'eau oxygénée.

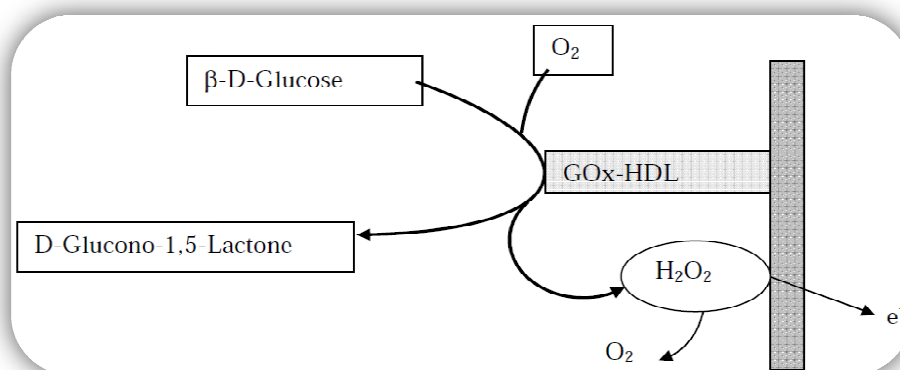


Figure I.5 : Principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de H_2O_2 .

En 2006 Tanchoux et al [31] ont préparé trois types de catalyseur Pd supporté sur HDL par :

- (i) imprégnation de $Pd(acac)_2$ sur $Mg(Al)O$ ($Pd/Mg(Al)O$ -imp)
- (ii) coprecipitation de HDL multicationique $Pd/Mg/Al$ ($Pd/Mg(Al)O$ cop)
- (iii) synthèse d'un nanocomposite de type colloïde de Pd -HDL Mg/Al ($Pd/Mg(Al)O$ -nc).

Ces catalyseurs ont été Appliqués dans une réaction d'hydrogénation du 2-butyne-1,4-diol en 2-butène-1,4-diol. $Pd/Mg(Al)O_{nc}$ avec un sélectivité de 77% et un taux de conversion 64%.

En 2011 DEBBAH K. [33] a utilisé la méthode de co-précipitation pour préparer les solides Mg - Fe HDL (avec $R = Mg^{2+}/Fe^{3+} = 2, 3$ et 5), Cu - Fe HDL, $Cu^{2+}/Fe^{3+} = 2$ et Fe - Mg - Al (avec $M(2+)/M(3+) = 2$ et $Mg^{2+}/Al^{3+} = 3$) et la méthode d'imprégnation pour le solide Fe/Mg - Al . Ces solides ont été, ensuite, calcinés à $300^\circ C$; ces catalyseurs appliqués dans une réaction de conversion du gaz à l'eau (*Water Gas Shift Reaction*) avec une conversion entre 20% et 75 %.

II.1. Introduction :

L'importance de l'oxydation des hydrocarbures dans l'industrie est liée à l'intérêt des produits issus de cette réaction : alcools, époxydes, cétones, aldéhydes, intermédiaires pour la synthèse organique, la synthèse des solvants et de monomères, ce qui conduit à une valorisation des produits chimiques.

Pour nombreux procédés d'oxydations, les catalyseurs utilisés se divisent en deux catégories : les catalyseurs à base de métaux précieux (Platine, Palladium, Rhodium, ...) et les catalyseurs à base d'oxydes métalliques (oxydes à base de Cr, Fe, Mo, W, Mn, Co, Cu, Ni).

Ces métaux peuvent catalyser l'oxydation selon plusieurs types de mécanismes :

1- Initiation par des radicaux libres :

Il s'agit des réactions d'autoxydation dont l'une des étapes essentielles est l'action de l'oxygène moléculaire sur un radical organique

2- Activation de l'oxygène moléculaire par coordination :

S'il peut y avoir coordination de la molécule d'oxygène et du substrat sur le même centre métallique, on peut espérer des conditions plus favorables pour l'oxydation sélective des substrats organiques [33].

II.2- huile essentielle :

C'est un concentré des molécules volatiles d'une plante. Puisqu'il s'agit d'une huile, les composés chimiques qui la constituent sont solubles dans l'huile (lipophile) et non soluble dans l'eau (hydrophobe).

On dit essence ou essentielle parce que les composés sont volatiles et ont une odeur, un arôme. On parle également de composés aromatiques d'où provient, d'ailleurs, le mot aromathérapie. (René Maurice Gattefossé, un chimiste parfumeur qui aurait soulagé une brûlure sévère avec de l'huile essentielle de lavande, a accommodé ce terme à partir d'*arôme* ou *aromatique* et

thérapie)

Les huiles essentielles sont des produits très concentrés. Elles contiennent des molécules facilement absorbables tant par la peau, que par les voies respiratoires ou digestives. Comparativement aux extraits de phytothérapie ou d'herboristerie, les huiles essentielles sont beaucoup plus actives dans leur indication propre [34].

II .2.1- huiles essentielles d'orange :

Les peaux d'oranges contiennent une huile essentielle constituée de limonène. Le limonène est le constituant majoritaire (97 %) de toutes les huiles issues des peaux d'agrumes. Il est responsable de leur odeur caractéristique. Le limonène appartient à la famille des terpènes. Ces derniers n'ont pas un rôle métabolique important dans la plante. Ce sont des médiateurs chimiques; ils jouent un rôle dans la communication des plantes avec d'autres espèces comme les insectes qu'ils attirent, repoussent ou paralysent. Ils exhalent aussi une variété de goûts et d'odeurs; beaucoup sont utilisés en cuisine comme saveurs et condiments ou en parfumerie. La formule semi-développée du limonène est [36]:

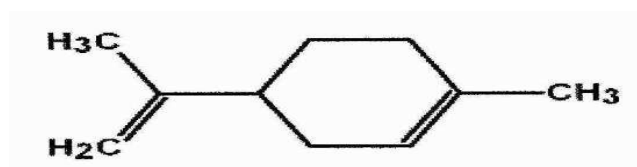


Figure II.1. La formule semi-développée du limonène.

II .2.1.1-limonène:

Le limonène est un hydrocarbure rattaché au groupe des terpènes.

Les terpènes sont des molécules formées d'au moins deux entités isoprènes (dérivant de l'isoprène). On distingue les monoterpènes (deux unités isopréniques, 10 atomes de carbones),

les sesquiterpènes (trois unités, 15 atomes de carbones) et les diterpènes (quatre unités, 20 atomes de carbones)[36].

Le limonène est donc un monoterpène et l'on retrouve facilement les deux unités isopréniques (en rouge et en bleu) comme le montre la figure II.2 :

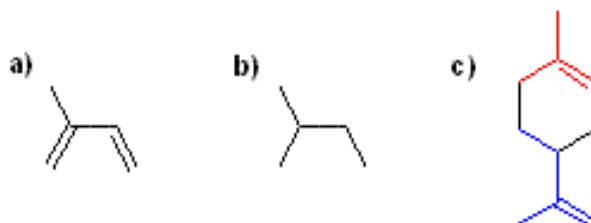


Figure II.2 : Structure du limonène .a) 2-Méthylbuta-1,3-diène (isoprène). b) Entité isoprène (certaines peuvent contenir des doubles liaisons). c) Limonène.

Selon les règles de nomenclature officielle (IUPAC), le limonène est le 1-méthyl-4-(prop-1-èn-2-yl) cyclohex-1-ène.

Le limonène est une molécule chirale et existe sous deux formes énantiomères (images l'une de l'autre dans un miroir, mais non superposables) : le R-(+)-limonène et le S-(-)-limonène.

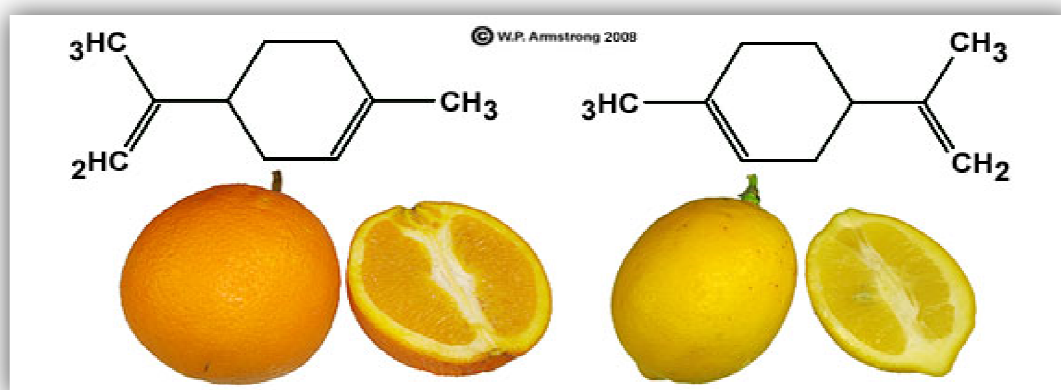


Figure II .3: représente des formes R et S du limonène présent respectivement dans Orange et citron.

III. 3-Oxydation catalytique :

La plupart des procédés catalytiques impliquent des réactions d'oxydations avec des réactifs en phase liquide avec d'autre en phase liquide, gaz ou solide et des catalyseurs homogènes soluble ou hétérogènes solide la classification des réactions d'oxydations catalytiques peut généralement être effectuée en distinguant les réactions homogènes et les réactions hétérogènes [37].

Les réactions catalytiques homogènes :

Pour les réactions catalytiques homogènes, le catalyseur est habituellement soluble dans la phase liquide et les réactions peuvent être classer selon la présence phase : **liquide –liquide**.

Les réactions catalytiques hétérogènes :

Les réactions catalytiques hétérogènes peuvent être classées en réaction à phase : solide-liquide ou solide-gaz.

L'oxydation se traduit par la perte d'électron(s), elle ne peut se faire qu'en présence d'un accepteur d'électrons qui devra donc être présent en quantité stœchiométrique ou en excès. L'oxydation catalytique est donc l'utilisation de catalyseurs comme agent de transfert des électrons entre le substrat organique et l'oxydant terminal, qui sera le plus souvent O_2 , H_2O_2 ou $NaOCl$. La présence du catalyseur va permettre d'activer ces oxydants terminaux et d'obtenir une bonne sélectivité dans les produits d'oxydation [38].

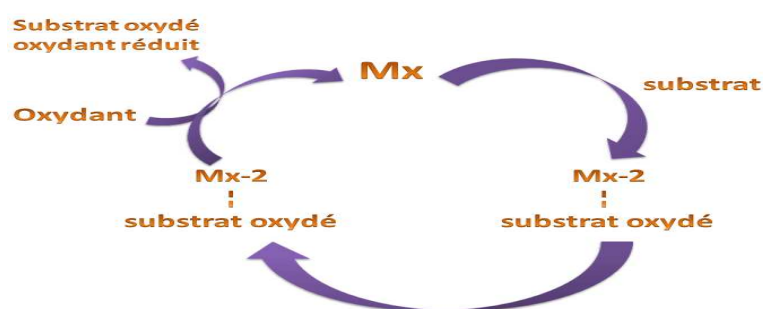


Figure II.4 : Mécanisme d'oxydation catalytique [38].

II.3 .1-Catalyseur métallique :

Les procédés catalytiques utilisent en majeure partie des catalyseurs supportés à base de métaux de transitions, en particulier des métaux nobles [39]. En effet la catalyse à base de métaux, en vrac, ainsi que pris en charge, a nettement progressé dans les années 1970 par l'introduction des méthodes de chimisorption sélective pour déterminer le nombre des sites métalliques exposées.

Les catalyseurs métalliques sont essentiellement constitués de nanoparticules de métaux de transition déposés sur des supports de haute surface spécifique. Ils sont plus souvent alliés à un second métal ce qui permet une exaltation de l'activité et de la sélectivité. [40]

L'addition d'un deuxième métal sur un catalyseur monométallique supporté a une influence sur ses caractéristiques. Certains ajouts permettent d'améliorer les performances des catalyseurs métalliques.

- Système au fer

Deux type d'activation d' H_2O_2 peuvent intervenir avec le fer :

- Réaction de Fenton (1894)[38] :



Coupure homolytique du peroxyde \longrightarrow radical

- Formation d'intermédiaires de type métal-oxo

Coupure hétérolytique du peroxyde [38]



C'est le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ qui est impliqué dans la plupart des processus d'oxydation catalytique, biologique ou chimique, en association avec l'oxygène moléculaire O_2 ou à l'hydroperoxyde d'hydrogène H_2O_2 .

II.3 .2-Oxydation catalytique du limonène:

Le limonène par oxydation catalytique se transforme en divers dérivés oxygénés avec des rendements qui varient en fonction du catalyseur adopté.

La sélectivité de ces dérivés oxygénés varie selon la position dans la quelle le limonène a été oxydé, comme le montre les figures II.5, II.6 et II.7 [41] :

II.3 .2 .1-Oxydation en position 3

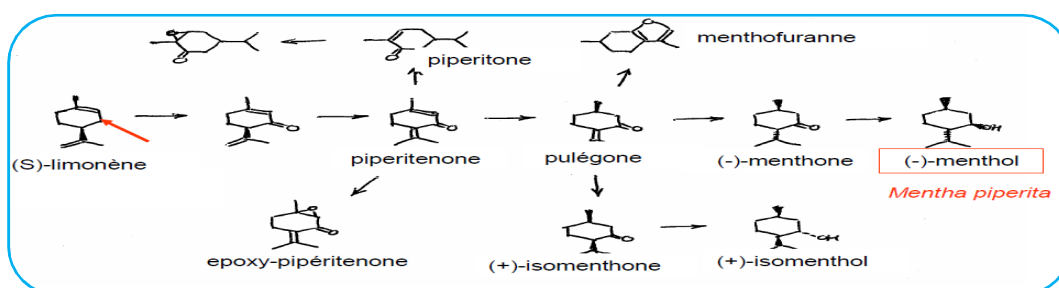


Figure II.5 : Oxydation du limonène selon la position 3 [41].

