

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Protected by PDF Anti-Copy Free
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Technologies des matériaux

Intitulé du mémoire

**OXYDATION CATALYTIQUE DU LIMONÈNE PAR
DES CATALYSEURS À BASE DES HYDROXYDES
DOUBLES LAMELLAIRES Mg-Fe-HDL ET Mg-Al-HDL**

Présenté par :

M^{lle} Messad Rania

M^{lle} Nemdil Imène

Encadré par :

M^{me} Z. CHEMAT-DJENNI

Année universitaire 2016/2017

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)





Protected by PDF Ant Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



*Avec un énorme respect et une profonde gratitude
Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers,*

*A MA **CHÈRE MÈRE** et MON **CHER PÈRE***

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien, les conseils qui ont toujours guidé mes pas vers la réussite, l'encouragement contenu, et l'amour que vous me portez depuis mon enfance

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie

A MES chères adorables SŒURS

Bahia,

Amira

Samira

*A ma chère cousine Rania,
A mon amie et binôme Rania et A Ahmed
À tous les membres de ma famille*

A TOUS MES PROFESSEURS

Veillez accepter mes remerciements les plus sincères



Nemdil Imène

Dédicaces
Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Je dédie ce modeste travail



*A mes chers parents pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
leur soutien et leurs prières tout au long de mes études*

*A mon fiancée sans son aide, ses conseils et ses encouragements ce travail
n'aurait vu le jour, que dieu réunisse nos chemins pour un long commun
serein*

*A mes chères sœurs Jasmine, Nassiba, Nesrine et mon chère frère Wassim
pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours
universitaire,*

A mes amis et spécialement : Meriem, Ahlem, Zineb, Bouchra, Imène,

A tout la promotion 2017

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

A tous ceux qui connu Messad Rania

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de
votre soutien infaillible,*

Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Le travail qui fait l'objet du présent mémoire à été réalisé au laboratoire 166 de département de génie des procédés, la faculté de technologie à l'université « BLIDA.1.»

Nos plus vifs et sincères remerciements s'adressent à notre encadreur Madame : Z.CHEMAT-DJENNI pour avoir accepté la responsabilité d'encadrer dans la réalisation ce travail de thèse et de proposer ce sujet d'une valeur scientifique, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui nous ont permis de mener à bien cette thèse.

Nous tenons à témoigner nos profonde gratitude et Nos sincères remerciements à Madame F.ZERMANE qui nous a énormément aidé dans cette étape très importante et pour les encouragements et la confiance qu'il nous a témoignés tout au long de cette recherche.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, Un très grand merci à Nos parents pour leurs innombrables sacrifices, et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail en plus particulier à : M^r BOURASS, M^r RACHID, M^r AISSADI,

M^r MOURAD, ET M^{me} NAFISSA.



Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

الهدف من عملنا هو إعداد وتوصيف منتجات هيدروكسيد مزدوجة الطبقات: Mg-Fe-HDL, Mg-Al-HDL المكلسة من أجل اختبار عمل الأكسدة الحفاز للليومنين، وهو تربيين هيدروكربون يستخلص من نفايات قشور البرتقال مع عطر فا



تم تحضير المحفزات بطريقة الترسيب وتم توصيفهم بواسطة خاصية تحليل حيود الأشعة السينية الهيكلية (XRD) مما يؤكد الحصول على بنية الهيدروتالسيت بوجود القمم المميزة. وقد اكد لنا التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء جفاف ونزع الكربوكسيل ونزع الهيدروجان للمحفزات المكلسة.

الأكسدة التحفيزية لليومنين من قبل مختلف المحفزات يعطي معدلات التحويل 69،86٪، 66،22٪، على التوالي للحفازات Mg-Fe-HDL و Mg-Al-HDL المكلسة. مما سمح بانتاج الأوكتانول، لينالول، منثا-2،8-دينول، ألفا تيربينول، ألفا بينين، الكارفيول، أكسيد الليومنين، 1،2-سيكلوهيكسانيديول بوجود Mg-Fe-HDL والأوكتانول، لينالول، سيس أكسيد الليومنين، ألفا تربيين بوجود Mg-Al-HDL .

كلمات البحث : الليومنين , الاكسدة الحفاز , هيدروكسيد مزدوجة الطبقات .

RESUME

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

L'objectif de notre travail est de préparer et caractériser des catalyseurs de type hydroxyde double lamellaire : Mg-Fe-HDL, Mg-Al-HDL (calciné) afin de les tester dans une réaction d'oxydation catalytique du limonène, qui est un hydrocarbure terpénique issu des déchets d'écorces d'oranges avec un produit cible : alcool terpénique éphémère et agréable parfum fruité.

Les catalyseurs sont préparés par la méthode de co-précipitation, sont caractérisés par l'analyse structurale diffraction des rayons X, qui confirme l'obtention de la structure hydroxalcite par la présence des pics caractéristiques. La spectroscopie infra-rouge nous a permis de confirmer la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation de nos catalyseurs calcinés.

L'oxydation catalytique du limonène par différents catalyseurs HDL donne des taux de conversion égale à 86,69 %, 22,66%, respectivement pour les catalyseurs Mg-Fe- HDL, Mg-Al-HDL calciné. Cela a permis de synthétiser l'octanol, linalol, mentha-2,8-dienol, alpha terpinol, alpha-Pinène, carvéol, l'oxyde de limonène, 1,2-Cyclohexanediol pour le Mg-Fe-HDL et l'octanol, linalol, cis-oxyde de limonène, alpha-terpinene pour le Mg-Al-HDL.

Mots clés : limonène, oxydation catalytique, hydroxyde double lamellaire.

ABSTRACT

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

The objective of our work is to prepare and characterize double lamellar hydroxide catalysts: Mg-Fe-HDL, Mg-Al-HDL (calcined) in order to test them in a catalytic oxidation reaction of limonene, which is a terpenoid hydrocarbon produced from the waste of orange peels with a pleasant fruity fragrance.

The catalysts are prepared by the co-precipitation method and are characterized by the X-ray diffraction structural analysis, which confirms the obtaining of the hydrotalcite structure by the presence of the characteristic peaks. Infra-red spectroscopy allowed us to confirm the dehydroxylation, dehydration and decarboxylation of our calcined catalysts.

Catalytic oxidation of limonene by different HDL catalysts gives conversion rates equal to 86.69%, 22.66%, respectively for Mg-Fe-HDL, Mg-Al-HDL calcined catalysts. This made it possible to synthesize octanol, linalool, mentha-2,8-dienol, alpha terpinol, alpha-Pinene, carveol, limonene oxide, 1,2-cyclohexanediol for Mg-Fe-HDL and octanol, linalol, cis-oxide of limonene, alpha-terpinene for Mg-Al-HDL.

Key words: limonene, catalytic oxidation, double lamellar hydroxide.

Protected by PDF Anti-Copy Free
TABLE DES MATIÈRES
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: Revue bibliographique.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Oxydation catalytique du limonène.....	3
I.2.1. Etat de l'art de l'étude de la réaction d'oxydation du limonène.....	4
I.2.2. Généralité sur les huiles essentielles.....	14
I.2.3. Huile essentielle d'écorces d'orange.....	15
I.2.4. Limonène.....	15
I.2.4.1. Caractéristiques du limonène.....	16
I.2.4.2. Quelques usages du limonène.....	17
I.3. Hydroxydes doubles lamellaires.....	20
I.3.1. Historique de la découverte des HDL.....	20
I.3.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires.....	20
I.3.2.1. Composition de feuillet.....	22
I.3.2.2. Espace interfeuillet.....	22
I.3.2.3. Taux du métal trivalent.....	23
I.3.3. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	24
I.3.3.1. Méthode par co-précipitation.....	25
I.3.3.2. Méthode par Echange anionique.....	25
I.3.3.3. Méthode par de reconstruction.....	25
I.3.4. Application des hydroxydes doubles lamellaires.....	26
I.3.4.1. HDL et la catalyse hétérogène.....	26
I.3.4.2. Applications des HDL en environnement et en agriculture.....	27
I.3.4.3. Applications pharmaceutiques.....	28
I.3.4.3. Applications diverses	28

I.3.5. Techniques de caractérisations des HDL.....	28
I.3.5.1. Diffraction des rayons X.....	28
I.3.5.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)	29
I.3.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	29
I.3.5.4. Surface spécifique BET (Brunauer, Emmet et Teller)	29
I.3.6.5. Technique d'analyse thermique différentielle (A.T.D)	30
I.3.6.6. Technique d'analyse thermogravimétrique (A.T.G)	30
CHAPITRE II: Matériels et Méthodes.....	32
II.1. Protocole de synthèse et caractérisation des matériaux.....	32
II.1.1. Protocole de synthèse.....	32
II.1.2. techniques de caractérisation des matériaux	35
II.1.2.1. Caractérisation des HDL par diffraction des rayons X « DRX ».....	35
II.1.2.2. Caractérisation des HDL par spectroscopie infrarouge « IR ».....	36
II.2. Test catalytique.....	36
II.2.1. Oxydation du limonène	36
II.2.2. Analyse chromatographie en phase Gaz (CPG)	37
II.2.2.1. Conditions opératoires.....	37
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION.....	39
III.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	39
III.1.1. Diffraction des rayons X.....	39
III.1.1.1. Echantillons non calcinés	39
III.1.1.2. Echantillons calcinés	40
III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	41
III.1.2.1. Échantillons non calcinés.....	41
III.1.2.2. Échantillons calcinés.....	42
III.2. Test catalytique.....	43
III.2.1. Taux de conversion du limonène.....	43
III.2.2. Etude de la réaction d'oxydation du limonène avec les catalyseurs Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL.....	44

III.2.3. Changement des paramètres.....	47
III.2.3.1. Effet de la température.....	47
III.2.4. Identification par GC/MS des produits de la réaction d'oxydation catalytique du limonène.....	48
CONCLUSION.....	53
REFERENCES	
ANENXES	

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



LISTE DES FIGURES

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Figure I.1 : mécanisme d'oxydation catalytique.....	4
Figure I.2: Première réaction d'oxydation du limonène en présence du Chlorure de Nitrosyle.....	4
Figure I.3 : Oxydation de limonène par HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-Des.....	5
Figure I.4 : Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs PdCl ₂ , Pd/C, CuCl ₂ , LiCl.....	6
Figure I.5 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le PdCl ₂ -CuCl ₂	6
Figure I.6 : Oxydation du limonène avec palladium supporté.....	7
Figure I.7 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le cobalt acétyla cétonate supporté sur charbon actif.....	7
Figure I.8: Produits d'oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41.....	8
Figure I.9 : Produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15.....	9
Figure I.10: Oxydation du limonène par le catalyseur V ₂ O ₅ /TiO ₂	10
Figure I.11: Oxydation du limonène à l'aide de CO ₂ à haute pression en tant que milieu réactionnel	10
Figure I.12 : Coupe d'une orange.....	15
Figure I.13 : Gouttes d'huile essentielle perlant de la peau par simple pression.....	15
Figure I.14 : le limonène est le 1-méthyl-4-(prop-1-èn-2-yl) cyclohex-1-ène.....	16
Figure I.15: Les deux formes énantiomères du limonène : R- (+)-limonène et S-(-)-limonène.....	16
Figure I.16 : Structure de la brucite Mg(OH) ₂	21
Figure I.17 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire.....	23

Protected by PDF Anti-Copy Free

[Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark](#)

Figure I.18 : Méthodes de synthèse des HDL.....	24
Figure I.19 : Principales Précautions.....	26
Figure II.1 : Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des HDL par la méthode de co-précipitation.....	34
Figure III.1 : Spectre DRX des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL non calciné...40	
Figure III.2 : Spectre DRX des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL calciné.....41	
Figure III.3 : Spectres IR des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL non calciné.....42	
Figure III.4 : Spectres IR des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL calciné.....43	
Figure III.5 : Chromatographie en phase gazeuse du limonène pur.....44	
Figure III.6 : Chromatographie en phase gazeuse des produits de la réaction d'oxydation du limonène par Mg-Fe-HDL calciné.....44	
Figure III.7 : Chromatographie en phase gazeuse des produits de la réaction d'oxydation du limonène par Mg-Al-HDL calciné..... 45	
Figure III.8 : Histogramme de taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé.....46	
Figure III.9 : Produits d'oxydations du limonène.....49	

Protected by PDF Anti-Copy Free
LISTE DES TABLEAUX
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Tableau I.1 : Produits de la réaction d'oxydation du limonène avec HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-Des.....	5
Tableau I.2 : Différentes réactions d'oxydation du limonène.....	12
Tableau I.3: Caractéristique physico-chimique de limonène	17
Tableau III.1 : Effet de la température sur la réaction d'oxydation du limonène.....	47
Tableau III.3 : Produits d'oxydations obtenu par Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL en fonction des temps de rétention.....	49

Protected by PDF Anti-Copy Free
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



HDL : Hydroxyde double lamellai

H.E : Huile essentielle.

DRX : Diffraction des rayons X.

IRFT : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

Tr : Temps de rétention.

% : Pourcentage.

°C : Degrés Celsius.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

CNTP : Conditions normales de température et de pression.



Introduction

Générale



INTRODUCTION GENERALE
Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, sélectivité, facilité de mise en œuvre et coût faible [1].

Les catalyseurs bimétalliques trouvent une vaste application dans le domaine de la chimie fine, en offrant une meilleure activité catalytique, une bonne sélectivité et durée de vie. Parmi ces catalyseurs, on trouve les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), appelés aussi argiles anioniques [2].

L'oxydation catalytique représente un processus fondamental pour la production des hydrocarbures fonctionnalisés et des produits chimiques finaux. Malheureusement de nombreuses oxydations catalytiques présentent plusieurs inconvénients tels que la faible sélectivité et la faible stabilité des catalyseurs. Pour ces raisons, il existe une forte demande dans le but de développer des catalyseurs hétérogènes et / ou des supports de catalyseurs peu coûteux et non toxiques conduisant à une oxydation sélective des réactifs permet ces catalyseurs les hydroxydes doubles lamellaires [3].

Les industriels spécialisés dans les arômes ne pouvaient laisser perdre les tonnes de limonène obtenues comme sous-produit lors du pressage d'oranges. Depuis quelques dizaines d'années, il a pu être trouvé de nombreuses utilisations du limonène du domaine médical à la fabrication de plastiques. Dans le même objectif, nous avons choisi le limonène comme modèle de réactif vert pour la réaction d'oxydation par les HDL [4].

Ce mémoire consiste à préparer et caractériser des catalyseurs de types hydroxydes doubles lamellaires (Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL) par la méthode de co-précipitation, ces derniers sont testés dans une réaction d'oxydation catalytique du limonène qui est un bon modèle.

Ce mémoire comporte trois parties :


Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)


La première partie de ce travail est consacré à l'étude bibliographique de l'oxydation catalytique du limonène et des hydroxydésaturés lamellaires.

La deuxième partie expérimentale est divisée en deux volets ; la Synthèse et caractérisations des catalyseurs (Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL) par la méthode de co-précipitation et l'oxydation catalytique du limonène.

La troisième partie comporte les discussions des principaux résultats obtenus et les perspectives de développement de ce travail, et enfin nous terminons par une conclusion générale.



Chapitre I
Revue bibliographique



CHAPITRE I
Protected by PDF Anti-Copy Free
REVEUE BIBLIOGRAPHIQUE
(Upgrade to PDF Version to Remove the Watermark)



I.1. Introduction

Ce chapitre est basé sur l'étude de l'extraction d'un monoterpène cyclique « limonène » à partir de l'huile essentielle d'écorces d'orange et réalisation de son oxydation catalytique par les catalyseurs : Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL, cela a permis de synthétiser des dérivés oxygénés du limonène qui peuvent représenter des applications industrielles tels qu'additifs alimentaires, produits pharmaceutiques, parfums et produits cosmétiques.

I.2. Oxydation catalytique du limonène

L'oxydation catalytique est donc l'utilisation de catalyseur comme agent de transfert des électrons entre le substrat organique et l'oxydant terminal, qui sera le plus souvent O₂ (Oxygène moléculaire), H₂O₂ (Eau oxygénée) ou NaOCl (Hypochlorite de Sodium). La présence du catalyseur va permettre d'activer ces oxydants terminaux (Figure I.1) et d'obtenir une bonne sélectivité dans les produits d'oxydation [5].

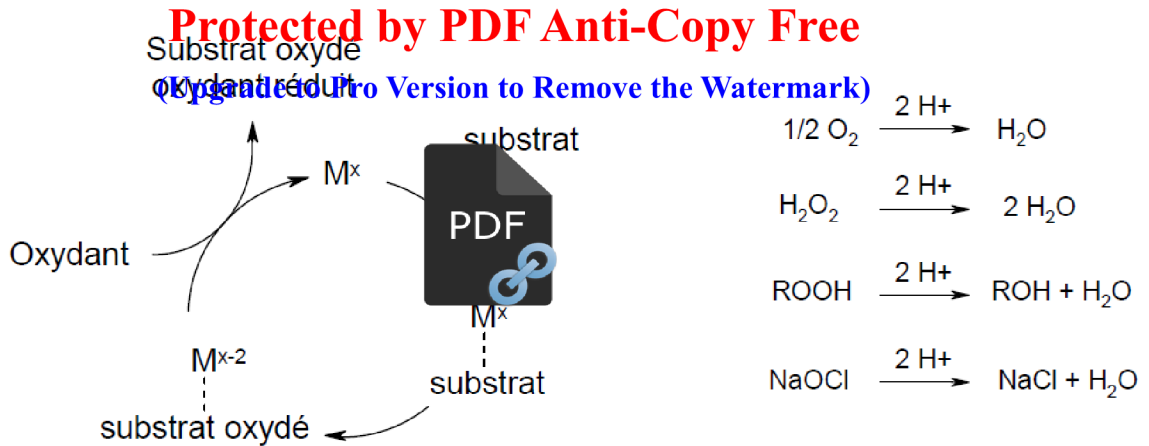
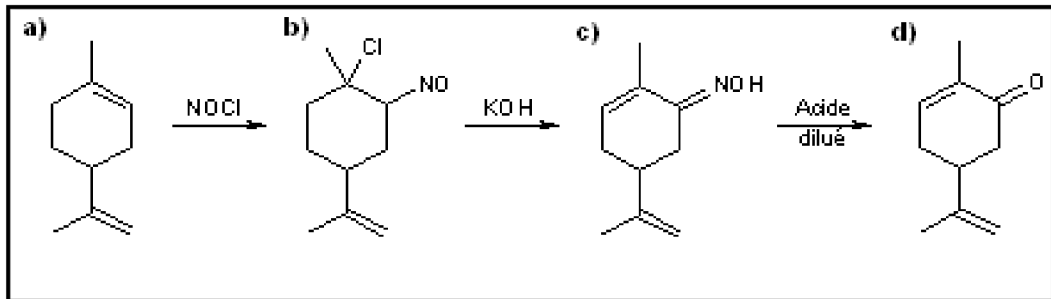


Figure I.1 : mécanisme d'oxydation catalytique [5].

I.2.1. Etat de l'art de l'étude de la réaction d'oxydation du limonène

En 1951 C. Bodenca [6] a réalisé le premier test d'oxydation du limonène avec un rendement de 35%, utilisant le chlorure de nitrosyle comme catalyseur et une base montré sur la figure I.2.



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

Figure I.2: Première réaction d'oxydation du limonène en présence du Chlorure de Nitrosyle [6].

En 2000, M. Aramendia et al [7] ont réalisé l'oxydation catalytique du limonène par HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-Des, montré sur la figure I.3. Et les résultats de conversion et de sélectivité sont représentés sur le tableau I.1

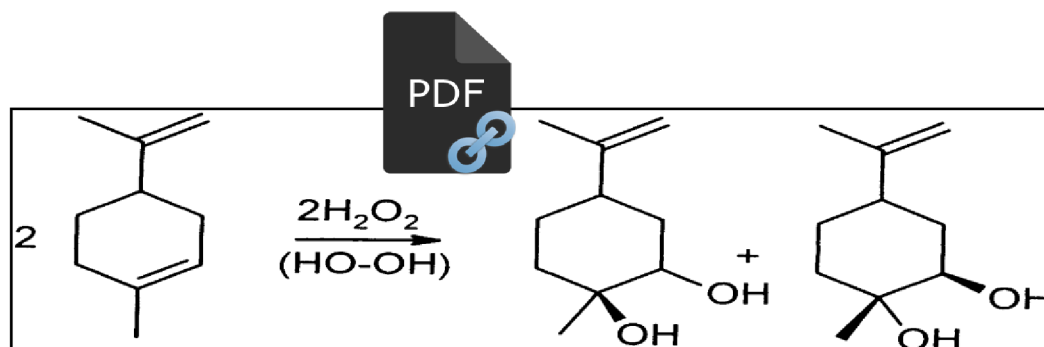


Figure I.3 : Oxydation du limonène par HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-Des [7].

Tableau I.1 : Produits de la réaction d'oxydation du limonène avec HDL-Mg/Al-500 et HDL-Mg/Al-Des.

Catalyseurs	Conversions (%)	Sélectivités (%)		
		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

En 2002, D. Alexandre et al [8] ont réalisé l'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs : PdCl₂, Pd/CA, CuCl₂, LiCl, avec le CuCl₂, LiCl avec des Co-catalyseurs pour les deux systèmes (figure I.4) :

- Hétérogène avec Pd supporté sur du charbon actif.
- Homogène utilisant PdCl₂.

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

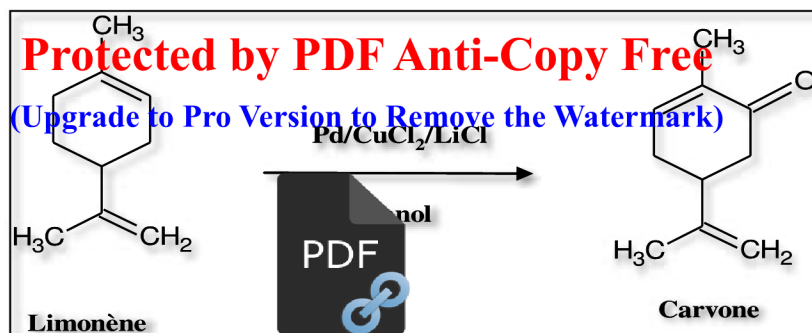


Figure I.4 : Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs PdCl_2 , Pd/C , CuCl_2 , LiCl [8].

En 2003, J. Bussi et A. López [9] ont réalisé l'oxydation du limonène par le $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$, différents dérivés contenant l'oxygène ont été formés à partir du limonène : le taux de conversion finale du limonène est plus de 70%, les sélectivités sont de 9% en 1,2-époxy limonène et 11 % en 8,9-époxy limonène, 12% en carveol et carvone, selon le mécanisme de réaction en chaîne montré sur la figure I.5.

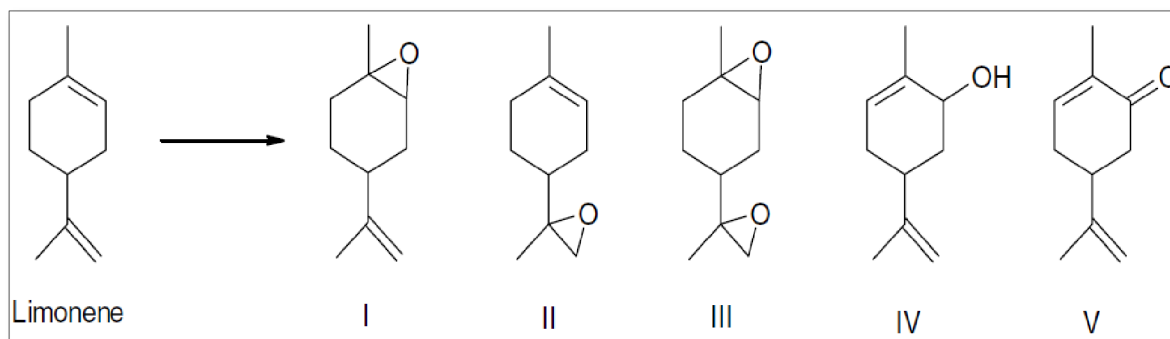


Figure I.5 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ [9].

En 2004, A.López et al [10] avaient trouvé une meilleure performance, par le palladium supporté sur du cuivre-magnésium-aluminium HDL.

Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

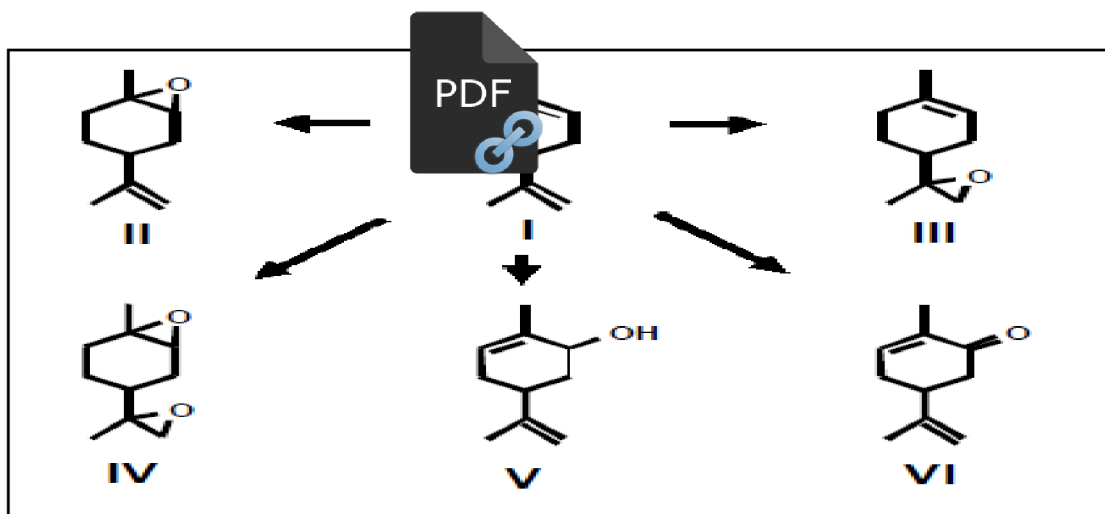


Figure I.6 : Oxydation du limonène avec palladium supporté.

I:limonène, II: 1,2-epoxilimonène, III : 8,9-epoxilimonene, IV:1,2,8,9-diepoxy limonene, V: carvéol, VI: carvone [6].

En 2005, P. Oliveira, A.M. Ramos [11] avaient étudié l'oxydation du limonène en présence du cobalt acétylacétonate supporté sur charbon actif comme catalyseur (figure II.12), avec une conversion final maximal de 95 % et des sélectivités de carvone 11,3 % et de carvéole 7,8 %.

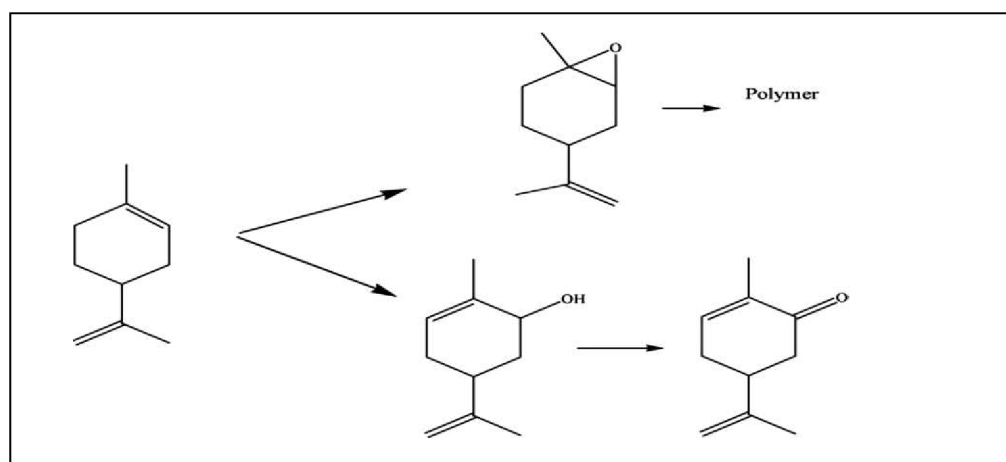


Figure I.7 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le cobalt acétyla cétonate supporté sur charbon actif [11] .

Dans la même année en 2005, V.Cagrollo et al [12] 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 sont illustrés sur la figure I.8.