II.3 .2 .2- Oxydation en position 6

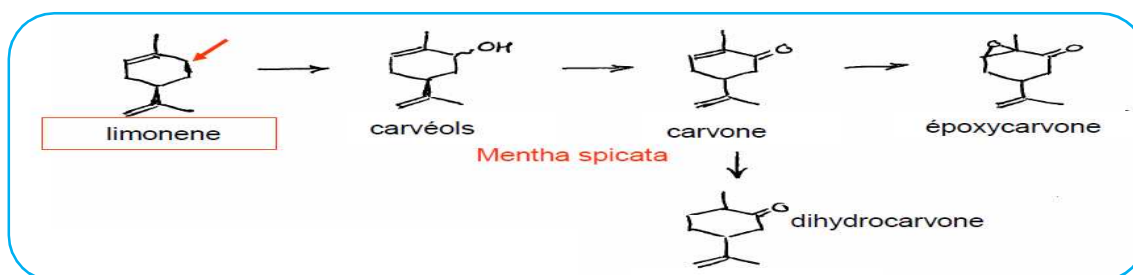


Figure II.6 : Oxydation du limonène selon la position 3 [41].

II.3 .2.3-Oxydation en position 7

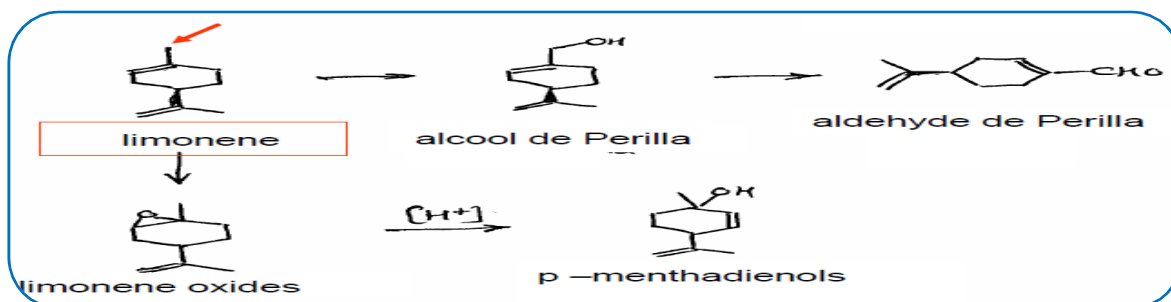
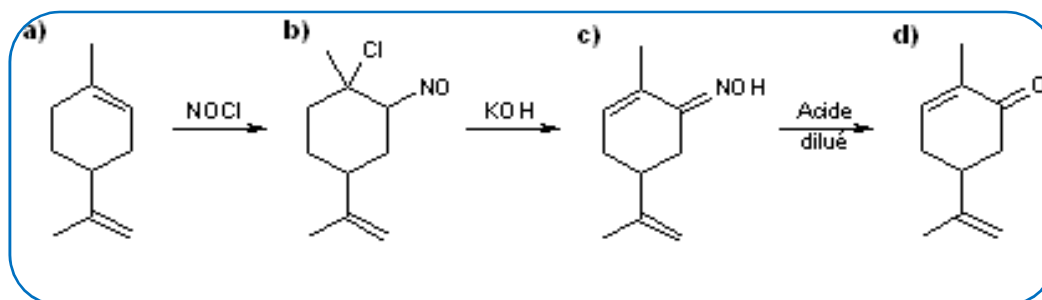


Figure II.7 : Oxydation du limonène selon la position 7 [41].

II.3.3- Travaux sur la réaction d'oxydation du limonène :

En 1951, C. Bordenca [42] a réalisé le premier test d'oxydation du limonène avec un rendement de 35% en utilisant le chlorure de nitrosyle comme catalyseur en milieu basique comme le montre la figure II.8.



a) Limonène. b) Nitrosochlorure de limonène. c) Carvoxime. d) Carvone

Figure II.8 : Première réaction d'oxydation du limonène en présence du Chlorure de Nitrosyle [42].

Par ailleurs en 2000 [43], Maria A. Aramendia et al réalisé l'oxydation catalytique de limonène par HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-DSe comme le montre la figure II.9.

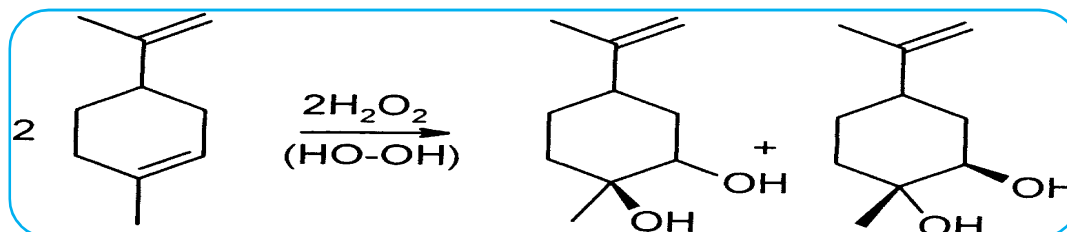


Figure II.9 : Oxydation de limonène par HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-DSe[43] .

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
		1,2-Epoxides	1,2-Glycols	autres
HDL-Mg/Al-500	92.1	55.8	33.8	10.4
HDL-Mg/Al-DSe	72.0	61.1	27.8	11.1

Tableau II.1- La sélectivité du produit avec HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-DSe Oxydation de limonène.

Par ailleurs en 2002, Kala Raj et al [44], ont réalisé l'oxydation catalytique du limonène avec les catalyseurs : $\text{Co}(\text{OAc})_2$ / bromure avec un taux de conversion de 50% et une sélectivité de 11.4% de carveol et de 24.1% de carveone .

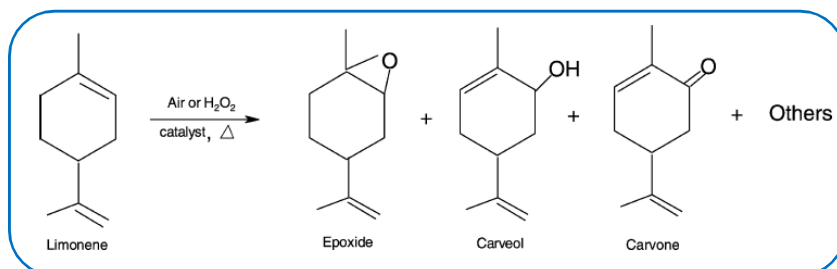


Figure II.10 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le $\text{Co}(\text{OAc})_2$ /bromure [44].

Dans la même année 2002 Alexandre et al [45], ont réalisé l'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs : PdCl_2 ; Pd/CA ; CuCl_2 ; LiCl , avec deux systèmes : hétérogène avec Pd supporté sur du charbon actif et homogène utilisant PdCl_2 . Le schéma de la réaction est montré sur la figure II.11 :

Ce système a amélioré la sélectivité en carvone (50%) avec des rendements de 30 %.

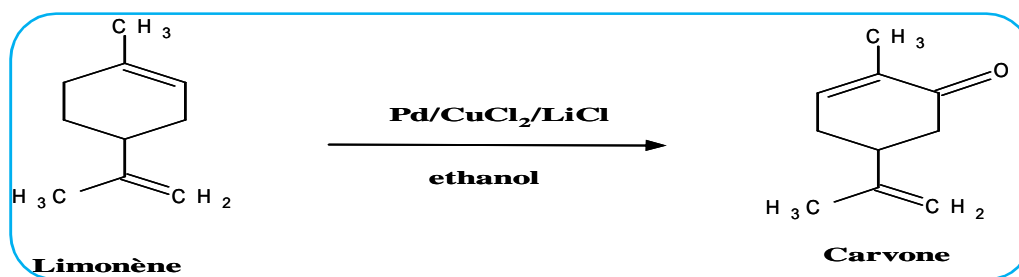


Figure II.11 : Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs PdCl_2 ; Pd/C ; CuCl_2 ; LiCl [45].

En 2003 **Márcio J. da Silva** et al [46] ont réalisé l'oxydation du limonène par le CoCl_2 . Différents dérivés contenant l'oxygène ont été formés à partir du limonène : le taux de conversion finale du limonène est plus de 43%, les sélectivités sont de 37% d'oxyde de limonène et 20% de carvone et 20% de caveol comme le montre la figure II.12.

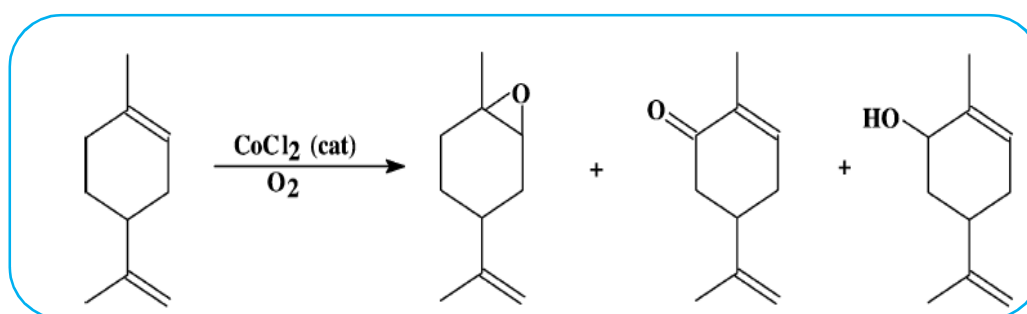
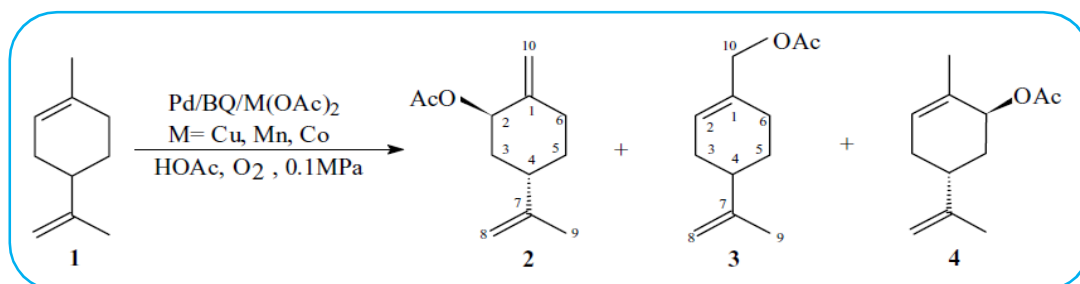


Figure II.12 : Oxydation du limonène utilisant le CoCl_2 [46].

Dans la même année 2003 ; José Ailton Gonçalves et al [47] avaient étudié l'oxydation du limonène en présence du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$; avec une conversion final maximal 95% et des sélectivités 90% pour le produit **2** et 6% pour le produit **3** et 4% pour le produit **4** comme le montre la figure II.13.



1 : limonène 2 : allylic acetate 3 : perilla acetate 4 : trans-carveyl acetate

Figure II.13: Oxydation du limonène avec le $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [47] .

En 2004, López et al [48] avaient trouvé une meilleure performance avec le palladium supporté sur du cuivre-magnésium-aluminium HDL.

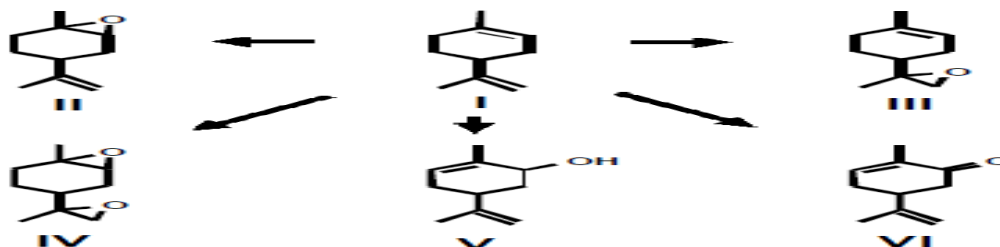


Figure II.14 : oxydation du limonène avec palladium supporté [48].

I: limonène; II: 1,2-epoxilimonène; III : 8,9-epoxilimonene;
IV:1,2,8,9-diepoxylimonene, V: carvéol; VI: carvone.

Tableau II .2 : Taux de conversion et sélectivité des produits de la réaction d’oxydation en phase liquide du limonène avec différents catalyseurs supportés

Catalyseurs	Taux de conversion (%)	Sélectivité (%)		
		Epoxilimonène	Carveol	Carvone
Pd/HDL Poudre	47	40	14	15
Pd-Cu/C Poudre	32.7	33.4	15.9	14.8

En 2005, Cagrollo et al [49], avaient étudié la réaction d’oxydation du limonène en présence du catalyseur Ti-MCM41, le taux de conversion est de 78.0% pour une sélectivité en carvone et carveol respectivement 12 % et 11% , les produits d’oxydations de cette réaction sont illustrés sur la figure II.15.