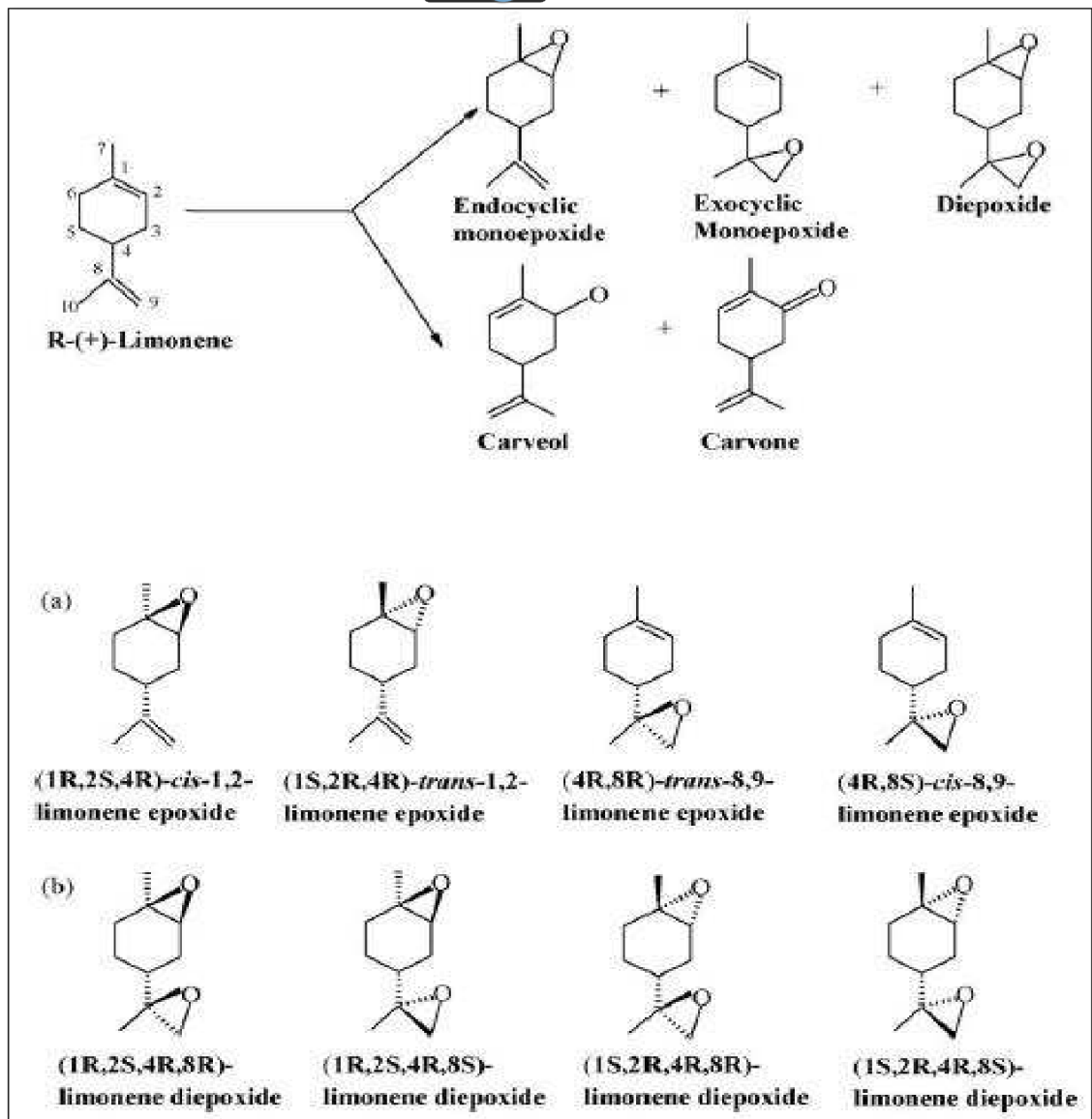


Figure I.8: Produits d'oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41 [12].

En 2006, S. Lakshi et D. Srinivas [13] avaient réalisé la réaction d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15 comme catalyseur, le limonène a été converti totalement en 1,2-Epoxyde de limonène utilisant le catalyseur SBA-15-Mn, avec une sélectivité de 100%. Par ailleurs, le catalyseur SBA-15-pr-SO₃-Mn avait donné des sélectivités de 82% en 1,2-Epoxyde de limonène, 8% en 8,9-Epoxyde de limonène, 2,6% en 1,2-diepoxyde et 8,9-diepoxyde, 3,7% en Carveol et 3,7% en Carvone. Cette réaction a une conversion finale de 69,2%. La figure I.9 montre les produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15.

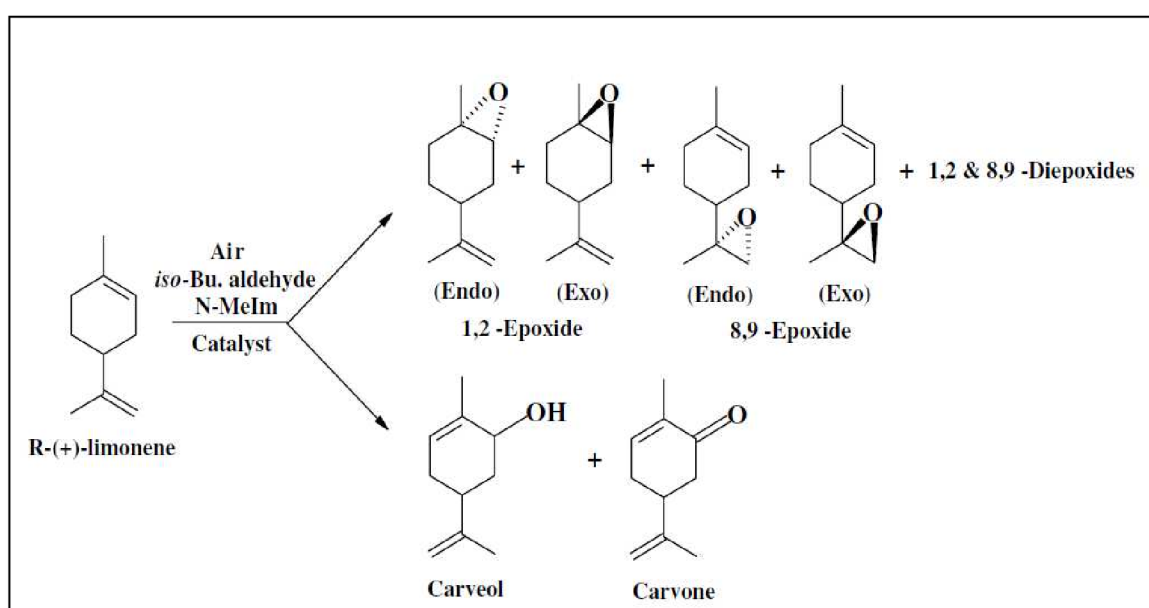


Figure I.9 : Produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15 [13].

Dans la même année 2006 P. Oliveira et al [14] 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 figure I.10.

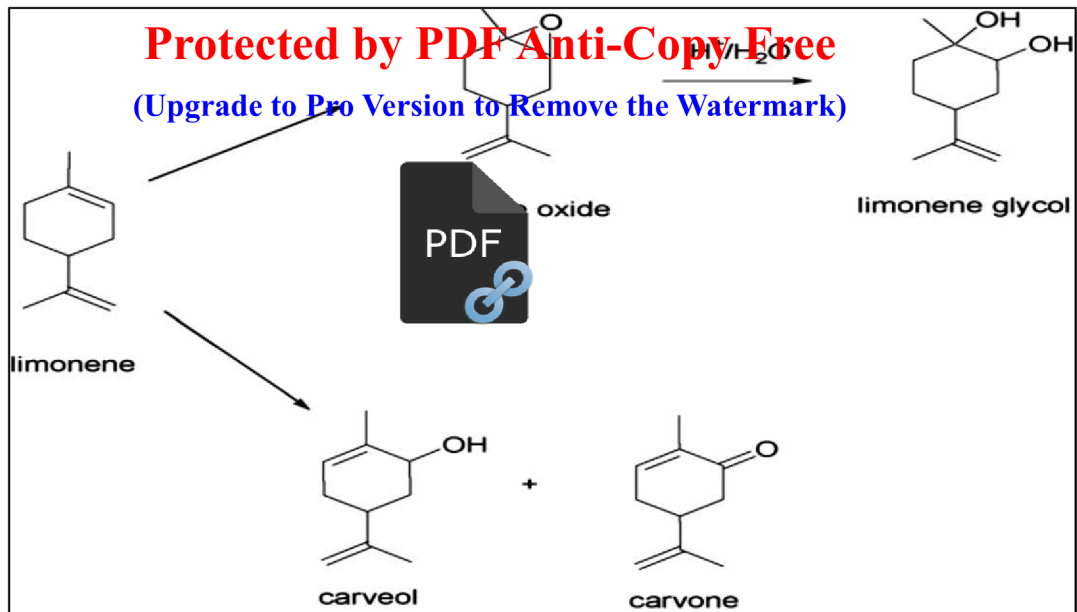


Figure I.10 : Oxydation du limonène par le catalyseur V_2O_5/TiO_2 [14].

En 2011, M. Nunes da Ponte et al [15] 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 I.11.

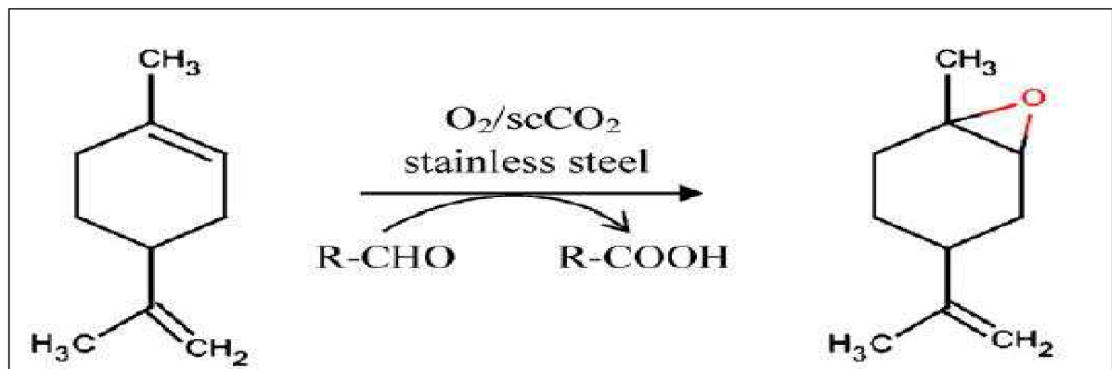


Figure I.11 : Oxydation du limonène à l'aide de CO_2 à haute pression en tant que milieu réactionnel [15].

En 2011, dans le cadre du projet de fin d'étude d'ingénieur, R. Boukhari [16] a réalisé l'oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs à base de fer (Fe-FSM 16, Fe-SBA 15, Fe-HDL), le taux de conversion de cette réaction est respectivement 99,76%, 99,87%, 99,80%.



La même année 2011, dans le mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master, W. Arab [17] a réalisé l'oxydation sélective du limonène par le catalyseur CoO supporté sur charbon actif avec un taux de conversion qui varie entre 5% à 33% pour les différentes proportions d'imprégnation et température de calcination et une sélectivité de 48% en carvone.

En 2012, A. Pena et S. Veiga [18] ont réalisé l'oxydation du limonène avec l'oxygène moléculaire comme oxydant unique dans les conditions insolubles. L'oxydation a eu lieu sous la pression atmosphérique et les températures entre 70 et 90°C en présence de trois hydrotalcite différents le nickel-aluminium. La conversion finale du limonène à 80°C et 6 h de réaction est comprise entre 40 et 50 %. Plusieurs dérivés oxygénés du limonène tels que l'endo- et l'exo-époxydes, le carvéol et la carvone représentent 45-60 % de la quantité entière de produits.

La même année 2012, dans le mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master, S. Douiou [19] a réalisé l'oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs Cr-Co-HDL et Cr-Ni-HDL non calciné, Cr-Ni-HDL et Cr-Co-HDL calciné avec des taux de conversion sont respectivement de 99,40 % 93,42%, 90,70% et 99,75 %.

Les études récentes d'A. Wróblewska en 2014 [20] montrent que le catalyseur de type Ti-SBA-15 donne un taux de conversion plus important que le catalyseur TS-1 mais avec des sélectivités en 1,2-epoxylimonène moins élevées.


En 2015, A. Wróblewska et al [21], montrent que dans le process d'oxydation du limonène pas seulement le 1,2-époxy limonène est formé mais plusieurs produits à grande valeurs ont été formés. Donc ils ont remarqué que les catalyseurs hydrophobes (non soluble dans l'eau) de type TS-2, Ti-MCM, Ti-MWW, la sélectivité de 1,2-époxy limonène est faible par rapport au catalyseur hydrophile de type Ti-beta.



La même année 2015, dans le mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master H.Loumi [22] a réalisé l'oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs à base des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Fe-HDL avec un taux de conversion de 34,84% et Fe-Al-HDL présente un taux de conversion de 17,74 %.

Le tableau I.2 : résume les différents travaux récents de la réaction d'oxydation catalytique du limonène sur différents catalyseurs.

Tableau I.2 : Différentes réactions d'oxydation du limonène.

Catalyseurs	Taux de conversions (%)	Sélectivités (%)	Références
HDL-Mg/Al-500	92.1	1,2-Epoxides= 55.8 1,2-Glycols= 33.8 Autres= 10.4	M. Aramendia et al (2000) [7]
HDL-Mg/Al-Des	72.0	1,2-Epoxides= 61.1 1,2-Glycols= 27.8 Autres= 11.1	
PdCl ₂ CuCl ₂ LiCl ₂	-	Carvone = 50	D. Alexandre et al (2002) [8]
Pd-CuCl ₂	70	1,2-époxy limonène = 9 8,9-époxy limonène=11 Carvone = 12 Carveol = 12	J. Bussi et A. López(2003) [9]

Pd/HDL (poudre)	47	Epoxylimonène= 40 Carveol = 14 Carvone = 15	A. López et al (2004)
Pd -Cu/C (Poudre)		Epoxylimonène=33,4 Carveol = 15,9 Carvone = 14	[10]
Cobalt acétylacétonate supporté sur charbon actif	95	Carvone = 11,3 Carvéole = 7,8	P. Oliveria et A.M Ramos (2005)
Ti-MCM41	78	Carvone = 12 Carveol = 11	M. V. Cagrollo et al (2005)
Fe-HDL	99,80	Alpha-Terpinolène = 57,90 Cis-oxyde de linalol = 1,70 1, 3,8-para-Menthatriène =14,59	P.F.E d'ingénieur de R. Boukhari (2011)
CoO supporté sur charbon actif	Entre 5 à 33	Carvone =entre 48 à 73	Mémoire de master de W .Arab (2011)
Cr-Co-HDL	99,75	cis-oxyde de linalol	Mémoire de master de S. Douiou (2012)
Cr-Ni-HDL	90,70	Epoxylylinalol,cis-4-décémal	[19]
TS-1	2	1,2-epoxylimonène = 93 Diol de 1,2 epoxylimonène = 7	W. Agnieszka (2014)
Ti -SBA-15	6	1,2-epoxylimonène = 11 Diol de 1,2 epoxylimonène = 12 Carvone = 13 Perillyl alcool = 64	[21]

TS-2 Catalyseur au silicate de titane	<p style="text-align: center;">70</p> 	Diol de 1,2-époxy limonène=6 Carvéole=12 Carvone=7 perillyl alcool=26	W. Agnieszka et al (2015) [22]
Ti-Beta Catalyseur au silicate de titane		Diol de 1,2-époxy limonène=1 Carvéole=6 Carvone=5 perillyl alcool=6	

Le limonène pris comme modèle de la réaction d'oxydation est le constituant majoritaire de toutes les huiles issues des peaux d'agrumes. Il est responsable de leur odeur caractéristique (arôme de base), l'odeur finale dépendant ensuite des autres composés minoritaires qui l'accompagnent.

I.2.2. Généralité sur les huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des liquides concentrés en composés aromatiques (odorants) et volatils provenant de plantes ou de fruits. Leur utilisation est connue depuis l'antiquité: textes akkadiens datant de plus de quatre mille ans nous apprennent qu'à Babylone, on brûlait du cyprès pour enrayer les épidémies. De nos jours, ces huiles sont amplement utilisées en pharmacologie pour leurs propriétés curatives ainsi qu'en cosmétique, en parfumerie et dans l'alimentaire pour leurs propriétés odorantes. La quantité d'huile essentielle contenue dans les plantes est toujours faible, voire infime. Il faut parfois plusieurs tonnes de plantes pour obtenir un litre d'huile essentielle, ce qui explique leur coût élevé. Cependant elles sont généralement diluées avant d'être utilisées à cause de leur toxicité à trop fortes concentrations, elles sont très souvent irritantes pour la peau lorsqu'elles sont utilisées pures [23].

Il existe différents procédés d'extraction, mais le choix de la méthode utilisée définit obligatoirement la nature de l'essence ainsi que son éventuelle utilisation. L'entraînement par la vapeur ou l'hydrodistillation de la plante fraîche ou sèche reste la technique la plus utilisée [24].

I.2.3. Huile essentielle d'écorces d'orange

Protected by PDF Anti-Copy Free

L'huile essentielle d'orange occupe une place très importante comme source de matières premières aromatique. Leur traitement par des méthodes spécifiques donne une augmentation de la fabrication des produits d'agrumes.

L'huile essentielle d'écorces d'orange est présente dans les sacs d'huile ou les glandes sébacées situées à différentes profondeurs dans la peau d'orange [25]. Elle est plus importante que celle extraite à partir des fleurs, feuilles ou de la pulpe d'orange, et cela pour ces importants composants aromatiques tels que les hydrocarbures terpéniques dont le plus grand pourcentage est celui du limonène.

La composition des huiles essentielles est très complexe. Terpènes, aldéhydes, cétones, phénol, lactones, esters, sont des essentielles [26].



Figure I.12. Coupe d'une orange.

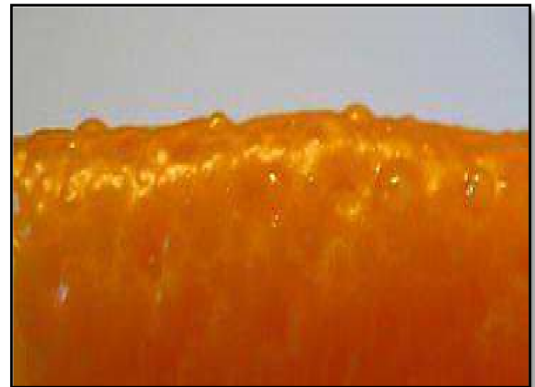


Figure I.13. Gouttes d'huile essentielle perlant de la peau par simple pression.

I.2.4. Limonène

Le limonène est un hydrocarbure liquide appartenant à la famille des terpènes monocycliques, Sa structure moléculaire est formée de deux isoprènes (Figure I.14).

Il est produit naturellement par divers végétaux, notamment le zeste d'orange et représente le constituant principal des huiles extraites des pelures de ces fruits.

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

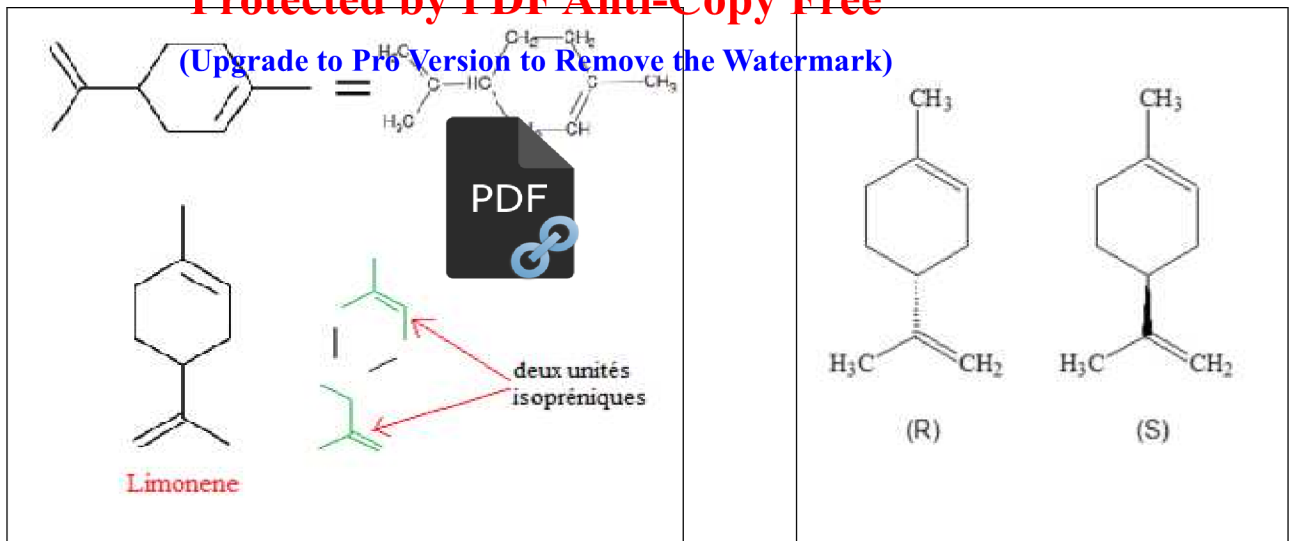


Figure I.14 : le limonène est le 1-méthyl-4-(prop-1-èn-2-yl) cyclohex-1-ène.

Figure I.15: Les deux formes énantiomères du limonène: R-(+)-limonène et S-(-)-limonène.

Le limonène est une molécule chirale, La chiralité est la propriété que possèdent certaines molécules et c'est de ne pas être identiques à leur image dans un miroir (non superposables), seule la lumière polarisée peut les différencier.

Le limonène existe sous deux formes énantiomères : le R-(+)-limonène et le S-(-)-limonène (Figure I.15). Et comme pour beaucoup de molécules chirales, les sources biologiques produisent un énantiomère spécifique [27].

I.2.4.1. Caractéristiques du limonène

Le limonène est une molécule simple, abondante et peu coûteuse. À température ambiante c'est un liquide incolore à odeur brillante, fraîche et propre d'orange, caractéristique des agrumes. Il n'existe pas à l'état naturel il doit donc être d'abord produit. Sa production est essentiellement effectuée par distillation [28]. Les Caractéristiques physico-chimiques du limonène sont représentées sur le tableau I.3.

Tableau I.3: Caractéristiques physico-chimiques du limonène.

Protected by PDF Anti-Copy Free

La formule brute	$C_{10}H_{16}$
Masse molaire	136,234 ± 0,0091 g/mol C 88,16 %, H 11,84 %
T° fusion	-75°
T° d'ébullition	176°C
Masse volumique	0,84 g·cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	255°C
Point d'éclair	48°C
Limites d'explosivité dans l'air	0.7-6.1%vol
Pression de vapeur saturante à 14,4 °C	0,4 kPa

I.2.4.2. Quelques usages du limonène

Depuis quelques dizaines d'années, il a pu être trouvé de nombreuses utilisations au limonène. En effet, cette molécule est obtenue comme sous-produit par « l'industrie des jus de fruit » à plus de 5000 tonnes par an [29]. L'industrie ne pouvait laisser se perdre une telle quantité de matière première et diverses applications ont été envisagées, du domaine médical à la fabrication de plastiques.

a. Thérapie anticancéreuse

Il a été montré que certains terpènes, tel le limonène possédaient une activité anticancéreuse, à la fois in-vitro et in-vivo [30]. Les mécanismes à la base de cette action ne sont pas encore clairs mais des pistes ont cependant été explorées.

Ainsi il semble que le limonène ou son produit de dégradation majoritaire : L'acide périllique, ne soient pas en eux-mêmes actifs. En revanche, Gould a identifié l'ester méthylique de l'acide périllique comme un possible inhibiteur de l'isoprénnylation de certaines protéines cellulaires [31].

b. Patchs à l'orange

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Pour rester dans le domaine médical, il a été mis au point par Chan et son équipe un nouveau type de patch à base de propylène glycol, de dibutyl-lauroyl-glutamide et de limonène pour délivrer progressivement de l'halopéridol, un médicament utilisé dans le traitement de certaines psychoses et de la schizophrénie [32].



L'utilisation de patch pour délivrer progressivement des médicaments se démocratise peu à peu, en raison des avantages apportés pour le patient :

- les médicaments fragiles ne sont pas dégradés lors de l'adsorption intestinale et passent directement dans le sang, ce qui permet d'envisager l'utilisation de doses réduites de principe actif.
- l'administration est non-invasive (pas de piqûres...).
- la concentration en principe actif dans le sang reste constante durant toute la durée de vie du patch.
- la simplicité d'utilisation : il est aisé de commencer et d'arrêter le traitement.

Cependant, les principes actifs doivent traverser la peau et le passage de cette barrière peut poser problème. Le limonène permet justement une meilleure pénétration percutanée (à travers la peau) et la concentration en l'halopéridol reste ainsi constante dans le sang.

c. Insecticides

Il a été montré que certaines huiles essentielles extraites de plantes poussant au Chili possèdent une activité anti-moustique, très probablement due à la présence de limonène et/ou de camphre dans ces huiles [33].

d. Limonène est tant que solvant de nettoyage

Le limonène a trouvé un important débouché en tant que solvant industriel. En effet, les solvants industriels classiquement utilisés sont souvent des dérivés du pétrole (essences, éther de pétrole, white spirit) ou des solvants halogénés (trichloroéthylène) présentant une nocivité certaine pour l'utilisateur ainsi que des risques d'inflammation.

De plus, le retraitement de ces solvants par des organismes spécialisés représente un coût important.

Le limonène, le plus souvent en mélange avec de l'eau et un surfactant ne présente pas ces problèmes de nocivité et de retraitement et constitue ainsi un solvant vert.

Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Un solvant industriel peut être préparé par le mélange de : limonène (35,1 %), eau (44,8 %), sel de potassium (2,2 %), acide dodécylbenzène sulfonique (11,4 %), pyrophosphate de potassium (2,2 %), alcool butyle (6 %), métasilicate de sodium (0,5 %) [34].

e. Préparation de plastiques : du pétrole aux oranges

Actuellement, la plus grande partie des plastiques que nous rencontrons sont produits à partir de dérivés du pétrole. Cependant les ressources mondiales en pétrole tendent peu à peu à s'épuiser et des solutions de remplacement sont envisagées [35].

f. Carvone

Les industriels spécialisés dans les arômes ne pouvaient laisser perdre les tonnes de limonène obtenues comme sous-produit lors du pressage d'oranges. En 1951, il est rapporté la préparation de L-carvone (à odeur de menthe) à partir du D-limonène avec un rendement de 35 % sur trois étapes.

La carvone est un additif alimentaire couramment utilisé, notamment dans l'industrie du chewing-gum par la compagnie Wrigley[36].

I.3. Hydroxydes doubles lamellaires

Protected by PDF Anti-Copy Free

I.3.1. Historique de la découverte des HDL

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques qui ont permis leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de la catalyse [37].

La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [38, 39]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [40]. Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par W.Treadwell et E.Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$.

Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par W.Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III) [41,42]. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [43,44].

I.3.2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg^{2+} est entouré par 6 ions OH^- , formant des octaèdres.

Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête. Les ions hydroxyles sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches d'octaèdres sont empilées selon la direction z pour former une structure tridimensionnelle (Figure I.16) [37,45].

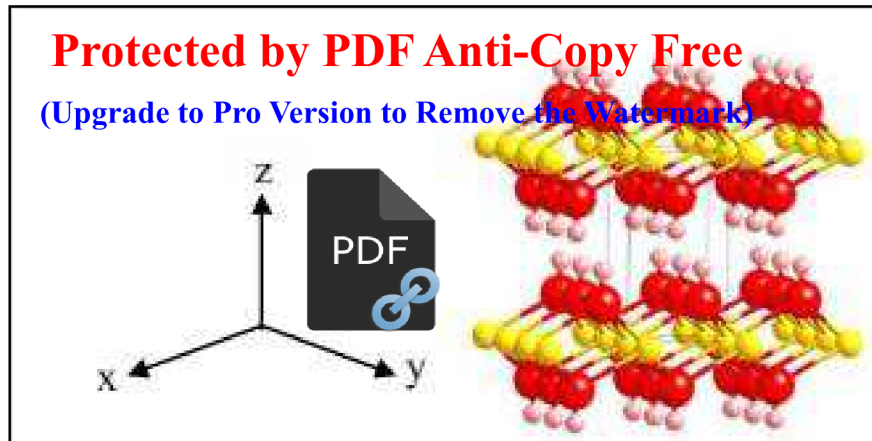


Figure I.16 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$ [46].

La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires peut s'écrire :

$[M^{II}_{(1-x)} M^{III}_x(OH)_2]_x [A^{n-}_{x/n}, zH_2O]_x$, où :

- M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations du feuillet (M^{II} représente un métal divalent et M^{III} est un métal trivalent).
- A^{n-} désigne l'anion interfoliaire.

Ainsi, la fraction molaire du métal trivalent dans le feuillet ; détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions [47-48]. Est :

$$x_{\text{feuillet}} = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

La composition stœchiométrique des HDL se situe dans la gamme $0,20 \leq X_{\text{feuillet}} \leq 0,33$ [49]. Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites sont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté [50].

I.3.2.1. Composition de feuillet

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Les cations des métaux divalents et trivalents des MDE appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification des éléments :



La composition chimique de ces matériaux n'est pas seulement liée au couple (Mg, Al), car une grande variété de cations métalliques peut convenir. Ainsi existe-t-il de nombreux exemples de composés formés avec les métaux comme ceux qui suivent :

-Métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc.

-Métaux trivalents : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , etc.

I.3.2.2. Espace interfeuillet

Le domaine interfoliaire contient des anions et des molécules d'eau (Figure I.17.). Sa distance peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å.

Du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces interfoliaires Il est difficile de donner une description précise de cet espace [51]. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en 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.

Il n'y a aucune limite à la nature des anions pouvant être intercalés, Cependant d'un point de vue expérimental, l'espacement est influencé par de nombreux paramètres tel que la symétrie des anions, leurs orientations, leurs charges, leurs nombres et leurs tailles ou encore la quantité d'eau [52].