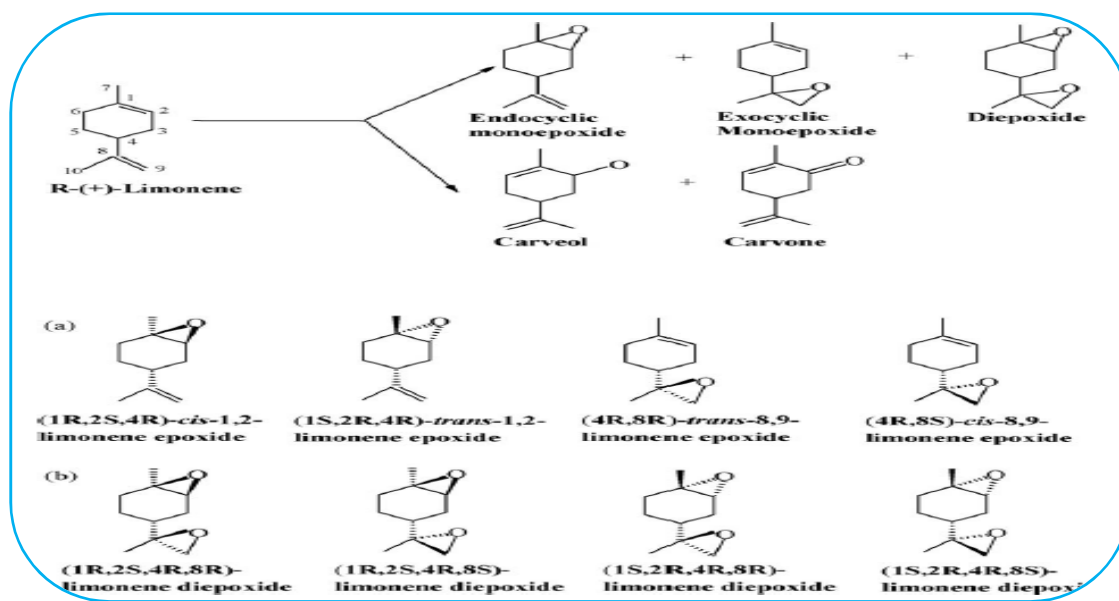


Figure II.15: Produits d’oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41 [49] .

En 2006 Oliveira et al. [50] avaient réalisé l’oxydation du limonène avec le catalyseur V₂O₅/TiO₂, le taux de conversion de cette réaction est de 98.1% avec une sélectivité en limonène glycol de 7,3% et en carvone de 5,1%, en oxyde de limonène 1,2 %, et aussi en polymères 84.9 % comme le montre la figure II.16.

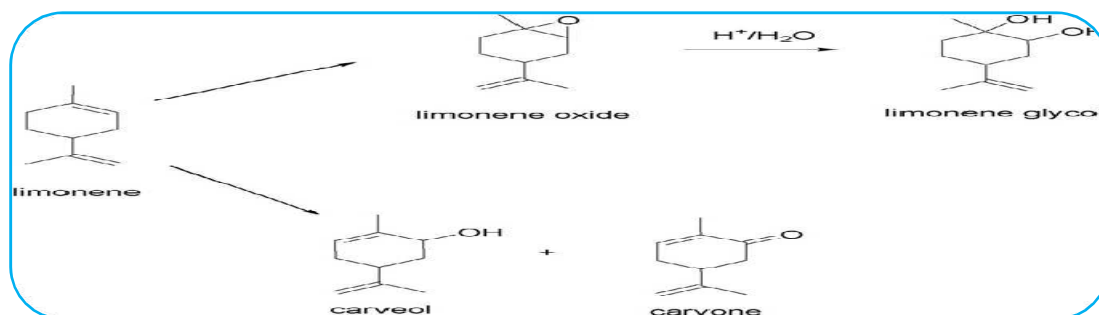


Figure II.16 : Oxydation du limonène par le catalyseur V_2O_5/TiO_2 [50].

En 2011 Nunes, M. Nunes da Ponte [51] ont étudiée l'effet de l'équilibre de phase sur la cinétique de O_2 dans une réaction d'oxydation du limonène à l'aide de CO_2 avec une haute pression en tant que milieu réactionnel représenté sur la figure II.17 :

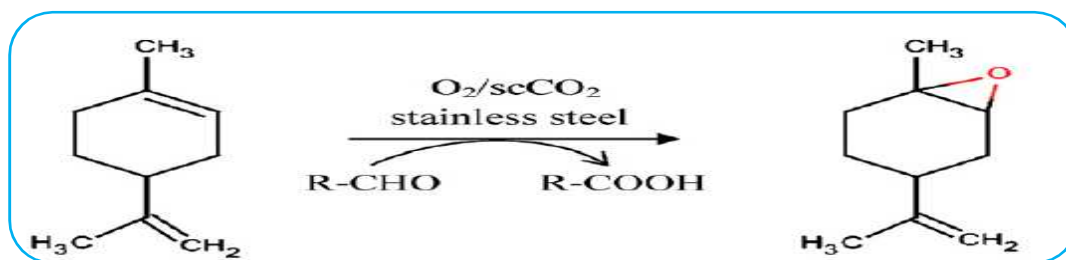


Figure II .17 : Oxydation du limonène à l'aide de CO_2 à haute pression en tant que milieu réactionnel [51].

II.3.4-Mécanismes réactionnels d'oxydation Catalytique du limonène [52] :

La réaction d'oxydation du limonène en phase liquide catalysée par un solide. La première étape est l'étape d'adsorption.

- **L'adsorption physique ou physisorption :**

Le réactif de la phase liquide peut se « déposer » à la surface du catalyseur. Les forces mises en jeu sont faibles, et ce sont des forces d'interactions moléculaires regroupés sous l'appellation force de Van der Waals. Ce mode de liaison n'est pas suffisant pour la catalyse, le réactif doit être chimisorbé.

- **L'adsorption chimique ou chimisorption :**

La chimisorption consiste en la création d'une liaison covalente entre la surface du catalyseur et le réactif. Cette chimisorption s'accompagne de l'affaiblissement d'autres liaisons chimiques de la molécule chimisorbée. Celle-ci devient alors plus réactive et peut subir une transformation chimique.

- **Mécanisme de type Langmuir – Hinshelwood :**

Dans ce type de mécanisme, la réaction se fait entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Cela signifie donc que les espèces nécessaires à une réaction sont présentes à la surface du catalyseur. Cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes. Dans le cas de réactions mettant en jeu plusieurs espèces et plusieurs étapes, le substrat peut bouger à la surface du catalyseur et les réactifs aussi.

- **Mécanisme de type Eley – Rideal :**

Contrairement au mécanisme précédent, ici la réaction se fait entre une espèce adsorbée à la surface du catalyseur et une espèce non adsorbée.

- **Désorption :**

La dernière étape est une étape de désorption, à savoir la molécule produite quitte la surface du catalyseur pour se retrouver dans le milieu externe.

Les catalyseurs utilisés dans la réaction d'oxydation du limonène ont été préparé au niveau du centre de recherche scientifique CRAPC de BOUSMAIL.

III. 1- Synthèses et caractérisations des catalyseurs d'HDL :

La performance des catalyseurs d'HDL est fortement liée aux conditions de leurs préparations, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, la nature des anions intercalés, le pH des solutions et le rapport molaire (M(II)/M(III)).

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être divalent M(II) et le second un élément trivalent M(III), il faut d'abord choisir le rapport molaire (X) entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final.

Le solide Cu-M-HDL (M= Cr, Fe) a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH \approx 10) [12], qui consiste à mélanger deux solutions :

- **Une solution (A) :** contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent M(II) (NO_3).6H₂O (M=Cu) et de sels de nitrates d'un métal trivalent : M(III) (NO_3).9H₂O (M= Fe, Cr), définie par un rapport molaire égale à 2.
- **Une solution (B) :** contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium (NaOH).

Le mélange ainsi obtenu est ajouté pendant une période de temps d'environ 90 minutes à température ambiante sous une forte agitation mécanique. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60-70°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- , Na^+ , etc..) puis sécher à l'étuve à (70°C) durant une nuit, le produit obtenu est sous forme d'un solide frittale, qui doit être broyer dans un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine ressemblant au talc. Enfin la calcination des catalyseurs a été effectuée à 600°C dans un four avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de 5°C/min.

Pour la caractérisation des catalyseurs, nous avons eu recours à un certains nombre de techniques d'analyses permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides catalytiques telles que : l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode BET, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).

III.2 - Déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'orange :

Notre l'huile essentielle d'écores d'orange est obtenu de l'unité de fabrication des huiles essentielles et des concentrés de jus ZIPHEE BIO ALGERIE.

Le montage de la figure III.1 montre le schéma de purification du limonène par distillation fractionnée. Nous avons prélevé 300 ml de l'huile essentielle que nous avons mis dans le ballon et nous avons porté la température à l'intérieur du ballon à 173°C qui le point d'ébullition du limonène, les vapeurs sont condensés pour obtenir le distillat (le limonène pur).

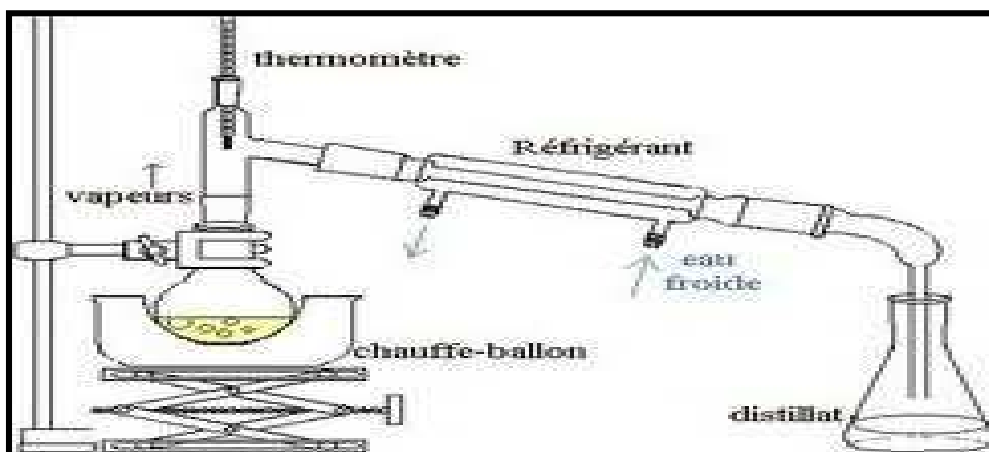
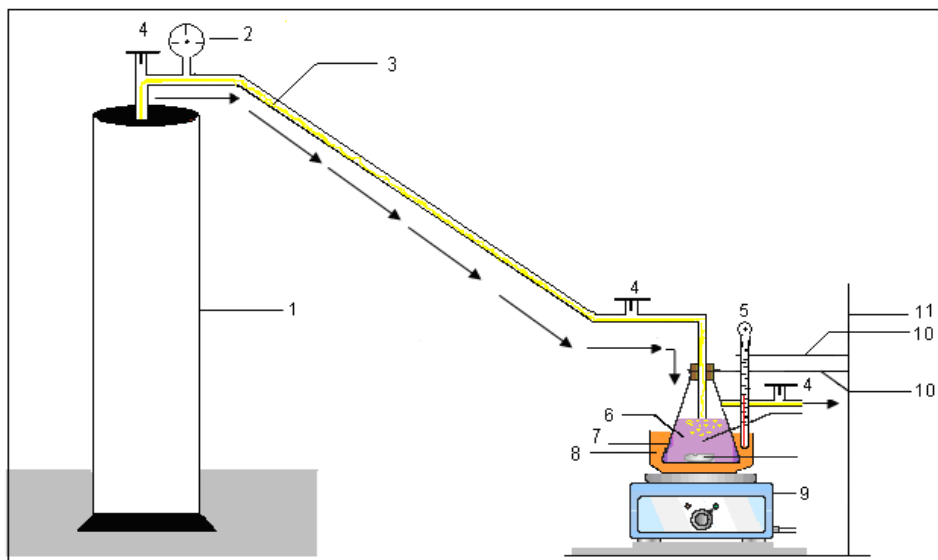


Figure III .1 : Schéma de déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'écorces d'orange.

III.3- Test catalytique d'oxydation :

Les propriétés catalytiques de nos catalyseurs ont été déterminées en réalisant la réaction d'oxydation du limonène; le montage expérimental est représenté sur la figure III.2.



- | | | | |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1- Bouteille d'Azote. | 2- Manomètre. | 3- Azote (gaz inerte) | 4- Robinet à deux voies. |
| 5-Thermo couplé | 6- Mélange réactionnel. | 7- Réacteur. | 8- Huile |
| 9- Plaque chauffante. | 10- Pince | 11- Statif. | |

Figure III.2 : Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène.

Nous avons introduit dans le ballon le mélange réactionnel constitué de 2,3 ml de limonène et 50 mg de catalyseur ainsi que 10 ml d'oxydant (H_2O_2) et complété par 12,7 ml du solvant (l'éthanol).

Nous avons commencé notre réaction avec un barbotage par un faible débit pendant le temps de la réaction pour neutraliser l'oxygène de l'air, puis nous avons abaissé le débit durant la réaction d'oxydation (4 heures) avec une température de 60 °C maintenue à l'aide du thermocouple. Les produits de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, le type de la colonne est (SE30), de type GC-17A la marque SHIMADZU.

III.4- Préparation de la courbe d'étalonnage :

Nous avons préparé différentes solutions avec différentes concentrations à partir de la solution mère de 2,3 ml de limonène dans 12,7 ml de l'éthanol.

Les différentes concentrations sont : $C_M/2$; $C_M/5$; $C_M/10$; $C_M/20$; $C_M/50$; $C_M/100$; $C_M/200$.

Dans ce chapitre, nous exposons les différents résultats obtenus sur :

- La caractérisation des catalyseurs synthétisés.
- Les différents taux de conversions de la réaction d'oxydation du limonène avec les catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Chrome

IV.1- Résultats de Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Chrome :

Des nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides catalytiques ont été développées pour tenter d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des catalyseurs. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses telles que : l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique (AAS), la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode (BET), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IFTR).