Par conséquent, parmi cette grande variété d'espèces anioniques qui peut être intercalées, on notera :

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

- Anions inorganiques simples : fluorures, chlorures, ...
- Oxo anions : carbonates, nitrates, sulfates, bromates, ...
- Oxo et polyoxo-metallates : chromates, dichromates, $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$
- Complexe anionique : ferro et ferricyanure, $(\text{PdCl}_4)_2^-$
- Anions organiques : carboxylates, phosphonates, alkylsulfates, ...

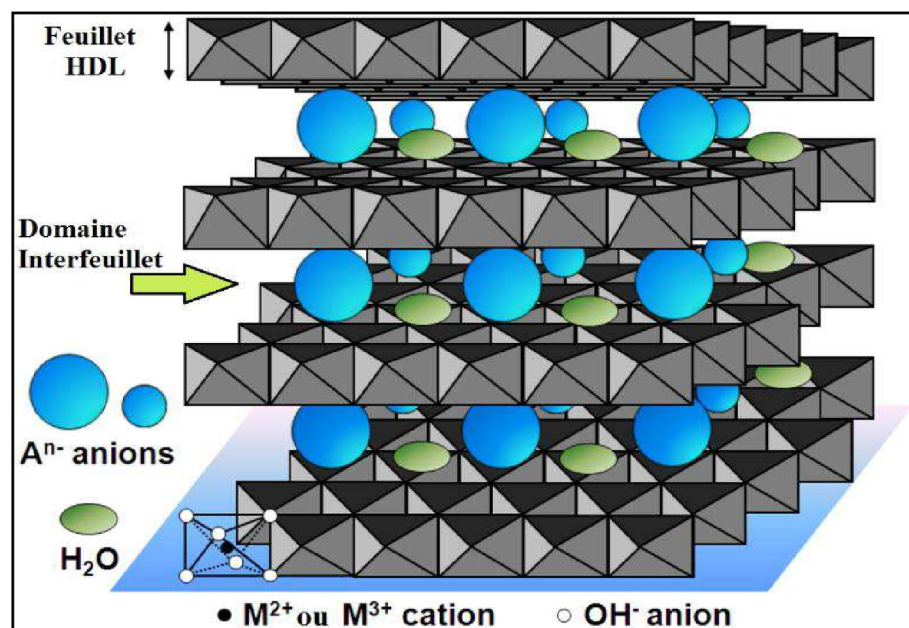


Figure I.17. Structure d'un hydroxyde double lamellaire.

I.3.2.3. Taux du métal trivalent

Le rapport MII/MIII est souvent proche la valeur 3 ($x \approx 0,25$) dans les HDL naturel de type hydroxalcite. Pour les composés synthétiques, la variation de x est entre 0,2 et 0,4 dans les cas les plus probables. G.W.Brindley et S.Kikkawa expliquent ces limites par l'augmentation des répulsions électrostatiques entre métal trivalent dans les feuillets si $x > 0.33$, et par la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires. La limite inférieure pourrait correspondre à une grande distance entre ces anions interlamellaires qui mènent à une chute des domaines interfoliaires [53,54].

Dans tous les cas, ce n'est pas évident qu'une phase HDL pure est toujours obtenue par synthèse, vu que la composition globale du précipité ne correspond pas à celle attendue, mais contient des phases secondaires telles que des hydroxydes ou sels du métal divalent [55].



I.3.3. Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes double lamellaires sont facilement synthétisables au laboratoire, pour cela et depuis la fin des années soixante, de nombreuses méthodes de synthèse, simples dans leur principe ont été développées. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la Figure (I.18.).

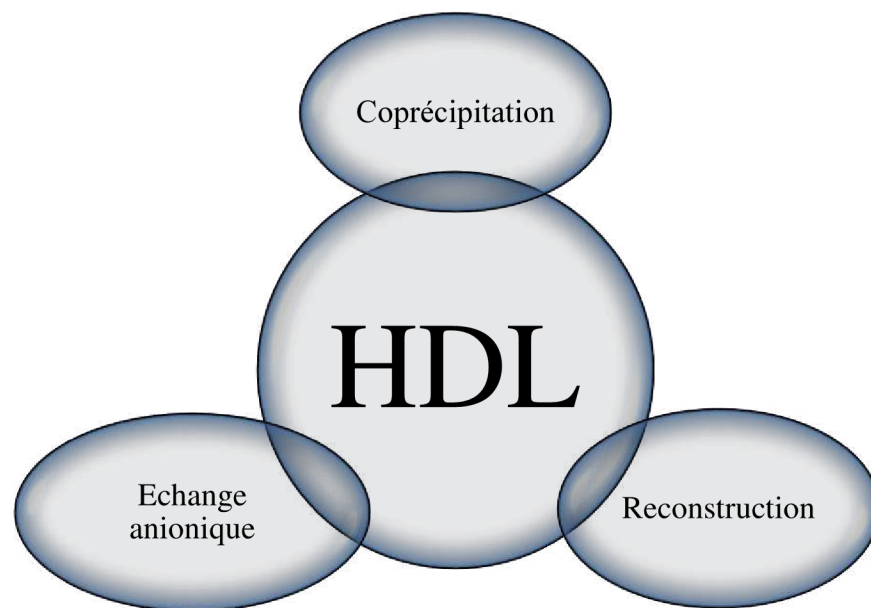


Figure I.18. Méthodes de synthèse des HDL.

I.3.3.1. Co-précipitation

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler) de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Il est généralement nécessaire de se placer dans les conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques. Ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de co-précipitation : la co-précipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation [56].

I.3.3.2. Echange anionique

Dans ce cas on utilise la propriété d'un HDL, la réaction d'échange. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès, 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 [57]. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante [58].

I.3.3.3. Méthode de 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 recombient pour former une nouvelle phase HDL, tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination [59].

S.Carlioni et al en 2003 [60] préconise une calcination lente de 1C°/min jusqu'à 500C° pour éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonates, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée.

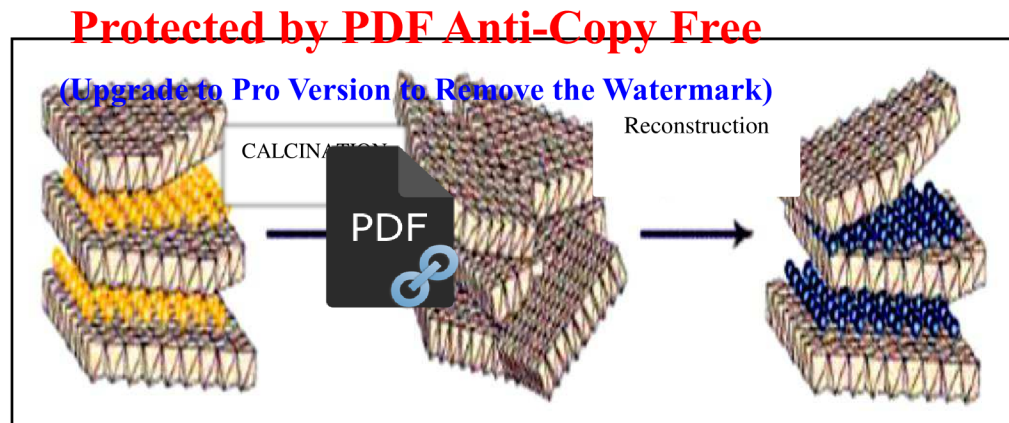


Figure I.19. Principe de la reconstruction [61].

I.3.4. Application des hydroxydes doubles lamellaires

Les applications des HDL sont variées grâce à leurs propriétés liées à leur structure lamellaire, à la grande variété des associations de cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure, à leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore à leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique [62].

I.3.4.1. HDL et la catalyse hétérogène

Les hydroxydes doubles lamellaires et plus particulièrement les oxydes mixtes résultant de leur calcination trouvent de nombreuses applications industrielles en catalyse hétérogène [63-64].

Les argiles anioniques peuvent être des précurseurs de catalyseurs pour des réactions catalytiques d'intérêt industriel. A titre d'exemple, les HDL synthétiques Mg-Al ont été souvent comparées à des matériaux de force basique modérée tels que les zéolithes type Y ou des sépiolites à base de Césium [65,66].

Aussi, plusieurs travaux récents [67,68] montrent une grande activité catalytique et une haute sélectivité des oxydes mixtes provenant de la calcination d'hydroxydes doubles lamellaires lors de la réaction de condensation de l'acétaldéhyde en comparaison avec les catalyseurs "classiques".

On citera aussi J.Climent et al [69] qui ont étudié l'influence du mode de synthèse des HDLs sur leurs propriétés catalytiques, ces travaux ont notamment permis de montrer que les échantillons soumis aux ultra-sons durant la synthèse puis réhydratés permettaient d'obtenir de bien meilleurs résultats qu'au niveau de la conversion et de la sélectivité.

Dans le même but, M. Arar [69,7] ont obtenu de bons résultats au niveau de la conversion et de la sélectivité avec l'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs hydroxydes doubles lamellaires à base Mg-Al. Aussi R. Boukhari [69,16] qui a montré des taux de conversions meilleurs des HDLs à base du fer provenant de la calcination lors de la réaction d'oxydation du limonène.

Les HDLs sont souvent utilisés en catalyse pour les propriétés suivantes :

- La basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- La 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.
- L'effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler [70].

I.3.4.2. Applications des HDL en environnement et en agriculture

Aujourd'hui une grave contamination des sols et de l'eau se pose et beaucoup de tentatives visant à éliminer les ions anioniques et les pesticides par adsorption sont en visages. Ainsi les HDL peuvent être des candidats intéressants dans ces applications. Ils trouvent une place importante dans ce domaine [71] car ils se sont avérés des matériaux très efficaces pour l'intercalation ou le piégeage des anions ou des molécules indésirables pour l'environnement.

I.3.4.3. Applications pharmaceutiques

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Les HDL ont aussi des applications pharmaceutiques et reposent essentiellement sur leurs propriétés d'échange anionique. Ils sont utilisés pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. Ils sont commercialisés comme médicament anti-pepsinique, et aide à la guérison contre les ulcères gastriques. Encore, La phase [Mg-Al, Fe] est utilisée pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [72].

I.3.4.3. Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite possèdent aussi des propriétés physiques très intéressantes exploitées dans des domaines variés. On peut citer comme exemple leur utilisation comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance de ce matériau à la température. Les HDL font aussi partie de la composition de résines de modelage. Ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants.

Finalement, un aspect des HDL qui n'est pas souvent discuté, est leur fort pouvoir d'absorption des rayonnements. On trouve dans la littérature une application nouvelle liée à cette propriété : des phases HDL, intercalant des silicates ou des phosphates, sont utilisées comme charge dans un polymère dont on augmente ainsi l'absorption IR entre 5-30 μ m. De tels films polymères sont utilisés comme protecteurs dans les serres [73].

I.3.5. Techniques de caractérisations des HDL

La caractérisation des catalyseurs est une mesure quantitative de leurs propriétés physiques et chimiques. Pour l'analyse de nos catalyseurs, plusieurs techniques ont été utilisées, on peut citer :

I.3.5.1. Diffraction des rayons X

C'est une technique d'étude de la structure des matériaux cristallins, on fait appel à cette technique d'analyse le plus souvent pour déterminer la nature des HDL, pour vérifier la bonne cristallinité et mesurer la distance réticulaire séparant les feuillettes [74].

I.3.5.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

La spectroscopie infrarouge est considérée comme une technique Complémentaire à celle de la diffraction des RX pour l'étude de la structure des HDL. Le principe est basé sur la connaissance de la position des bandes de vibration de certains groupements caractéristiques et la présence de liaisons chimiques telles que : (Si-O, Al-OH, AlO...etc.).



I.3.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie des supports étudiés.

I.3.5.4. Surface spécifique BET (Brunauer, Emmet et Teller)

La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température (77 K).

Ce phénomène est appelé physisorption régi par la relation de BET (Brunauer, Emmet et Teller):

$$\left(\frac{P}{V(P_0-P)}\right) = \left(\frac{1}{V_m C}\right) + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) X \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Où :

P : pression d'adsorption (mm Hg).

P₀ : la pression de vapeur saturante (mm Hg).

V : volume de gaz adsorbé à la pression P (cm³, CNTP).

V_m : volume d'adsorbat correspondant à la monocouche (cm³, CNTP).

C : constante.

I.3.6.5. Technique d'analyse thermique différentielle (A.T.D)

Protected by PDF Anti-Copy Free

L'analyse thermique différentielle (A.T.D) est une méthode d'analyse thermique dans laquelle la différence de quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon par rapport à celle d'une référence est mesurée en fonction de la température. Elle permet, à titre d'exemple, de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, ou encore les températures de fusion et de cristallisation.

La température de l'échantillon est comparée en permanence à la température d'une référence chimiquement inerte dans tout le domaine de température étudié.

En A.T.D, l'échantillon et la référence sont placés dans le même four, dont la température varie linéairement avec le temps. La différence de température entre l'échantillon et la référence (ΔT) est alors mesurée, en fonction de la température de programmation. La référence peut être une capsule vide [75].

I.3.6.6. Technique d'analyse thermogravimétrique (A.T.G)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique thermique expérimentale d'étude macroscopique de la matière, elle permet la mesure des variations de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température comme un chauffage, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...etc.). Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température [76].

L'analyse ATG dépend de cinq facteurs :

- La nature de l'échantillon.
- La masse de l'échantillon utilisée.
- Le temps de l'analyse.
- La température maximale.
- L'environnement étudié.

Nous avons réalisé deux caractérisations pour nos matériaux HDL : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (IRTF).



Chapitre II

Matériel et Méthodes



CHAPITRE II
Protected by PDF Anti-Copy Free
 (Upgrade to Pro Version To Remove the Watermark)
MATERIELS ET METHODES



Le but de ce chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisées. Nous présentons le protocole de préparation des catalyseurs et les techniques de caractérisation de ces derniers et par la suite nous décrivons le protocole expérimental de notre test catalytique.

II.1. Protocole de synthèse et caractérisation des matériaux

II.1.1. Protocole de synthèse

La synthèse des HDL a été réalisée en respectant un rapport molaire de $R = \frac{M+2}{M+3} = 2$ en utilisant la méthode co-précipitation pour la synthèse [76].

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^{+2} et le second un élément trivalent M^{+3} .

Les produits de départ utilisés sont une solution de sels de chlorures d'un métal bivalent $M^{+2}(Cl_3).6H_2O$, ($M=Mg^{2+}, Mg^{2+}$) et de sels de chlorure d'un métal trivalent $M^{+3}(Cl_3).6H_2O$ ($M=Al^{3+}, Fe^{3+}$). On ajoute à celle-ci une autre solution basique de la soude (NaOH) et de carbonates de sodium (Na_2CO_3), la méthode de synthèse est bien décrite par la littérature [76].