IV .1.1- Résultat d'Analyse chimique par absorption atomique des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Chrome

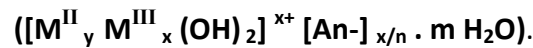
Cette méthode de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et de proposer une formulation des catalyseurs. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Analyse chimique par absorption atomique des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Chrome

M ^{II}	M ^{III}	Rapport théorique M ^{II} /M ^{III}	Rapport experimental M ^{II} /M ^{III}	x	Formules chimiques
Cu ²⁺	Cr ³⁺	2	2,49	0.286	Cu _{0,714} Cr _{0,286} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,143} .0.71H ₂ O
	Fe ³⁺	2	2,01	0.357	Cu _{0,643} Fe _{0,357} (OH) ₂ (CO ₃) _{0,178} .0.80H ₂ O

Ces résultats montrent que les rapports molaires M^{II}/M^{III} des matériaux, sont en bon accord avec ceux calculés, compte tenue des concentrations initiales en sels (rapport théorique $M^{II}/M^{III} = 2$). D'autre part, les valeurs de «X» obtenues (comprises entre 0,28 et 0.35) sont relativement proches aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite [9, 53].

Avec la formule générale de l'hydrotalcite est :



$$x = \frac{n(M^{III})}{n(M^{III}) + n(M^{II})} \quad ; \quad y = 1 - x \quad ; \quad R = \frac{1 - x}{x} = \frac{M^{II}}{M^{III}}$$

IV.1.2- Résultat de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR) des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Crome :

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique et de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. Dans le cas des hydrotalcites, cette technique permet de détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(CO_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} [54].

Les spectres infrarouges des échantillons non calcinés présentés sur Figure IV .1, montre l'allure des spectres similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés.

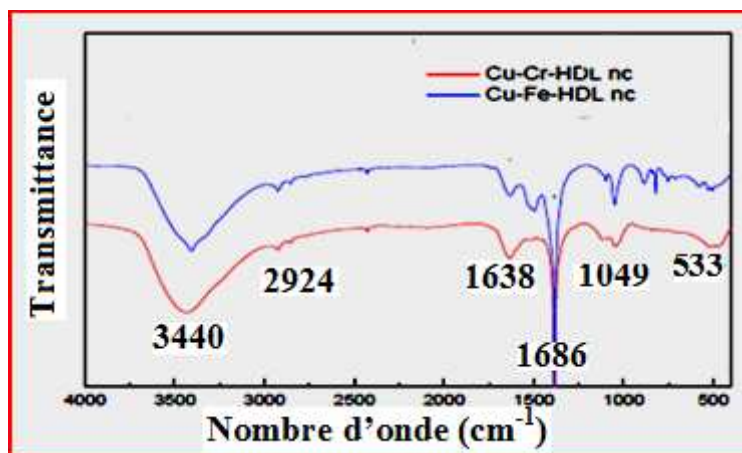


Figure IV.1: Spectres IR des échantillons des deux séries non Calcinés.

Les bandes d'absorption de nos échantillons sont les suivantes :

- Une large bande aux environs de 3400 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux [54].
- Une petite bande de vibration observée au voisinage de 3000 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des molécules d'eau liées aux anions carbonates [9, 54].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1630 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées [9, 54].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1380 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}) [9, 54].

La figure IV.2 représente les spectres IR des hydrotalcites calcinés à 600°C . L'analyse des profils révèle une diminution sensible de l'intensité des bandes apparaissant aux environs de 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} qui correspond à une déshydroxylation et une déshydratation des catalyseurs ainsi que la disparition des pics aux environs de 3000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} liée probablement à une décarboxylation de la surface. Ce phénomène peut conduire à la diminution de la distance interlamellaire.

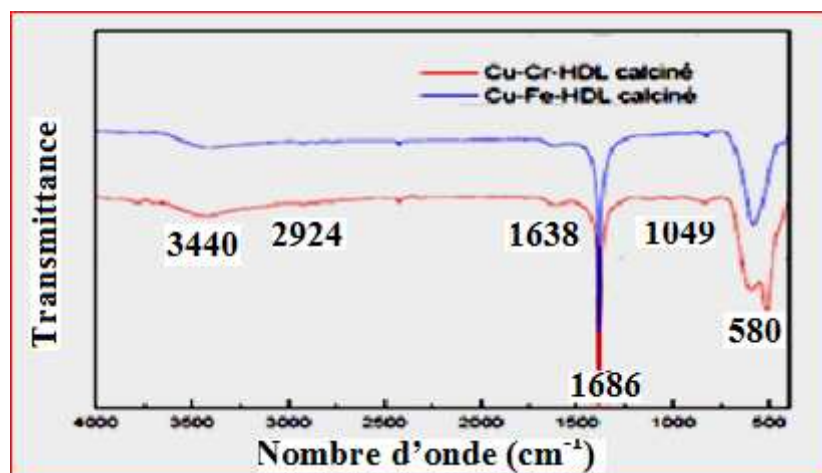


Figure IV.2: Spectres IR des échantillons des deux séries de catalyseurs calcinés.

IV.1.3- Résultat de Diffraction des rayons X (DRX) des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Chrome

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Dans notre cas, cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet.

Les diffractogrammes des différents échantillons non calcinés sont représentés sur Figure IV.3.

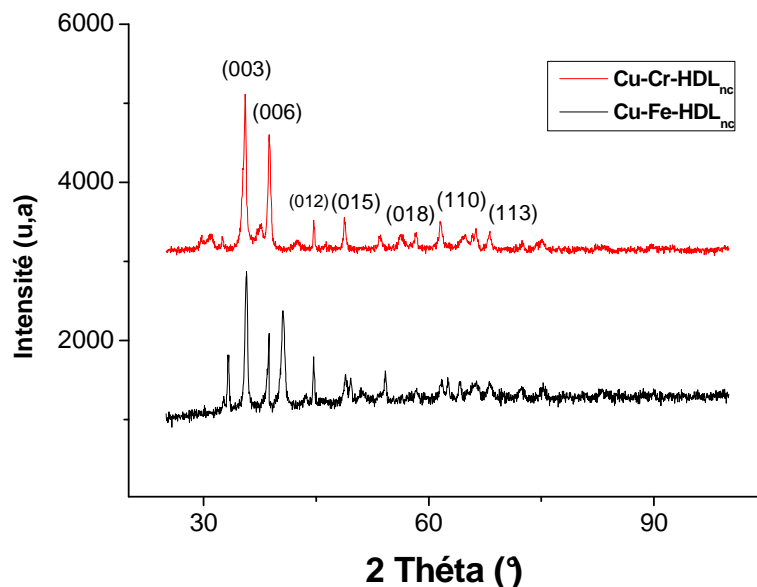


Figure IV. 3 : Diffractogrammes DRX des solides HDL non calcinés.

L'allure générale des spectres est typique des composés de type hydrotalcite [56, 57]. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Les pics caractéristiques de l'hydrotalcite apparaissent aux raies (003) et (006) rencontrées, généralement, dans les composés à structure lamellaire.

La structure "hydrotalcite" des solides non calcinés est donc confirmée par diffraction des rayons X. Il faut aussi relever que nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [11, 13]. Par ailleurs, les distances inter réticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres **a** et **c** correspondant respectivement aux distances entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite et **c** est le paramètre de la maille calculé.

Ces paramètres sont tirés de la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) avec $a=2 \times d$ et $c = 3d$ (d correspondant à la somme de l'épaisseur d'une couche de brucite et du domaine interlamillaire).

La réflexion intense aux environs de $2\theta \approx 68^\circ$ a été indexé comme étant (110) et correspond à $d_{110} \approx 1.51 \text{ \AA}$. Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydrotaalcite. En effet, la distance inter-réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet.

Tableau IV.2: Distances interréticulaires et paramètres de maille a et c Correspondants aux catalyseurs hydrotaalcites non calcinés.

Catalyseurs	$d(110)$ (Å)	$d(003)$ (Å)	a (Å)
Cu-Cr-HDL _n	1,0876	5,6865	1,9459
Cu-Fe-HDL _n	1,5100	7,6524	3,0198

Nous notons que sur les diffractogrammes de RX des hydrotaalcites calcinés représentés sur la figure IV.4, la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotaalcite. Ce dernier s'est totalement décomposé pour former les oxydes métalliques.

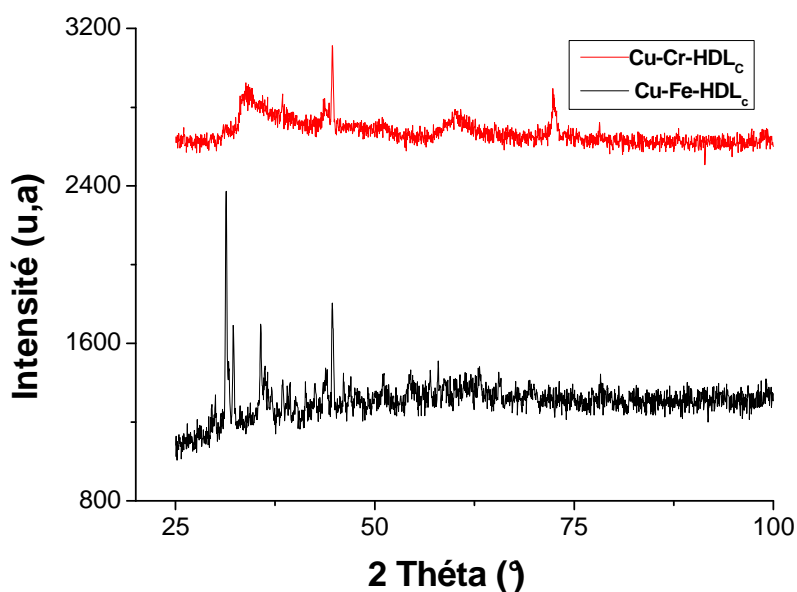


Figure IV.4 : Diffractogrammes des solides d'HDL calcinés.

IV.1.4- Détermination des aires spécifiques par la méthode BET des catalyseurs d'HDL à base de Fer et à base de Chrome :

La surface spécifique représente la surface accessible par unité de masse, elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote. Les résultats rapportés par le tableau IV.3 révèlent que la surface spécifique des hydrotalcites non calcinés varie pour les catalyseurs **Cu-Cr-HDL** et **Cu-Fe-HDL** sont respectivement 33 et 36 m²/g. D'autre part, la calcination des catalyseurs conduit à une augmentation considérable des aires spécifiques, les surfaces sont de 75 m²/g pour **Cu-Cr-HDL** et 81 m²/g pour **Cu-Fe-HDL**. Ce résultat peut être expliqué par le fait que durant l'étape de calcination les solides subissent des phénomènes de déshydroxylation, de déshydratation et de décarboxylation de la structure.

Tableau IV. 3 : Surface spécifique des hydrotalcites non calcinés et calcinés.

<i>Catalyseurs</i>	<i>SBET des non calcinés (m²/g)</i>	<i>Volume total poreux non calcinés (cm³/g)</i>	<i>SBET des calcinés à 600°C (m²/g)</i>	<i>Volume total poreux calcinés (cm³/g)</i>
Cu-Cr-HDL	33	0,103	75	0,234
Cu-Fe-HDL	36	0,112	81	0,252

IV. 2 - Déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'orange :

Les analyse de GC/MS de l'huile essentielle d'orange (donné par fournisseur) avant la distillation présenté sur le tableau IV .4 qui donne les différents composés essentielles de l'huile en fonction de ces pourcentages. D'après ces résultats, nous constatons que le produit majoritaire est le limonène avec une teneur de 90,4% voire annexe N°I.

Nous avons pu augmenter le pourcentage en limonène à 98% avec le procédé de distillation fractionné, comme le montre les différents chromatogrammes représentés dans les annexes N° : II

Tableau IV .4: Composition de l'huile essentielle d'orange avant la déterpénation

Constituants principaux	Teneur en %
alpha pinène	0,86
Sabinène	1,04
Myrcène	3,17
Limonène	90,4
Terpinolène	0,03
Nonanal	0,06
Décanale	0,41
Citronellal	0,09
Linalol	0,80
Géranial	0,11
Dodécanal	0,17
Valencène	0,77
Delta amorphe	0,10
beta Sinensal	0,06
Nootkatone	0,07
Squalène	0,08

IV. 3- Résultats des tests catalytiques d'oxydations du limonène:

Nous avons étudié :

- 1) L'effet des différents catalyseurs non calciné et calciné à 600°C sur L'oxydation du limonène.
- 2) L'effet du temps sur la conversion du limonène.

IV.3.1- Effet des différents catalyseurs non calciné et calciné sur l'oxydation du limonène :

Afin de tester nos quatre catalyseurs, Nous avons effectué des analyses CPG (voir les annexes N° : III, IV,V, VI, des échantillons sont prélevés après 4h, cela nous a permis la détermination du meilleur catalyseur qui favorisent le plus grand taux de conversion du limonène.