Dans un bécher contenant 50ml d'une solution (A) qui est constituées des chlorures de $MgCl_2.6H_2O$ et $AlCl_3.6H_2O$ pour le catalyseur Mg-Al-HDL, et 50ml d'une solution de $MgCl_2.6H_2O$ et $FeCl_3.6H_2O$ pour le catalyseur Mg-Fe-HDL. On prépare d'un autre coté une solution (B) composée simultanément de la dissolution dans l'eau distillée de soude (NaOH) de concentration 2M, et de carbonate de sodium (Na_2CO_3) de concentration 1M. À l'aide d'une burette, on ajoute cette dernière solution à la première goutte à goutte, à température ambiante, et sous forte agitation pendant 90 minutes tout en maintenant le pH à 10 (pH=constant) respectivement pour Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL (voir l'annexe 1).

Le gel obtenu est ensuite mis à reflux à $60^\circ C$ pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Par la suite le précipité est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les chlorures de sodium. Après lavage, le produit est séché à l'étuve à $70^\circ C$ durant une nuit avant d'être broyé et obtenir une poudre. Le même produit est ensuite calciné, la température de calcination choisie est de $600^\circ C$ pour Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL pour une durée de 4 heures avec une montée en température de $5^\circ C/min$.

Les produits finaux (voir l'annexe 2) sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

Protected by PDF Anti-Copy Free

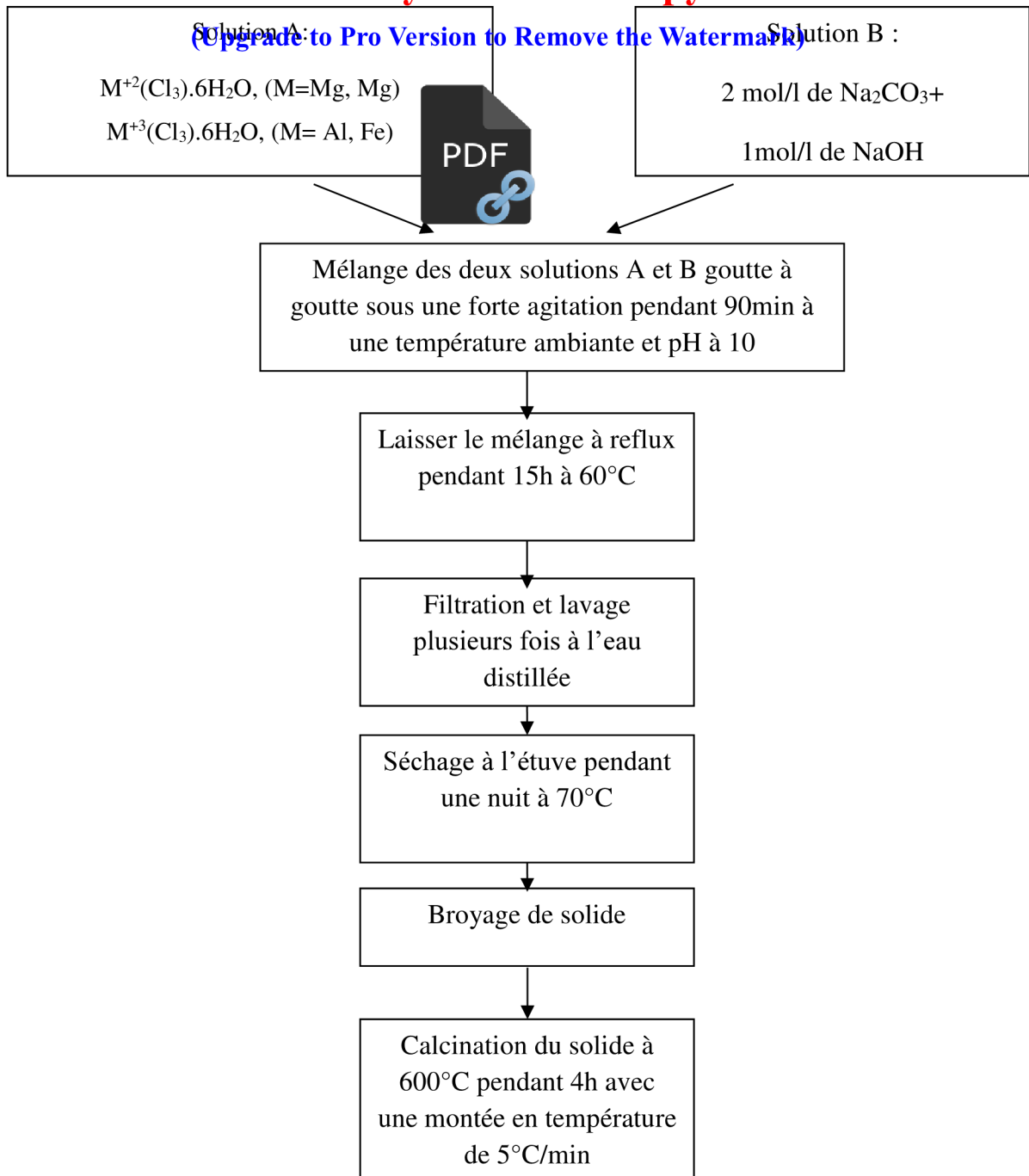


Figure II.1 : Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des HDL par la méthode de co-précipitation.

II.1.2. Techniques de caractérisation des matériaux

Protected by PDF Anti-Copy Free

II.1.2.1. Caractérisation des HDN par diffraction des rayons X « DRX »

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

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dite angle de Bragg, tel que :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots (1)$$

Où :

λ : la longueur d'onde du rayonnement (Å).

d : distance réticulaire.

θ : l'angle de diffraction.

n : ordre de la diffraction.

Les spectres de diffraction des rayons X « DRX » ont été réalisés avec un appareil de type ADVANCE D8 de Bruker. Ses objectifs sont comme suit :

Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

- Maîtrise des principes de fonctionnement d'un Diffractomètre à Rayon X.
- Acquérir les bases pratiques des conditions opératoires optimales pour une bonne utilisation du DRX.
- Concept de taille moyenne des cristallites et taux de microdéformation.
- Correction des élargissements instrumentaux.
- Origine des décalages des pics de diffraction.
- Familiarisation avec le logiciel HighScore.

II.1.2.2. Caractérisation des HDL par spectroscopie infrarouge « IR »

Les spectres infrarouges ont été réalisés avec un appareil Perkin Elmer dans le domaine situé entre 4000-400 cm^{-1} . Les échantillons sont confectionnés sous forme de pastilles circulaires constituées de 2mg de produit répartie dans 200mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

Cette technique est très puissante pour mettre en évidence les bandes de vibrations des liaisons formant le matériau lamellaire et elle permet aussi de détecter la présence d'anions carbonates, via la bande de vibration caractéristique (CO_3) aux alentours de 1360 cm^{-1} (voir l'annexe 3, 4, 5).

II.2. Test catalytique

Le test catalytique est utilisé pour vérifier les performances de nos catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation catalytique du limonène.

Nous avons obtenu le limonène pur (94,3%, Merck Germany), par Sarl DIPROCHE situé à Beni Mered Blida (Voir l'annexe 6).

II.2.1. Oxydation du limonène

La conduite de notre réaction d'oxydation est réalisée comme suivant :

Nous avons introduit dans un ballon, le mélange réactionnel constitué de 2,3ml du limonène et de 50 mg de catalyseur ainsi que 10 ml de l'oxydant (H_2O_2) et complété par 12,7ml de solvant (l'éthanol) [77].

Nous avons commencé notre réaction avec un barbotage d'azote à faible débit pendant 20 minutes pour neutraliser l'oxygène de l'air, puis nous avons abaissé le débit durant la réaction d'oxydation (4 heures), la température est maintenue à 60°C à l'aide du thermocouple (voir l'annexe). Les produits de l'oxydation sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG).



II .2.2. Analyse chromatographie en phase Gaz (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse ou CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température.

Dans cette technique chromatographique :

- la phase stationnaire est soit un liquide soit un solide.
- la phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur.

Un appareil de CPG comprend différents modules : une source de gaz, une chambre d'injection, un four dans lequel est placée une colonne, un détecteur et un système d'acquisition des données [78,79].

II .2.2.1. Principe de fonctionnement

Les éléments gazeux ou volatils d'un échantillon sont placés dans un injecteur. Ils vont ensuite être emportés (phase mobile) par un gaz porteur qui va les amener dans la phase stationnaire pour qu'ils y soient séparés. Il s'agit bien souvent d'un liquide ou d'un solide. Plus un élément a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il prendra de temps pour sortir de la colonne de chromatographie. Les éléments peuvent être identifiés mais aussi quantifiés.

II .2.2.2. Conditions opératoires

L'analyse chromatographique a été effectuée au laboratoire des méthodes d'analyse physiques, au niveau du siège du centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques « CRAPC », Zone industrielle N°30 Bou-Ismaïl-(w)Tipasa. L'appareil utilisé est un chromatographe de marque SCHIMADZU.GC.17A.

La sensibilité de l'appareil est de l'ordre 1400, et son coefficient d'atténuation 2.

Protected by PDF Anti-Copy Free

Les conditions opératoires sont choisies suivant les polarités des composants de l'échantillon :



- Colonne est de type Apolarité BLSO.
- Gaz vecteur : Azote (N₂).
- Température de la colonne 70 à 200 °C /min, isotherme à 200 pendant 2 min avec une vitesse de 5°C/min.
- Débit de la phase mobile est de 18 ml/min.
- Pression 80KPa.
- Température de l'injecteur 260°C.
- Température du détecteur 280°C.
- Temps d'analyse est de 28 min.
- Atténuation égale à 2 avec une sensibilité de 1400.



Chapitre III
Résultats et discussion



CHAPITRE III
Protected by PDF Anti-Copy Free
RESULTATS ET DISCUSSION
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



L'objectif de ce chapitre est de montrer et interpréter les résultats expérimentaux liés aux caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés d'une part et les résultats du test catalytique d'autre part.

III.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification. Parmi les plus importantes on peut citer :

III.1.1. Diffraction des rayons X

C'est une technique d'étude de la structure des matériaux cristallins, on fait appel à cette technique d'analyse le plus souvent pour déterminer la nature des HDL, pour vérifier la bonne cristallinité et mesurer la distance réticulaire séparant les feuillets.

III.1.1.1. Echantillons non calcinés

La figure III.1 représente les diffractogrammes des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL non calcinés. L'allure générale des spectres est typique des composés de type hydrotalcite.

Pour ce type de matériau, les diagrammes se présentent sous formes de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet faiblement cristallisés.

On observe la présence d'une série de pics (00l) symétriques vers les faibles valeurs de 2 theta, le 1er pic de diffraction (003) est relié à l'écartement des feuillets. La valeur de la distance interlamellaire ($d_{003} = 7,57 \text{ \AA}$) est en accord avec celle rapportée par d'autres auteurs pour la synthèse de la même phase d'hydrotalcite intercalée avec des carbonates [80]. Cette réflexion correspond à l'espace interfeuille, elle permet de calculer le paramètre $c = 3d_{003}$ de la maille.

La raie (110) située au voisinage de 61° avec 2θ $d_{110} \approx 1,51 \text{ \AA}$. Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydroxyde lamellaire. En effet, la distance inter-réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet et sa position permet le calcul du paramètre $a (\text{\AA}) = 2d(110) = 3,02 \text{ \AA}$ « qui représente la distance cation-cation ».

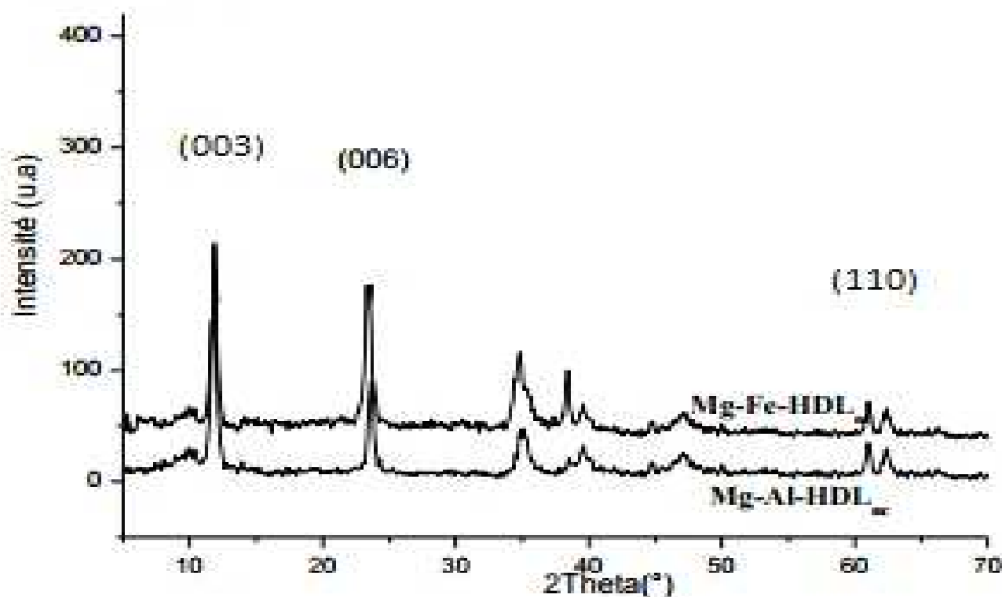


Figure III.1 : Spectre DRX des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL non calciné.

III.1.1.2. Échantillons calcinés

D'après les diffractogrammes de RX de Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL calcinés (figure III.2), on note la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite. Ce dernier s'est totalement décomposé pour former les oxydes métalliques.

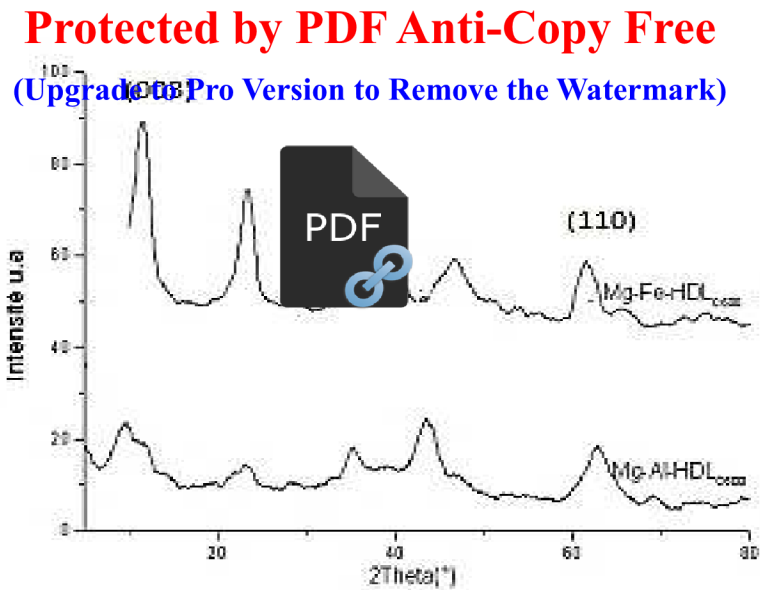


Figure III.2 : Spectre DRX des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL calciné.

III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

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 [81].

Le spectre infrarouge montré pour notre échantillon est typique des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et sont conformes aux résultats rapportés pour les hydrotraites [82]. Nous constatons que ces spectres révèlent le même type de bandes de vibration.

III.1.2.1. Échantillons non calcinés

Les spectres infrarouges des échantillons non calcinés sont présentés sur la figure III.3.

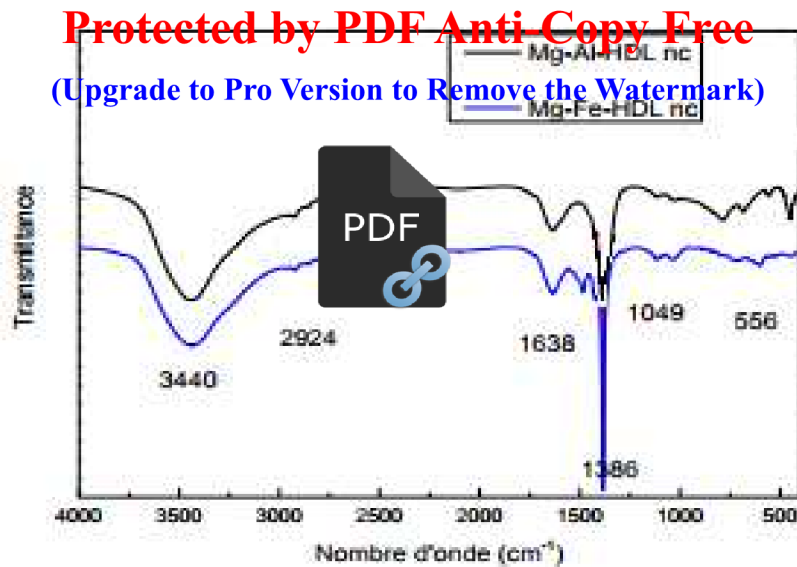


Figure III.3 : Spectres IR des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL non calciné.

- Une large bande aux environs de 3400 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux [83].
- L'élongation des molécules d'eau liées aux anions carbonates [83,84].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1630 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées [83,84].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1380 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}) [83,84].

III.1.2.2. Échantillons calcinés

La figure III.4 représente les spectres IR de Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL 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.

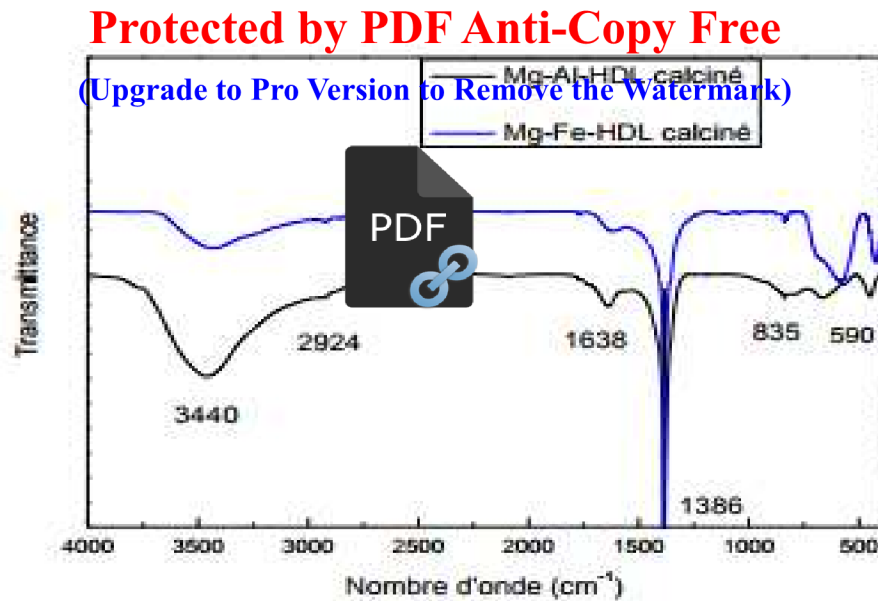


Figure III.4 : Spectres IR des échantillons Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL calciné.

III.2. Test catalytique

Dans cette partie nous nous intéressons à l'activité catalytique de la réaction d'oxydation du limonène avec l'oxydant H₂O₂ à une température de 60°C sous une pression inerte, avec les deux catalyseurs Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL. Les produits obtenus pour les différentes réactions sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

III.2.1. Taux de conversion du limonène

Le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique. Il renseigne uniquement sur la proportion de réactif qui a disparu, mais pas sur la quantité de produit formé car cela dépend uniquement de la sélectivité.

Le taux de conversion du limonène s'exprime selon la formule suivante :

$$\% C = \frac{\text{Les produits de la réaction totaux}}{\text{Produit totaux} + \text{Réactif réstant}} \times 100$$

Avec :

$$\text{Les produits de la réaction totaux} = \sum \% \text{ de tous les pics} - (\% \text{ solvant} + \% \text{ réactif}).$$

III.2.2. Etude de la réaction d'oxydation du limonène avec les catalyseurs Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Afin de tester nos deux catalyseurs, nous avons effectué des analyses Chromatogramme en phase gazeuse couplés au spectre de masse que nous présentons ci-dessus, sur les figures III.5, III.6. Le Chromatogramme représenté sur la figure III.5 montre que le pic majoritaire du limonène avec un pourcentage de 94,3 % cela montre que le limonène est le composé abondant de l'écorces d'orange ou des déchets d'agrumes d'une manière générale.

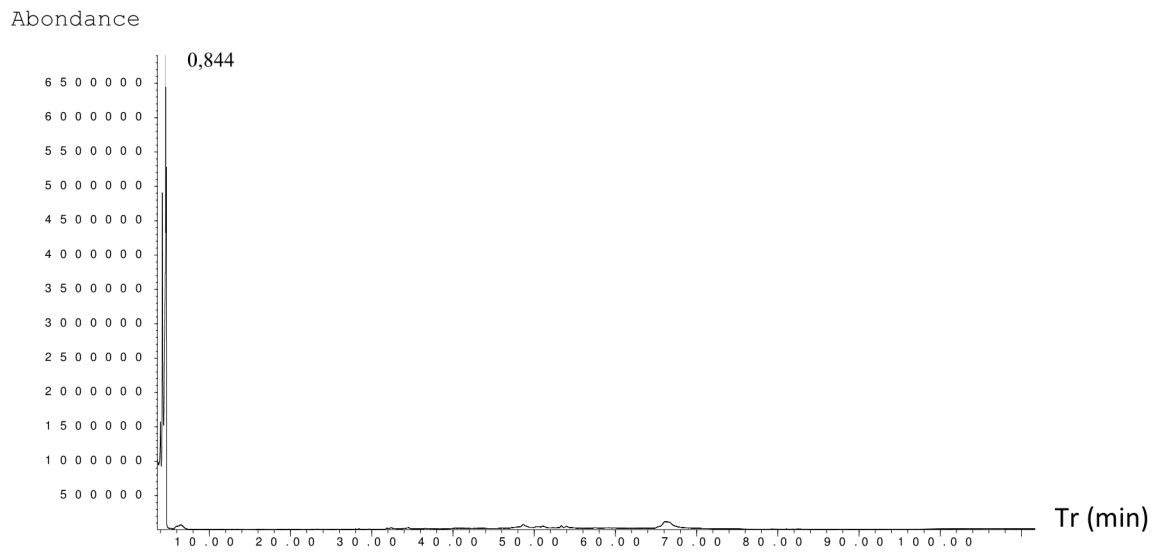
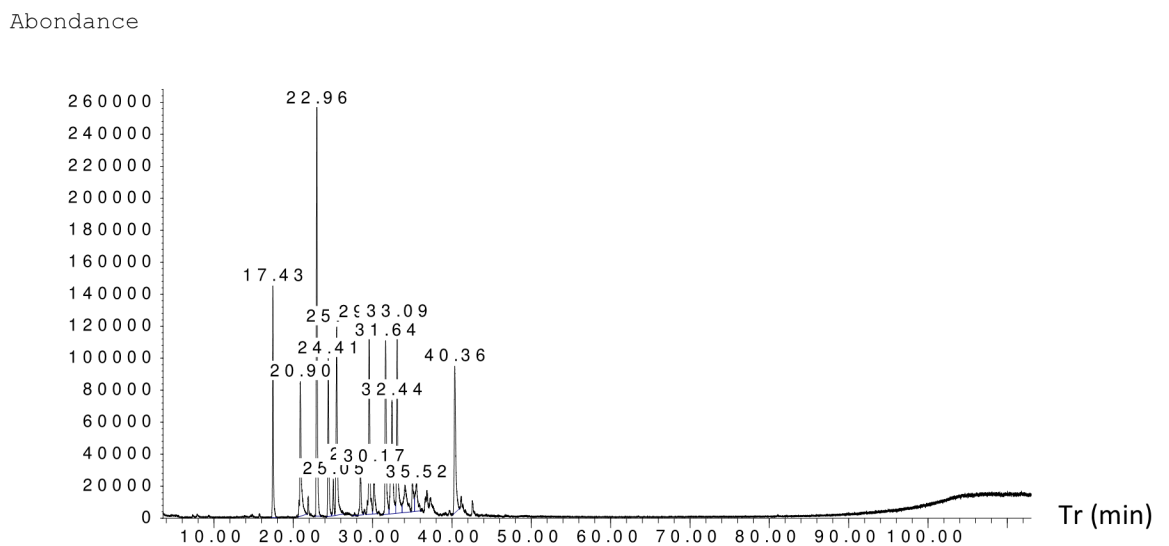


Figure III.5 : Chromatographie en phase gazeuse du limonène pur.



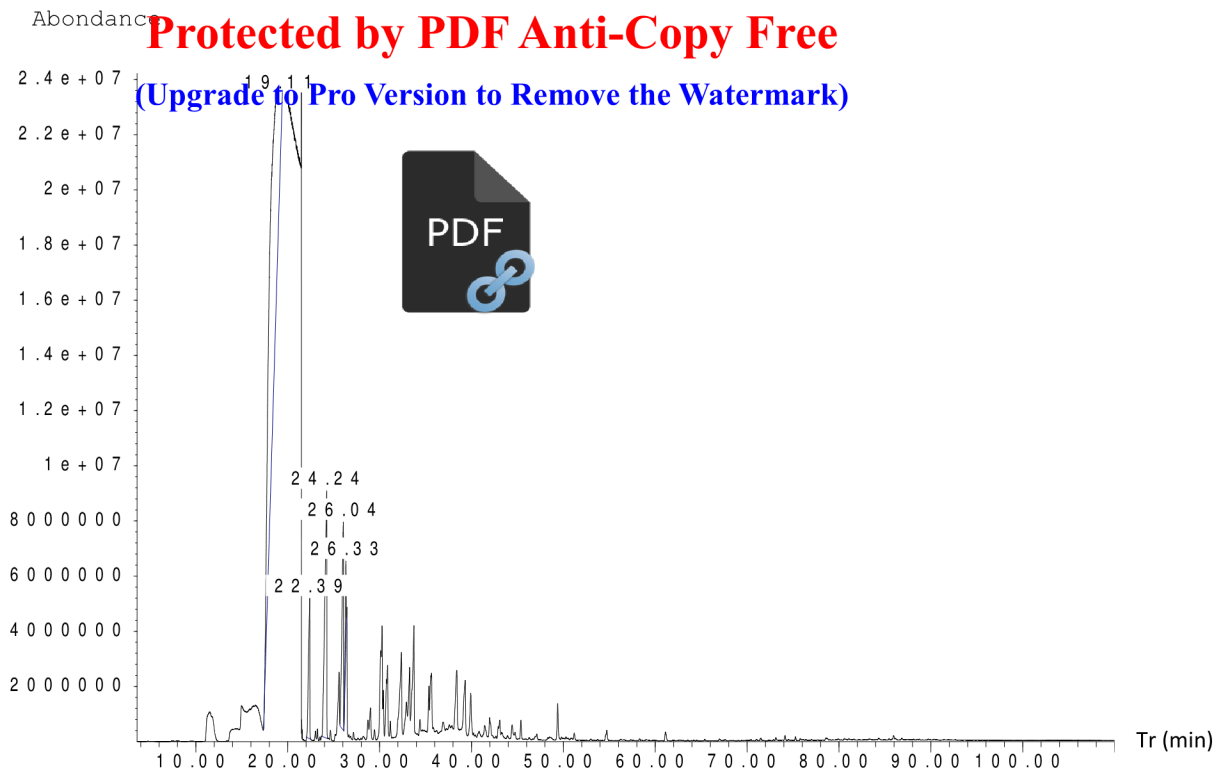


Figure III.7 : Chromatographie en phase gazeuse des produits de la réaction d'oxydation du limonène par Mg-Al-HDL calciné.

D'après les graphes ci-dessous, nous constatons qu'il y'a une apparition de plusieurs pics pour nos catalyseurs Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL après le test catalytique d'oxydation.

Nous remarquons que le Mg-Fe-HDL calciné a donné un meilleur taux de conversion de 87% par rapport à Mg-Al-HDL calciné qui présente un taux de conversion égale à 23%.