- **Comparaison des taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé :**

- Méthode de calcul :

Le taux de conversion du limonène est calculé selon la formule suivante :

$$\%C = \frac{\text{la concentration restante}}{\text{la concentration initial}} \times 100$$

Avec :

La concentration restante = La concentration initial – la concentration produite

Nous avons déterminé les concentrations restantes du limonène à partir de la courbe d'étalonnage présentée sur la figure IV.5

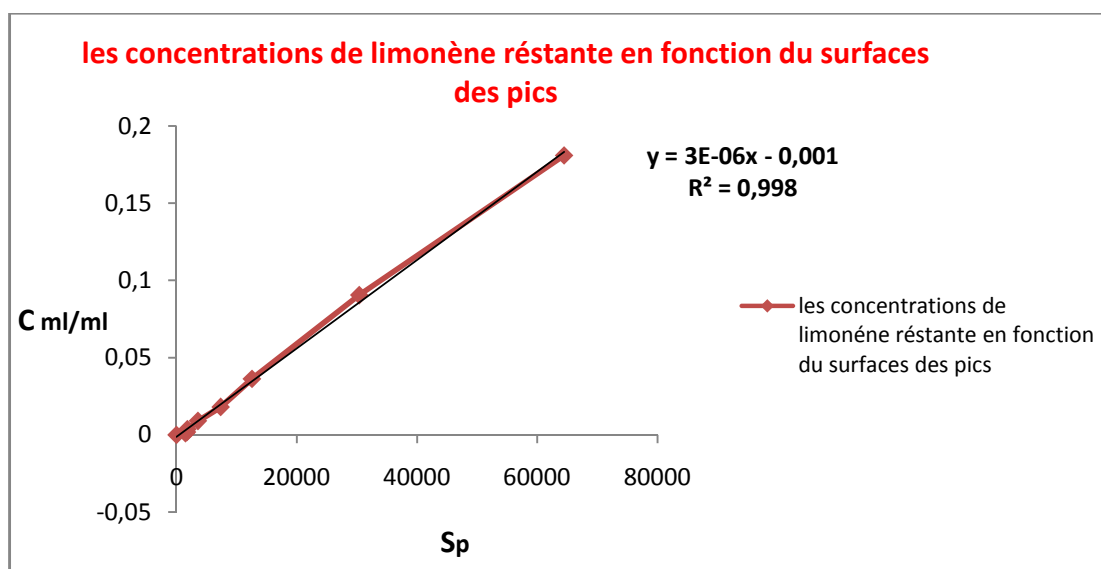


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage du limonène.

Les résultats des taux de conversions pour les différents catalyseurs testés sont représentés sur la figure IV.6.

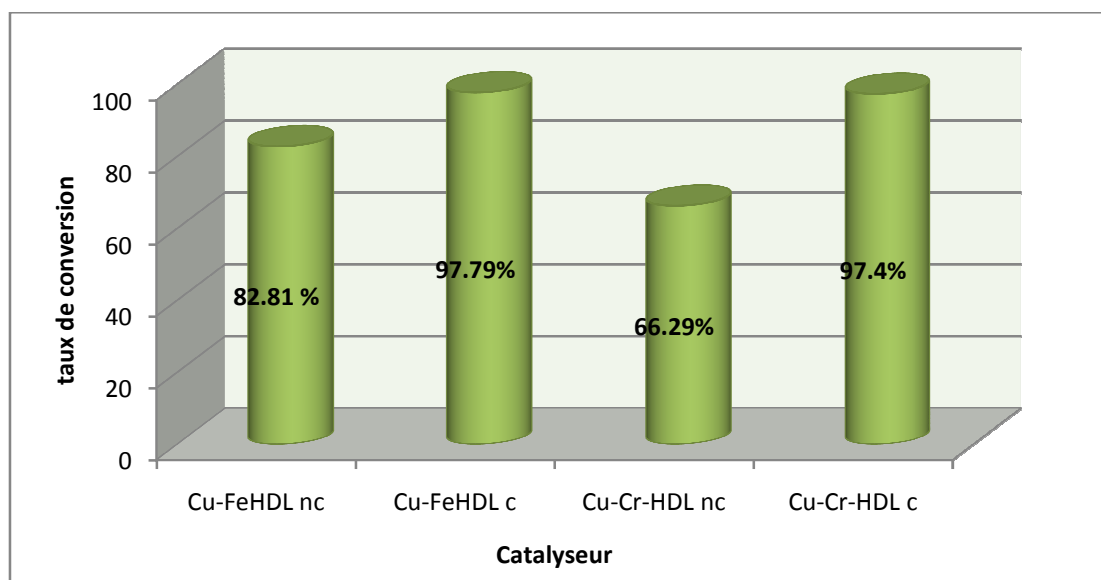


Figure IV.6: Taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé.

Les différentes conversions obtenues sont dues aux comportements des catalyseurs bimétalliques calcinés et non calcinés, de manière à trouver une corrélation entre les propriétés catalytiques et les propriétés physico-chimiques des solides, ainsi que l'influence de certains paramètres opératoires afin de déterminer les sites actifs responsables de l'oxydation catalytique.

La figure IV.6 montre l'oxydation du limonène est presque totale pour le catalyseur : Cu-Fe-HDL_c avec un taux de conversion de 97,79%, et des taux de conversions des catalyseurs Cu-Fe-HDL_{nc}, Cu-Cr-HDL_c, Cu-Cr-HDL_{nc} respectivement de 82,81 %, 97,4%, 66,29% (voir annexe N°07 tableau 3).

Les profils de conversion du limonène sont très semblables pour les quatre tests catalytiques qui ont été réalisés avec les mêmes conditions opératoires et les mêmes proportions des composés initiaux mais avec des catalyseurs différents.

Les conversions les plus marquantes sont obtenues sur la série du Cu-Fe-HDL calciné et non calciné, la présence de l'ion Cu²⁺ qui possède un caractère réductible pourrait faciliter

la distribution du limonène à la surface du catalyseur ; ainsi au site actif du Fer qui est connue pour ces propriétés redox élevées.

La calcination des catalyseurs à 600°C, révèle une augmentation dans l'activité catalytique, due probablement à la formation d'oxydes métalliques et d'oxydes mixtes, conférant une surface spécifique élevée et une meilleure dispersion de la phase active. Ce résultat entraîne également la création des sites basique O^{2-} et OH . ainsi que la bonne distribution des sites actifs (du Fer et de Crome) sur la surface interne et externe des ports qui facilite le contact entre les molécules de limonène et du Fer et du Crome calcinés (oxydes de Fer et oxyde de Crome en état d'oxydation final), puis l'oxydation du limonène aura lieu pour que ces dernières se transforment en divers produits d'oxydations, à ce moment les oxydes de Fer et l'oxyde de Crome se réduisent et cela déclenche un mécanisme entre l'oxydant : l'eau oxygéné H_2O_2 , les métaux réduits, par une réaction d'oxydation pour reformulé l'oxyde de Fer et l'oxyde de Crome qui sera capable d'oxyder d'autre molécules de limonène et même d'oxyder des produits d'oxydation du limonène en cas d'excès de l'oxydant H_2O_2 . A la fin de la réaction, les divers produits d'oxydation seront dégagés par le phénomène de désorption, et les molécules de Fer et de Crome redeviennent à leurs états initiaux (système conservé).

IV.3.2- Effet du temps sur la conversion du limonène :

Nous avons choisi le catalyseur Cu-Fe-HDL_c qui a donné le meilleur taux de conversion (97,79%) où nous avons suivi l'évolution des taux de conversion de la réaction d'oxydation en fonction du temps, les résultats sont illustrées sur la figure IV.7.

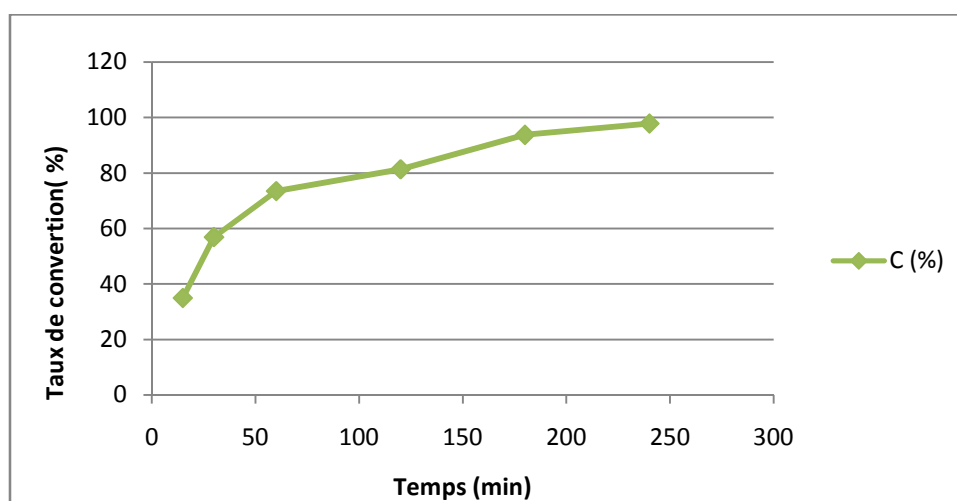


Figure IV .7: Evolution des taux de conversion en fonction du temps

Nous avons constaté que le suivie de la réaction d'oxydation du limonène par le catalyseur Cu-Fe-HDL_c au cours du temps montre que le taux de conversion du limonène augmente en fonction du temps et atteint un maximum au bout de 4 h de réaction voir les annexes (VII, VIII , IX , X, XI, XII). Cela montre que 4h de réaction sont suffisant pour avoir un taux de conversion qui a atteint les 98%

IV.3. 3- Produits final d'oxydations :

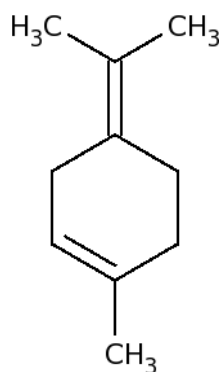
Nous avons comparé les temps de rétention des pics du chromatogramme des produits obtenus par la réaction d'oxydation du limonène des différents catalyseurs aux taux de rétentions d'analyse par GC MS pour un produit d'oxydation déjà analysé. Nous avons pu identifier plusieurs produits qui sont représenté sur le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Produits final d'oxydation obtenu par le Cu-Fe-HDL et le Cu-Cr-HDL calcinés et non calcinés en fonction de temps de rétention.

Catalyseurs	Produit d'oxydation	Tempe de rétention
Cu-Fe-HDL _c Cu-Fe-HDL _{nc}	n-Caprylaldehyde	3,42
	Alpha-Terpinolène	5,02
	Epoxylinolol	6,62
	cis-4-décénal	7,93
Cu-Cr-HDL _c Cu-Cr-HDL _{nc}	n-décanale	7,54
	cis-4-décénal	7,93
	1-méthyl-4(méthyléthényl)	10,30
	1,3,8-para-Menthatriène	10,61

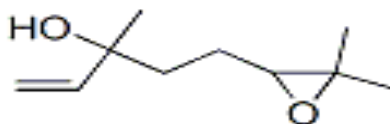
Ces composés organiques sont des dérivés oxygénés qui représentent une gamme très importante de matière première clé pour de très vastes applications industrielles tels que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, Les parfums et les produits cosmétiques.

Nous notons que le Alpha-Terpinolène (C₁₀H₁₆) est un Hydrocarbure monoterpénique cyclique. Il est appliqué comme Antioxydant, insecticide et pour la synthèse des arômes (alimentaires - parfumerie -dégraissant).



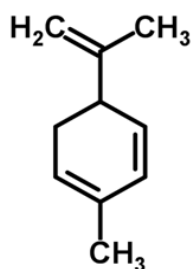
Alpha-Terpinolène

L'Epoxylinolol (C₁₀H₁₈O₂) c'est un groupement chimique qui donne son nom à des molécules R-O-R', utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande.



Epoxylinolol

Le 1,3,8-para-Menthatriène (C₁₀H₁₄) est un hydrocarbure utilisé comme antioxydant, insecticide et dégraissant .



1,3,8-para-Menthatriène

Conclusion

Conclusion

Le but du travail présenté dans ce mémoire est l'utilisation d'un solvant vert provenant des déchets agroalimentaire afin d'éviter l'utilisation des solvants organiques pétrochimiques qui présentant une nocivité certaine pour l'utilisateur et l'environnement, et les transformer en matières actifs avec des grandes importances économiques. La première étape de ce travail, est la purification de l'huile essentielle d'écorces d'oranges qui présente 90,4 % du Limonène «monoterpène cyclique» vers 98 % en limonène par le procédé de distillation fractionnée. La deuxième partie de ce travail est évalué les performances catalytiques des catalyseurs hydrotalcites synthétisés : Cu-Fe-HDL_{nc}, Cu-Cr-HDL_c, Cu-Cr-HDL_{nc}, Cu-Fe-HDL_c, nous avons opté pour la réaction d'oxydation catalytique du limonène. Pour cela, nous avons cerné les conditions réactionnelles et l'influence de quelques paramètres.

Nous avons synthétisés ces catalyseurs à base de métaux de type hydrotalcite

$([M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [An-]_{x/n} \cdot m H_2O)$. Les échantillons préparés par la méthode de co-précipitation (avec pH=10 et un rapport $M^{II}/M^{III}=2$) sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyses.

- L'analyse chimique par absorption atomique a permis de confirmer que les rapports obtenus sont relativement proches aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- La détermination des aires spécifiques par la méthode BET a montré que les matériaux calcinés possèdent des surfaces spécifiques plus importantes comparant aux hydrotalcites non calcinés.
- L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques. Après calcination à 600°C, la diffraction des rayons X

Conclusion

révèle l'effondrement de la structure de l'hydrotalcite pour former des oxydes métalliques.

- La spectroscopie infra-rouge montre l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés. Cette technique confirme la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation des catalyseurs calcinés.

La transformation du limonène sur les hydrotalcites Cu-Fe-HDL_{nc}, Cu-Cr-HDL_c, Cu-Cr-HDL_{nc}, Cu-Fe-HDL_c ont permis d'obtenir des taux de conversion respectifs de 82,81 %, 97,79%, 66,29%, 97,4%.

La nature des mécanismes intervenant dans ces réactions est liée à la nature du métal étudié. Les principales conclusions que l'on peut établir sont les suivantes :

- Les activités les plus marquantes sont obtenues sur la série Cu-Fe-HDL calcinée et non calcinée.
- La calcination entraîne une augmentation de l'activité catalytique. Ce résultat est probablement lié à l'augmentation de la surface spécifique après la formation des oxydes métalliques.
- taux de conversion du limonène augmente en fonction du temps.

Les produits de la réaction d'oxydation nous ont permis d'identifier par GC MS plusieurs produits comme le n-Caprylaldehyde, Epoxylinolol, n-décanale, pour l'hydrotalcite à base de fer et le 1,3,8-para-Menthatriène, cis-4-décenal, 1-méthyl-4(méthyléthényl) pour l'hydrotalcite à base de Chrome.

Ces produits présentent un grand intérêt industriel dans les domaines pharmaceutiques et agroalimentaires.

Conclusion

Annexe N°I

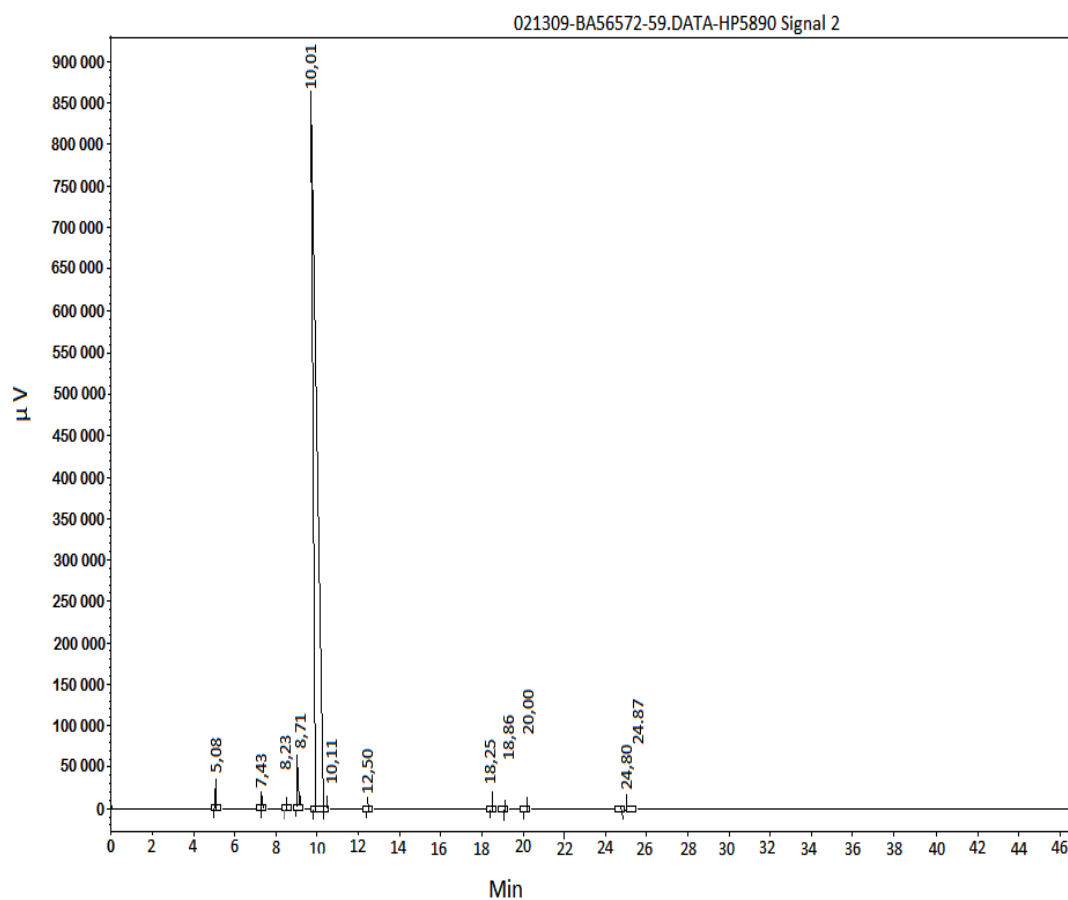


Figure .1 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'orange (CPG).

Annexe N°II :

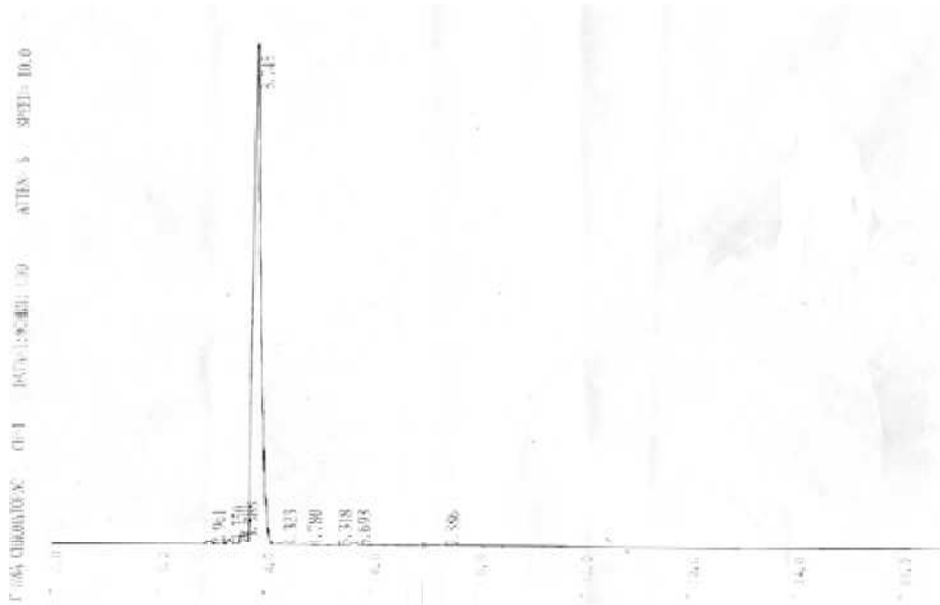
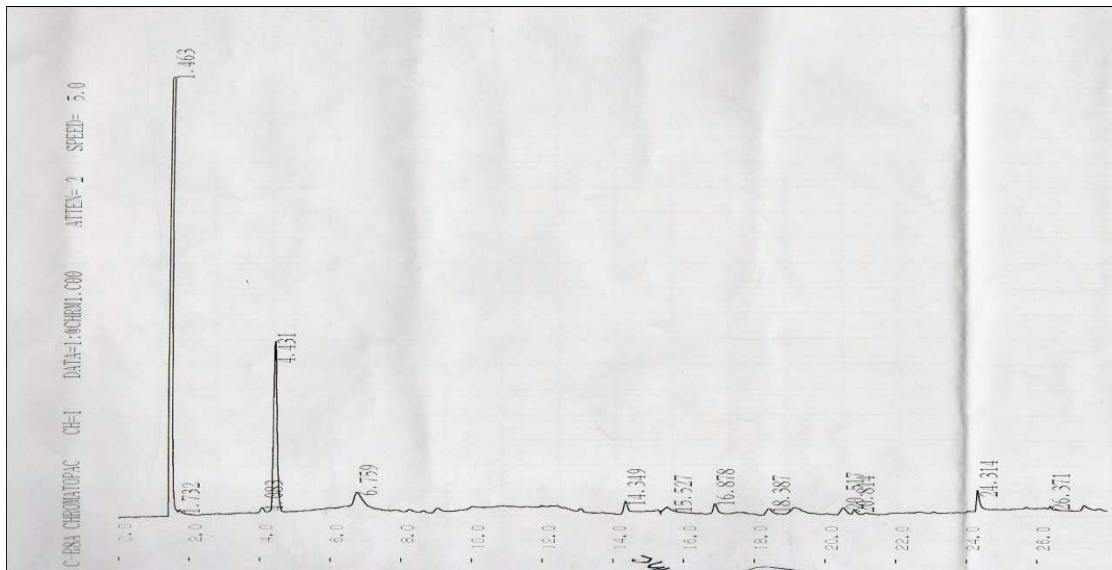


Figure 2:Chromatogramme par (CPG) du produit de distillation.

Annexe N° III :



C-PSA CHROMATOGRAM Report No.=14 DATA=1:@CHRM1.C00 12/06/24 22:11:58

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.482	67623	47920	S		57.3688	
	4	2.055	9902	4322	TV		8.4007	
	5	3.676	2069	332			1.7554	
	6	3.981	21041	3768	V		17.8506	
	8	5.069	480	106			0.4069	
	9	5.828	1218	77			1.033	
	11	6.257	1085	140	V		0.9204	
	12	6.642	430	39			0.365	
	13	6.923	595	71	V		0.5043	
	14	7.149	617	64	V		0.5234	
	15	7.477	2493	336	V		2.1153	
	16	7.703	8184	1062	V		6.9426	
	19	9.15	528	49			0.4475	
	20	10.291	417	48			0.3537	
	21	11.594	1193	83			1.0123	
TOTAL			117875	58415			100	

Figure 3 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cu-Fe-HDL_{nc} à t = 4h

Annexe N° IV :



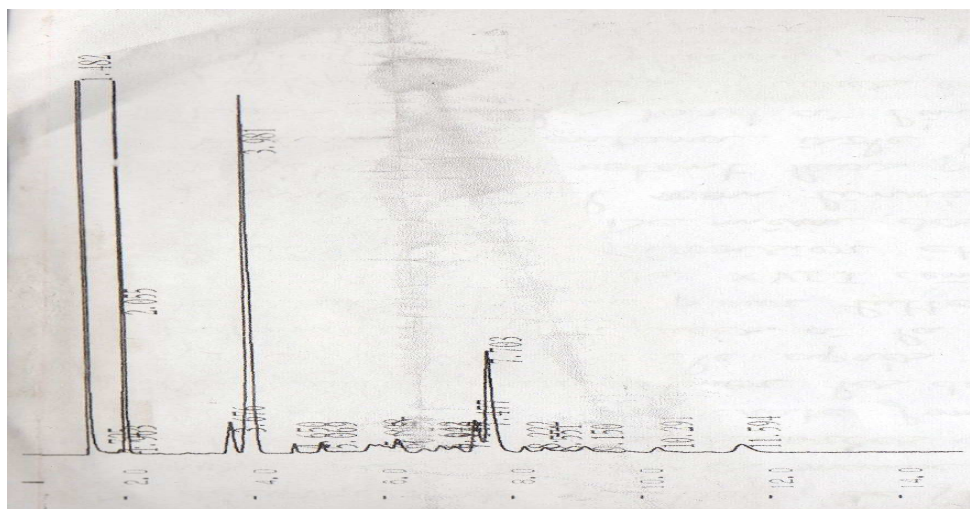
C-R8A CHROMATOPAC CH=1 Report No.=7 DATA=1:@CHRM1.C00 12/09/26 19:03:10

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.516	205663	97375	S		92.4822	
	2	1.724	402	158	T		0.1807	
	3	1.982	58	18	T		0.0259	
	4	2.431	351	96			0.1576	
	5	2.556	299	54	V		0.1343	
	6	3.578	1675	379			0.7532	
	7	3.697	1304	230	V		0.5863	
	8	4.005	4575	641	V		2.0573	
	9	4.654	391	88			0.1757	
	10	5.069	451	86			0.2029	
	11	5.171	467	94	V		0.2102	
	12	6.165	658	77			0.2959	
	13	6.549	152	34			0.0682	
	14	6.817	129	16			0.0581	
	15	6.986	289	39	V		0.1298	
	16	7.169	687	128	V		0.3087	
	17	7.417	560	47	V		0.2517	
	18	7.626	3241	447	V		1.4572	
	19	8.156	254	36			0.1144	
	20	8.405	310	39	V		0.1394	
	21	8.993	468	48			0.2104	
TOTAL			224381	100129			100	

Figure 4 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cu-Fe-HDL_c à t =4h.

Annexe N° V:



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=1 DATA=1:@CHR01.C00 12/09/11 18:21:58

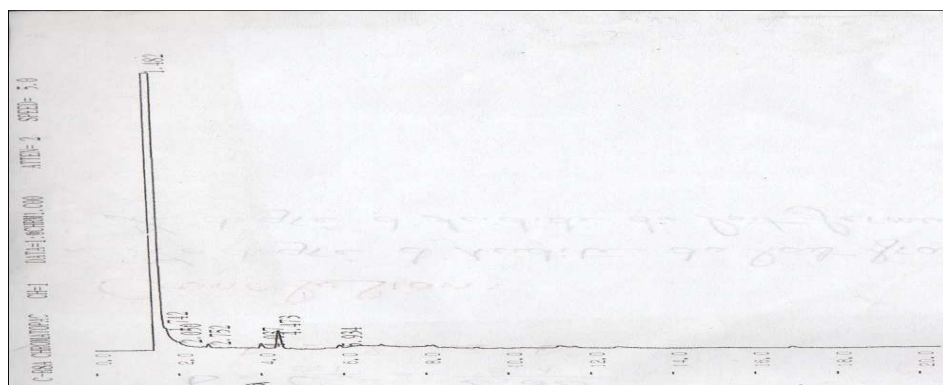
** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.463	76138	24272	S		81.3376	
	4	4.431	10859	1557	V		11.6004	
	5	6.759	1943	128			2.076	
	6	14.349	770	107			0.823	
	7	15.327	782	55			0.8356	
	8	16.878	721	90			0.7707	
	9	18.387	596	55			0.6371	
	10	20.517	680	62			0.7261	
	12	24.314	1117	189			1.1934	

Figure 5 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cu-Cr-HDL_{nc}

à t=4h.

Annexe N° VI :



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=5 DATA=1:@CHRM1.C00 12/09/11 20:06:54

** CALCULATION REPORT **

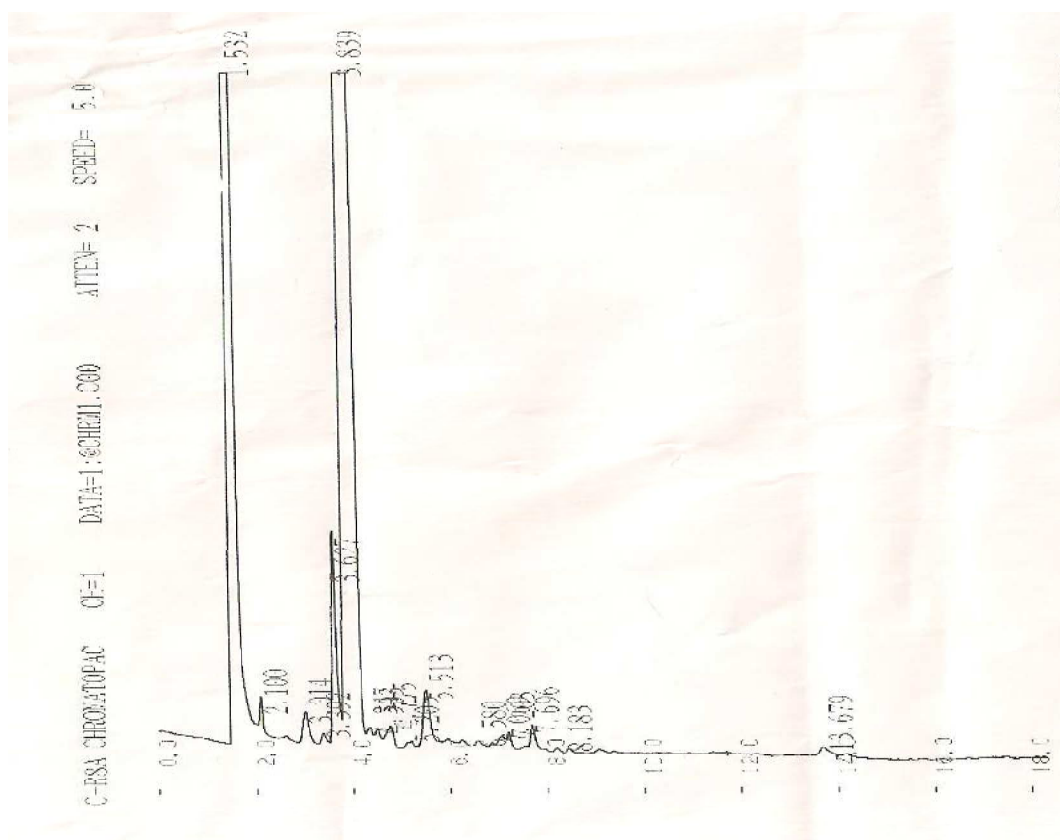
CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.482	1283749	429027	S		99.8602	
	6	4.473	1797	264			0.1398	
TOTAL			1285546	429291			100	

C-RSA CHROMATOPAC CH=1 DATA=1:@CHRM1.C00 ATTEN= 2 SPEED= 5.0

Figure 6 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cu-Cr-HDL c à

t = 4h .

Annexe N° VII :



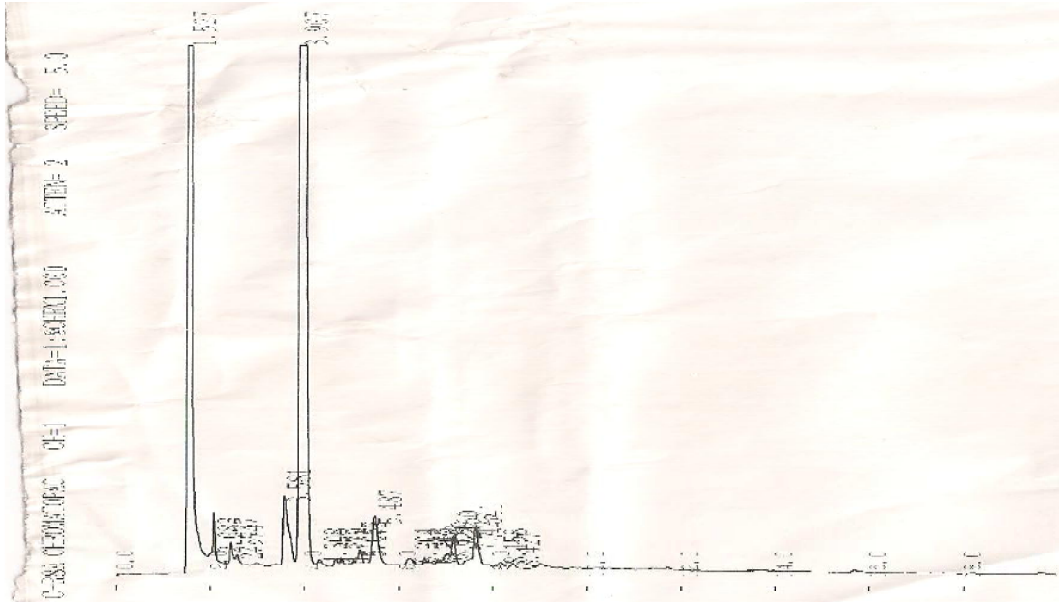
**** CALCULATION REPORT ****

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.532	3926503	1035748	E		90.3871	
	2	2.1	1779	259	V		0.0409	
	3	3.014	1679	196			0.0386	
	4	3.392	537	72			0.0124	
	5	3.627	8186	1308	V		0.1884	
	6	3.839	396946	42958	SV		9.1376	
	7	4.347	312	59	T		0.0072	
	8	4.503	389	70	TV		0.009	
	9	4.775	1091	120	TV		0.0251	
	10	5.205	374	41			0.0086	
	11	5.513	3050	335			0.0702	
	12	6.58	218	30			0.005	
	13	7.069	450	60			0.0104	
	14	7.203	566	93	V		0.013	
	15	7.696	879	136			0.0202	
	16	8.183	126	21			0.0029	
	17	13.679	1018	62			0.0234	
TOTAL			4344098	1081565			100	

Figure 7 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par

Cu- Fe-HDL_C prie à t= 15 min.

Annexe N°VIII :



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=4 DATA=1:CHRM1.C00 17/09/26 18:14:14

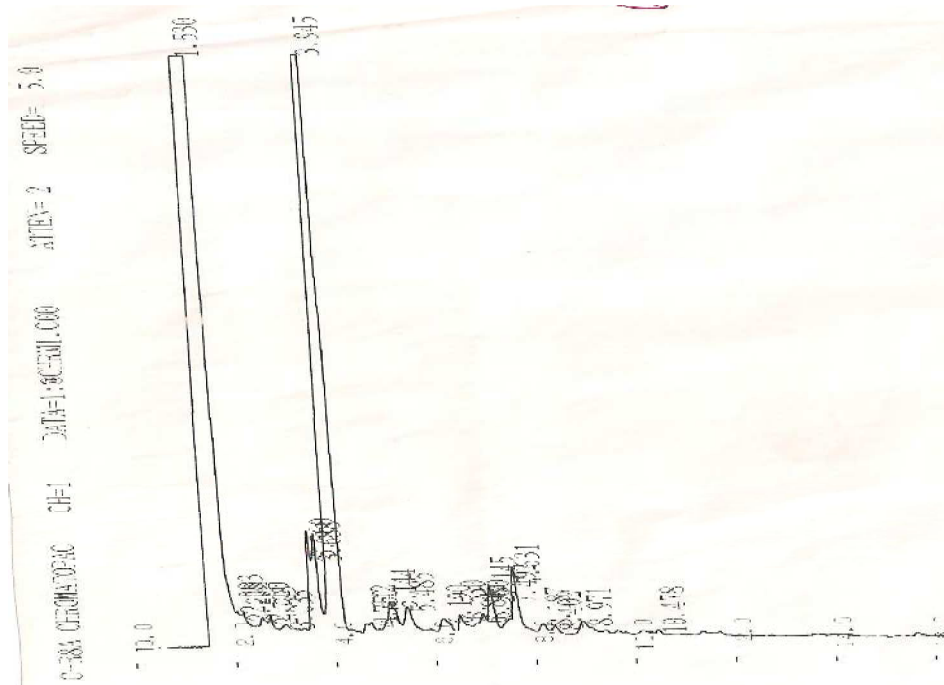
** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.527	2687718	1035261	E		95.1406	
	2	2.083	1896	425	V		0.0671	
	3	2.437	711	177			0.0232	
	4	2.574	414	80	V		0.0146	
	5	3.581	4669	572			0.1653	
	6	3.907	117555	17637	V		1.1612	
	7	4.308	133	53	V		0.0153	
	8	4.657	273	65			0.0096	
	9	4.779	169	40	V		0.006	
	10	5.067	236	51			0.0091	
	11	5.172	608	117	V		0.0215	
	12	5.487	3498	401	V		0.1238	
	13	6.204	572	62			0.0203	
	14	6.548	314	63			0.0111	
	15	6.7	211	28	V		0.0075	
	16	6.833	392	49	V		0.0139	
	17	7.039	750	97	V		0.0265	
	18	7.16	1429	244	V		0.0506	
	19	7.425	493	35	V		0.0174	
	20	7.641	2145	321	V		0.0759	
	21	8.158	259	37			0.0092	
	22	8.427	235	35	V		0.0083	
TOTAL			2824997	1055850			100	

Figure 8 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par

Cu- Fe-HDL_C prie à t= 30 min.

Annexe N°IX :



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=6 DATA=1:CHRM1.C00 12/09/26 18:38:56

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.53	4013879	1031035	S	T	97.4674	
	2	2.083	53	20	T		0.0013	
	3	2.208	214	54	TV		0.0052	
	4	2.56	590	76	T		0.0143	
	5	2.723	369	68	TV		0.009	
	6	3.035	184	25	T		0.0045	
	7	3.56	3329	724			0.0808	
	8	3.688	5038	711	V		0.1223	
	9	3.945	76517	9641	V		1.8588	
	10	4.642	414	66			0.0101	
	11	4.75	379	73	V		0.0092	
	12	5.144	2817	219	V		0.0684	
	13	5.485	1932	178	V		0.0469	
	14	6.19	1042	91			0.0253	
	15	6.53	951	124			0.0231	
	16	6.842	539	57	V		0.0131	
	17	6.98	1060	125	V		0.0257	
	18	7.145	2518	348	V		0.0611	
	19	7.492	866	86	V		0.021	
	20	7.631	3920	474	V		0.0952	
	21	8.187	457	58			0.0111	
	22	8.402	349	45	V		0.0085	
	23	8.971	591	70			0.0144	
	24	10.478	140	25			0.0034	
TOTAL			4118173	1044393			100	

Figure 9: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par

Cu- Fe-HDL_C prie à t= 60 min.

Annexe N°X :

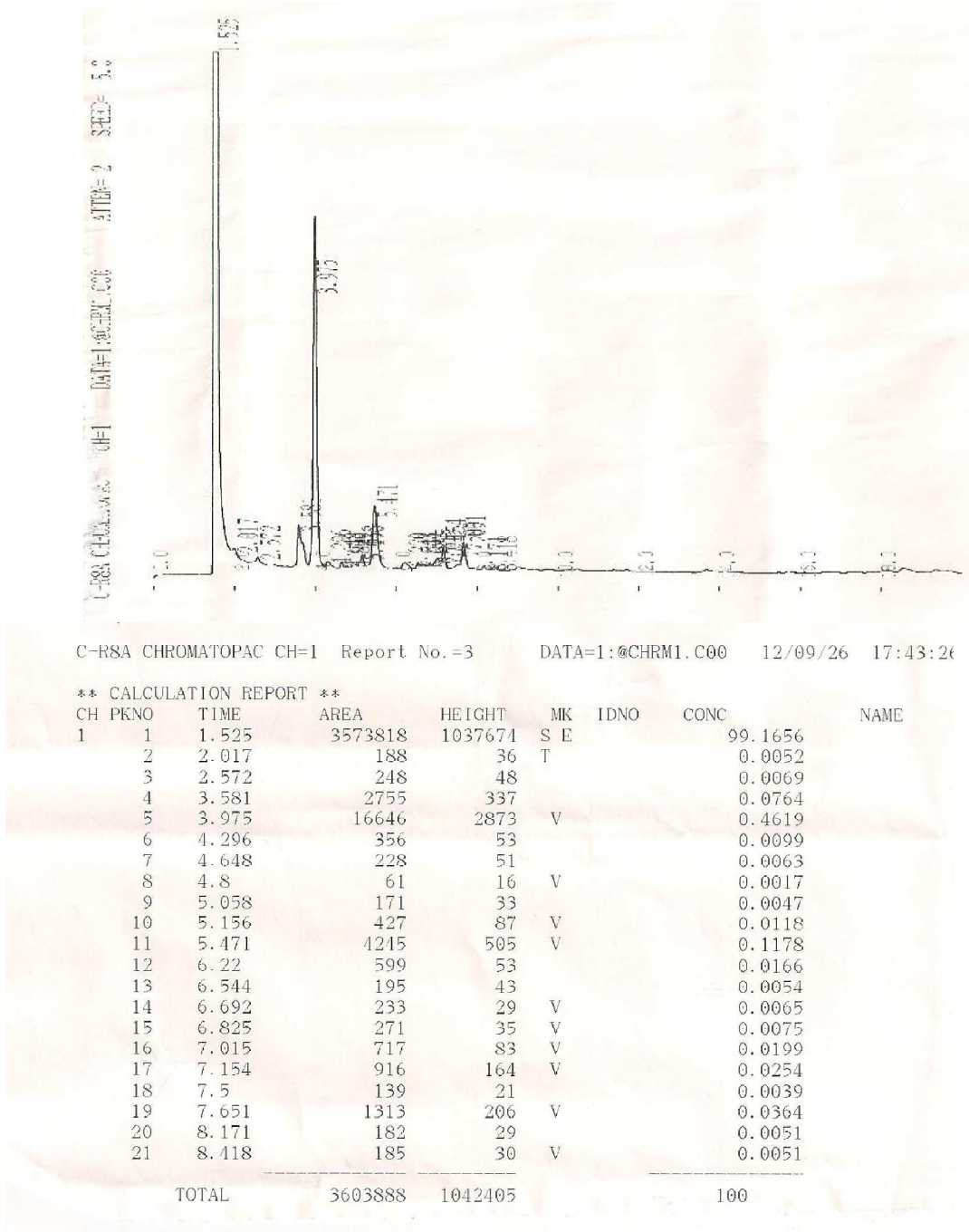
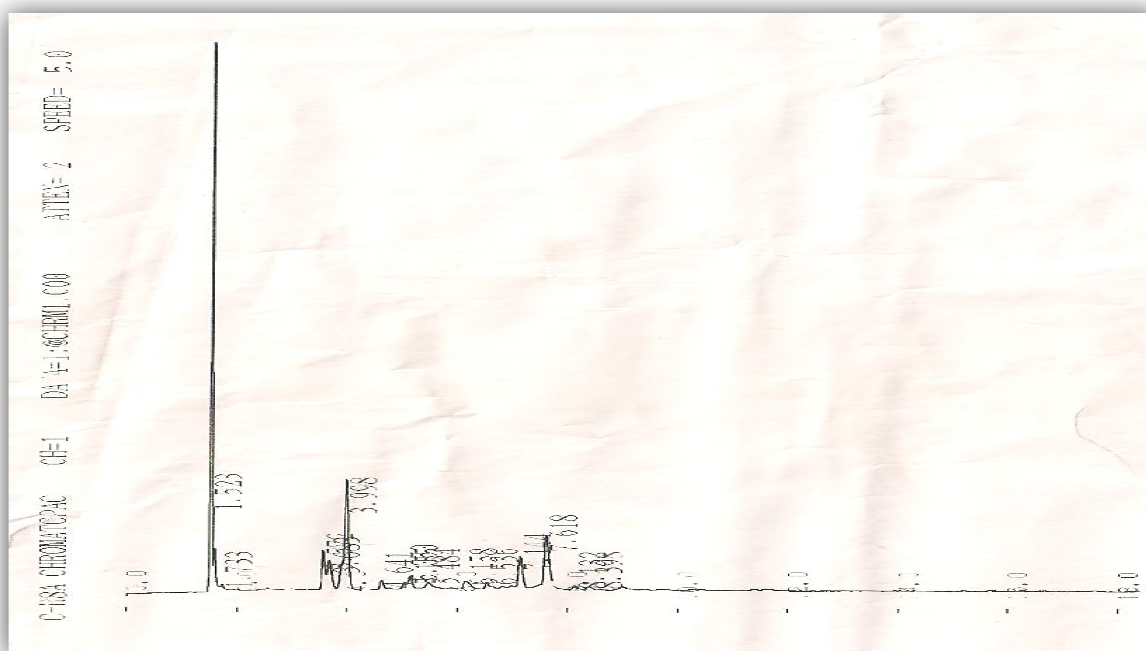


Figure 10 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par

Cu- Fe-HDL_C prie à t= 120 min.

Annexe N° XI



C-R8A CHROMATOPAC CH=1 Report No.=13 DATA=1:@CHRM1.C00 12/09/26 20:38:14

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	ID#	CONC	NAME
1	1	1.523	16009	8210			53.0518	
	2	1.733	165	49	V		0.5471	
	3	3.572	1239	306			4.105	
	4	3.683	1234	225	V		4.0884	
	5	3.998	5513	858	V		18.2691	
	6	4.641	290	72			0.9607	
	7	5.05	255	46			0.8437	
	8	5.155	431	92	V		1.129	
	9	5.484	280	39	V		0.9266	
	10	6.158	508	62			1.6845	
	11	6.536	178	48			0.5882	
	12	7.144	1199	244			3.9727	
	13	7.618	2458	392			8.1463	
	14	8.132	192	33			0.6316	
	15	8.398	227	29	V		0.7523	
TOTAL			30176	10706			100	

Figure 10 :CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par

Cu- Fe-HDL_C prie à t= 180 min.

Annexe N°XII



C ISA CHROMATOPAC CH-1 Report No.=7 DATA=1:@CHRM1.C00 12/09/26 19:03:10

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.516	205663	97375	S		92.4822	
	2	1.724	402	158	T		0.1807	
	3	1.982	58	18	T		0.0259	
	4	2.431	351	96			0.1576	
	5	2.556	299	54	V		0.1343	
	6	3.578	1675	379			0.7532	
	7	3.697	1304	230	V		0.5863	
	8	4.005	4575	641	V		2.0573	
	9	4.654	391	88			0.1757	
	10	5.069	451	86			0.2029	
	11	5.171	467	94	V		0.2102	
	12	6.165	658	77			0.2959	
	13	6.549	152	34			0.0682	
	14	6.817	129	16			0.0581	
	15	6.986	289	39	V		0.1298	
	16	7.169	687	128	V		0.3087	
	17	7.417	560	47	V		0.2517	
	18	7.626	3241	447	V		1.4572	
	19	8.156	254	36			0.1144	
	20	8.405	310	39	V		0.1394	
	21	8.993	468	48			0.2104	

TOTAL 229381 100129 100

Figure 11 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par

Cu- Fe-HDL_C prie à t= 240 min.

Annexe N°XIII

Tableau .1 :les temps de rétentions des produits d'oxydation du limonène.

Produit d'oxydation	Temps de rétention(s)
n-Caprylaldehyde	3,42
acide acétique	4,02
Alpha-Terpinolène	4,97
Alpha-Terpinolène cis-4-décénal	5,02
1,3,8-para-Menthatriène	5,47
1-méthylène-4 isopropylencyclohexane	5,79
Epoxylinolol	6,62
n-décanale	7,54
cis-4-décénal	7,93
cis-oxyde de linalol	8,75
1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)	10,30
1,3,8-para-Menthatriène	10,61
Cyclohexanone	11,41

ANNEXE N°XVI

Bibliographie

- [1] IARC ;*d-Limonene*. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 56, pp. 135-162. International Agency for Research on Cancer, (1993) Lyon.
- [2] Karlberg, A.T.; Lindell, B.Limonene. *Arbete Och Hälsa* (35) ;(1993),207-246
- [3] USEPA Designing Solutions for Screen Printers - An Evaluation of Screen Reclamation Systems. United States Environmental Protection Agency; Prevention, Pesticides, And Toxic Substances (EPA 744-F-96-010), Washington, DC(1996).
- [4] USEPA **EPA Solutions for Lithographic Printers : An Evaluation of Substitute Blanket Washes**. United States Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Design for the Environment Lithography Project (EPA744-F-96-009), Washington, DC (1997).
- [5] Gojo **Gojo Natural Orange Lotion Hand Cleaner with Pumice (Stock No. 0955CN)**. Gojo Industries, Inc., Akron, OH, (1997).
- [6] J.Ryals; Kuo, A. **d-Limonene technical grade**. AllChem Industries, Inc. (<http://www.allchem.com/specs/d/limone.html>), Gainesville, FL, (1997).
- [7] Girard P. Rapport de stage M1, “Synthèse et caractérisation de la takovite et de la reevesite”, Laboratoire de Chimie-Physique pour l’Environnement , (2008).
- [8] Miyata S. “Anion-exchange properties of hydrotalcite like compounds”, *Clays and Clays Minerals*, (1983) , Vol 31, No. 4, 305-311
- [9] F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari , *Catal. Today*, (1991) ,11 - 173.
- [10] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, *J. Phys Chem. Solids*, (1996) ,57- 1043.
- [11] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, (1998), 33 -1835.
- [12] V. Rives and M. A. Ulibarri,*Coord. Chem. Rev.*, (1999),181 - 61.
- [13] C. S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*,Narosa Publishing House, (1996) , New Delhi .
- [14] A. Vaccari, *Catal. Today*,(1998), 41 - 53.
- [15] A. De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1993),311 -173.
- [16] B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am.Chem. Soc.*, (1960),82 - 358.
- [17] A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, (1986), 23 - 819.
- [18] S. Carlino, *Solid State Ionics*, (1997), 98 - 73.

Bibliographie

- [19] T. V. Hughes et C. R. Chambers, U. S. Patent, (1889) 405, 480.
- [20] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Catal., (1984), 85- 631.
- [21] S. Iijima, Nature, (1991) ,354 -56.
- [22] K. P. De Jong, J. W. Geus, Catal. Rev.–Sci. Eng., (2000), 42 -481.
- [23] P. Serp, M. Corrias, P. Kalk, Appl. Catal. A, (2003),253 - 337.
- [24] F. Salman, C. Park, R. T. K. Baker, Catal. Today, (1999) 53 - 385.
- [25] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L. J. Charbonniere, R. Ziessel, M. J. Ledoux, J.Mol. Catal. (2001),170 - 155.
- [26] M. Toebes, J. H. Bitter, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, Catal. Today, (2002),76 - 33.
- [27] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada, Therm. Acta, (1999) ,327 -103.
- [28] T. Mimani, All. And Comp., (2001) , 315 - 123.
- [29] J. Inacio , Taviot-Gueho C., Forano C., Besse J.P., sous presse, (2001) adsorption of MCPA pesticide by MgAl- layered double hydroxydes, Applied Clay Science ,(2001).
- [30] B . Ibtissem, THESE Synthèse electrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires application aux biocapteurs, (2009), Présentée à L'UNIVERSITE D'EVRY VAL D'ESSONNE, U.F.R .
- [31] N. Tanchoux et al ; Contrôle des propriétés de catalyseurs Pd supportés obtenus à partir de précurseurs HDL pour l'hydrogénation sélective et la synthèse one-pot ; **MATERIAUX** , (2006), Dijon, France
- [32] K. DEBBAH; Thèse la réaction de conversion du gaz à l'eau sur des matériaux poreux,(2011) ,U.S.T.H.B .
- [33] R. Sheldon, J Kochi, « Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds », Académie Press, (1981), New York .
- [34] A. Zhiri, *Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies*. Édition Inspir Developpement ,(2009) , Luxembourg.
- [35] Histoire des huiles essentielles: <http://agoranet21.tripod.com/histoire.html>.
- [36] R. Vora, F.Grandall, R.Cook, « preparation and chemical composition of orange oil concentrates», Journal of food, volume 48, (1983).
- [36] Vollhardt K.P.C., Schore N.E. ; Traité de chimie organique, (2004), 4^e ed, DeBoeck

Bibliographie

- [37] MILLS ;PL et RV chaudhari ; multi phase catalytic ;engineering and design for pharmaceuticals and fine chemicals catalysis today. (1997) 367-404.
- [38] A Sylvain, « COURS DE CATALYSE HOMOGENE », LCMBA UMR 6001 CNRS, Bat. Recherche Chimie, (2008) .
- [39] I. Wach E. Dernières avancées conceptuelles dans la catalyse la science des matériaux mixtes oxyde métallique catalytique, Université Lehigh, Bethlehem, USA, 2005
- [40] M. Vob, D. Borgmann et G. Wedler, *J. Catal.* 212 (2002)10.
- [41] J. Bessière, « FORMATION DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS NATURELS: FILLIATIONS STRUCTURALES », Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive (CEFE) ,(2008), Montpellier.
- [42] G .Wagner, « cavone. Chemische Berichte », *J. Org. Chim*, (1894),27-2270.
- [43] M.A. Aramendria ; j .Golio. *Applied Catalysis A: General*,(2001) ,257–265
- [44] N.K. Kala Raj , V.G. Puranik , C. Gopinathan , A.V. Ramaswamy, « Selective oxidation of limonene over sodium salt of cobalt containing sandwich-type polyoxotungstate» ; *Applied Catalysis A: General* 256 ,(2003) ,265–273.
- [45] D Alexander, Silva, wacker PdCl₂-Cl₂, « catalytic oxidation process oxidation of limonene », *Days of catalysis communication* 3, (2002)435-440.
- [46] Márcio J. da Silva, Patricia Robles-Dutenhefner, Luciano Menini, Elena V. Gusevskay. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* ,(2003) ,71–77
- [47] José Ailton Gonçalves, Elena V. Gusevskaya; « Palladium catalyzed oxidation of monoterpenes: multistep electron transfer catalytic systems Pd(OAc)₂/ benzoquinone / M(OAc)₂ (M = Cu,Co or Mn) for the allylic oxidation of limonene with dioxygen»; *Applied Catalysis A: General*, (2004), 93–98.
- [48] article; **2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering**
4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering
- [49] M Cagrollo, « silylation effect on the activity and selectivity the limonene oxidation with H₂O₂ », *days of Catalysis Today* , (2005), 397-403.
- [50] P. Oliveira , M.L. Rojas-Cervantes , A.M. Ramos , I.M. Fonseca ,A.M. Botelho do Rego , J. Vital , « Limonene oxidation over V₂O₅/TiO₂ catalysts»; *Catalysis Today* 118 , (2006),307–314.
- [51] A.V.M. Nunes, M.N. da Ponte / *J. of Supercritical Fluids* 66 . (2012),23– 28.
- [52] C.M Byrne , Allen S.D., Lobkovsky E.B., Coates G.W. ;*J. Am. Chem. Soc.* ,(2004) ,126, 11404

Bibliographie

[53] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 ;(1983), 31- 305.

[54] J. M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, *J. Mater. Chem.* ,(1998), 2507.

[55] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao, J. Li., *Solid State Sci.* , (2009), 376–381.

[56] M. Criello, C. Perez, J. Fernandez, G. Eimer, E. R. Castellon, *Appl. Catal. A: General* 317 ,(2007), 11-19.

[57] R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectr.* 72 ,(2009) ,984-988.