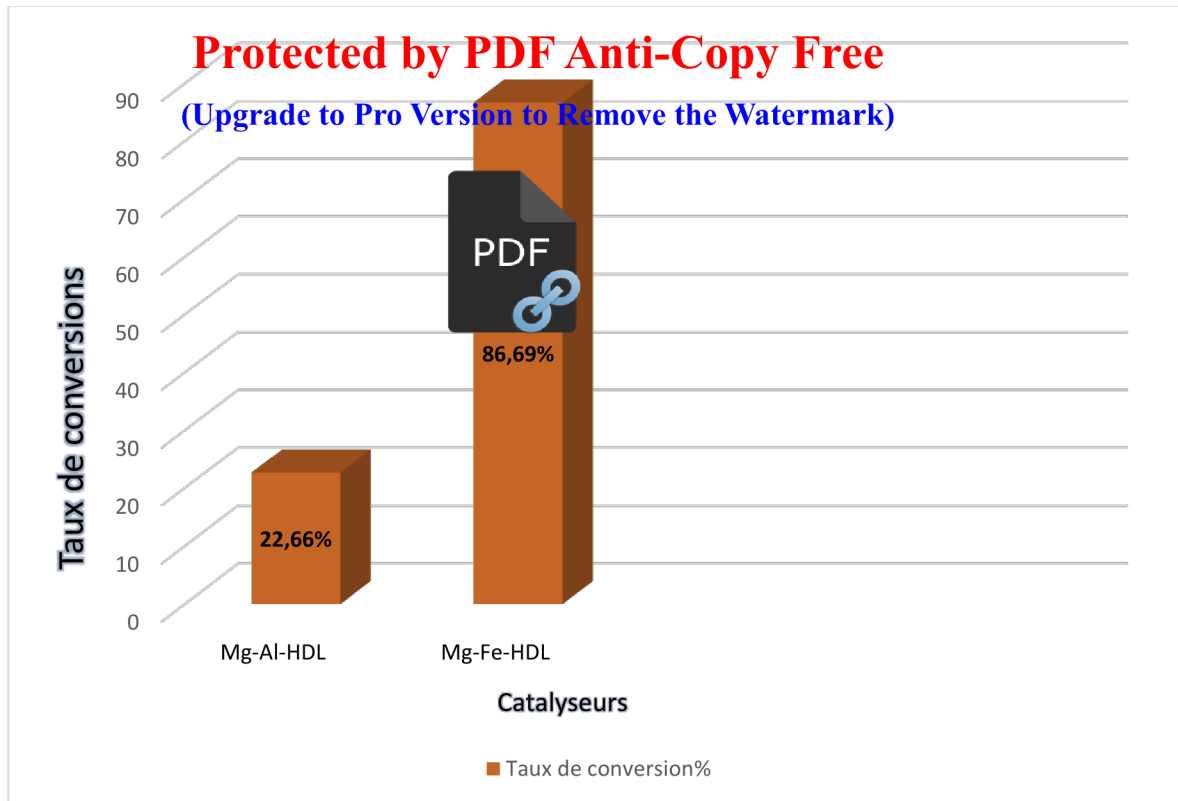


Figure III.8 : Histogramme de taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé.

Les résultats du test catalytique ont montré que le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné présente de meilleures performances catalytiques dans la réaction d'oxydation catalytique.

Les profils de conversion sont conformes de 87% pour le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné grâce : aux sites actifs du fer (propriétés redox élevé). Les grands diamètres des ports des supports catalytiques facilitent l'absorption des molécules de limonène et la bonne distribution des sites actifs du fer sur la surface interne et externe des ports facilite le contact entre les molécules de limonène et le fer calciné.

III.2.3. Changement des paramètres

Protected by PDF Anti-Copy Free

Nous avons choisi le catalyseur Mg-Fe-HDI, qui a donné le meilleur taux de conversion (87%) où nous avons changé les paramètres opératoires (effet de la température).



III.2.3.1. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température, nous avons réalisé des tests catalytiques à différentes températures, avec des paramètres opératoires constants et nous avons calculé le taux de conversion. Les résultats sont représentés sur le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Effet de la température sur la réaction d'oxydation du limonène

Température (°C)	40	60	80
Taux de conversion (%)	79	87	20

D'après ces résultats, nous remarquons que le meilleur taux de conversion est de 87% à T=60°C.

Donc nous constatons que la température optimale pour cette réaction d'oxydation est bien 60°C.

III.2.4. Identification par GC/MS des produits de la réaction d'oxydation catalytique du limonène

Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

L'identification des produits de la réaction d'oxydation catalytique du limonène est par GC/MS avec la banque de données de Wiley et Nist [93], réalisée pour les catalyseurs Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL. Les produits d'oxydations obtenus sont représentés sur le tableau III.3.

Tableau III.3 : Produits d'oxydations obtenu par Mg-Fe-HDL et Mg-Al-HDL et leurs teneurs en fonction des temps de rétention.

Catalyseur	Tr (min)	Produits	Teneurs %
Mg-Fe-HDL	20,895	Octanol	6,436%
	24,404	Linalol	21,987%
	25,469	Mentha-2,8-dienol	8,790%
	29,565	Alpha terpinéol	8,062%
	31,633	Alpha -Pinène	8,175%
	32,447	Carvéol	8,101%
	33,088	Oxyde de limonène	8,438%
	40,356	1,2-Cyclohexanediol	8,721%
	Autres	20,259%	
Mg-Al-HDL	22,390	Octanol	4,790%
	24,241	Linalol	13,325%
	26,043	Cis-oxyde de limonène	8,215%
	26,332	Alpha-Terpinene	2,038%

Nous pouvons dire que les produits finaux de notre réaction sont : Octanol, Linalol, Mentha-2,8-dienol, alpha terpinol, alpha-Pinène, Carvéol, oxyde de limonène, 1,2-Cyclohexanediol en présence de Mg-Fe-HDL et Octanol, Linalol, Cis oxyde de limonène, Alpha terpinene en présence de Mg-Al-HDL, qu'ils sont des dérivés oxygénés représentent une très importante de matières premières clé pour des très vastes applications industrielles tels que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, les parfums et les produits cosmétiques. Ces derniers sont représentés par la figure III.9.

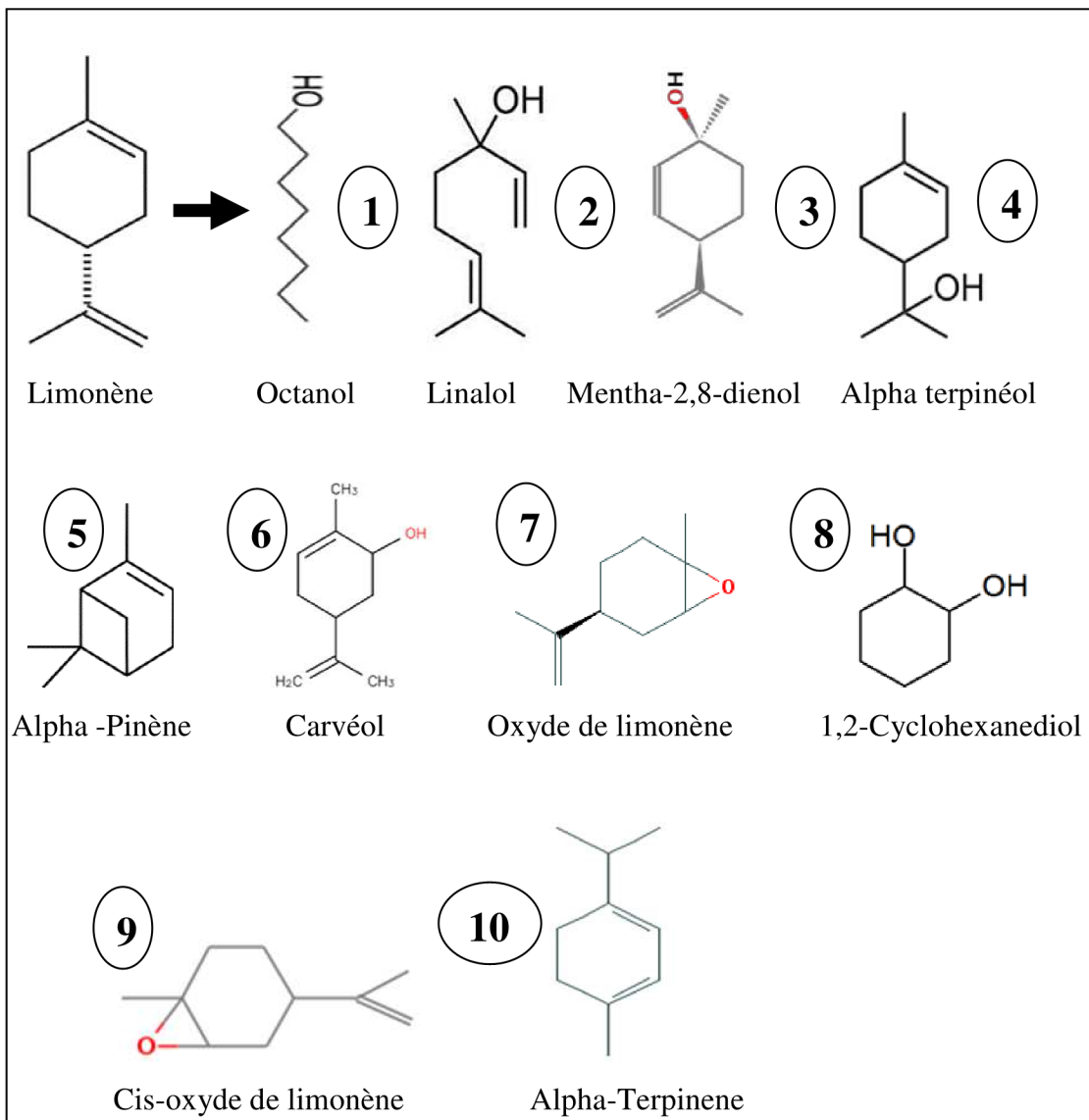


Figure III.9 : Produits d'oxydations du limonène.

Nous notons que :

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

Le **linalol** est une molécule présente naturellement dans la quasi-totalité des huiles essentielles, en concentration plus ou moins forte. Incolore, il n'en est pas pour autant inodore puisqu'il apporte une tonalité agréable et fraîche, Certains diront que son odeur se rapproche de celle du muguet.



Le linalol est utilisé comme :

- Antalgique
- Spasmodique
- Anti-inflammatoire
- Calmante et sédative
- Anxiolytique
- Neurotrope
- Antibactérienne
- Anesthésique locale

De réputation allergisante, plusieurs recherches supposent que cette molécule provoquerait des allergies suite à son oxydation avec l'air, et seulement sur les personnes sensibles [76].

L'Octanol ou L'octan-1-ol ou n-octanol est un alcool de formule brute $C_8H_{18}O$. Il est produit à partir de l'éthanol.

L'octan-1-ol est utilisé en pharmacologie et en toxicologie comme solvant de référence, mélangé à l'eau, pour mesurer les différences de concentration d'un produit dans les deux solvants (théoriquement en mélange équimolaire), et mesurer alors leur absorbabilité ou leur toxicité, en effet, l'octanol est très peu soluble dans l'eau, ce qui permet ensuite une séparation facile en phase liquide comme en phase vapeur par ébullition différentielle, il aide à déterminer les dosages de médicaments selon les solvants utilisés et les modes d'administration [77].

L'Alpha-terpinéol est un alcool monoterpénique que l'on peut retrouver dans des végétaux tels que la lavande et le romarin.
 (Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

L'Alpha-terpinéol dégage un agréable parfum comparable à celui du muguet ou du lilas. Il est ainsi fréquemment utilisé pour la fabrication de savons, shampooings mais aussi cosmétiques par son action rafraîchissante au contact de la peau.

C'est également un puissant anti-infectieux polyvalent grâce à ses propriétés anti-inflammatoire, antibactérienne et antivirale. Il est un hypotenseur, ce qui en fait un formidable allié pour se détendre et se relaxer et ainsi faciliter le sommeil [78].

Mentha-2,8-dienol, ce composé appartient à la classe des composés organiques connus sous le nom de monoterpénoïdes de menthane. Il est utilisé comme agents de saveur et de parfum [79].

Carvéol est un alcool monoterpénoïde monocyclique insaturé naturel qui est un constituant de l'huile essentielle de menthe verte. C'est un fluide incolore soluble dans les huiles, mais insoluble dans l'eau et a une odeur et une saveur qui ressemblent à celles de la menthe verte et du carvi. Par conséquent, il est utilisé comme parfum dans la cosmétique et comme additif aromatique dans l'industrie alimentaire.

On a constaté qu'il présentait une chimioprévention de la carcinogenèse mammaire (prévient le cancer du sein) [80].

L' α -pinène est un monoterpène bicyclique. Il est connu pour ses propriétés antiseptiques. Il peut aussi être prescrit en cas d'hypersécrétion bronchique.

Il est présent dans de nombreuses plantes, comme la menthe, la lavande, la sauge et le gingembre [81].

L'alpha-Terpinène est un constituant de nombreuses huiles essentielles comme celle de Citrus et l'Eucalyptus. Sa formule brute est $C_{10}H_{16}$ et il est utilisé comme un agent aromatisant. Les terpinènes sont trois hydrocarbures isomères classés comme terpènes. Ils ont chacun la même formule moléculaire et le cadre carbone, mais ils diffèrent dans la position des doubles liaisons carbone-carbone. L'alpha-terpinène a montré une fonction antifongique [82].



Oxyde de limonène d'une formule chimique $C_{10}H_{16}O$, il est incolore à jaune pâle liquide clair et utilisé dans des arômes d'agrumes et mentholés : dans les boissons et les produits laitiers, et les sauces [83].



Conclusion

Générale



Conclusion
Protected by PDF Anti-Copy Free
 (Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



L'objectif de notre travail est de préparer des catalyseurs à base d'hydroxydes doubles lamellaires (Mg-Al-HDL et Mg-Fe-HDL) pour évaluer ensuite leurs performances catalytiques, nous avons opté pour la réaction d'oxydation catalytique du limonène.

Et pour cela, nous avons cerné les conditions réactionnelles et l'influence de quelques paramètres qui permettront d'orienter la sélectivité des produits.

Nos échantillons sont synthétisés par la méthode de co-précipitation (avec un pH=10 et un rapport $M^{+2} / M^{+3}=2$), et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques.

- 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. En revanche, après calcination on note la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite. Ce dernier s'est totalement décomposé pour former les oxydes métalliques.
- La spectroscopie infrarouge montre l'obtention d'une bande de vibration observée environ de 1380 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates intercalés (CO_3^{2-}). En revanche, après calcination 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. Cette technique confirme la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation des catalyseurs calcinés.

D'après l'étude catalytique, nous concluons que l'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs (HDL) a donné en présence de Mg-Al-HDL un taux de conversion acceptable de 22,66% et en présence de Mg-Fe-HDL un taux de conversion réussie du réactif « Limonène » qui est égale à 86,69%. L'exploration du spectre chromatographique par spectroscopie de masse GC/MS a révélé la présence de plusieurs composés oxygénés ; pour le cas de la réaction avec Mg-Fe-HDL nous avons obtenu des sélectivités d'octanol de 6,436%, linalol de 21,987%, mentha-2,8-dienol de 8,790%, alpha-terpinéol 8,062%, alpha-pinène 8,175%, carveol de 8,101%, oxyde de limonène de 8,438% et 1,2-Cyclohexanediol de 8,721% .

Pour le cas de la réaction avec Mg-Al-HDL nous avons obtenu des sélectivités d'octanol de 4,790%, linalol de 13,325%, cis-oxyde de limonène 8,215%, et alpha-terpinene de 2,038%. Ces composés organiques sont des dérivés oxygénés qui représentent une gamme très importante de matières première clé pour de très vastes applications industrielles telles que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, les parfums et les produits cosmétiques.

Nous constatons que le paramètre opératoire (effet de la température) optimale de cette réaction est bien $T = 60^{\circ}\text{C}$.

En perspective, pour obtenir de bien meilleurs résultats à la fois au niveau de la conversion et de la sélectivité, en augmentant le temps de la réaction d'oxydation, tester d'autres matrices d'HDL.



BIBLIOGRAPHIE



1. E.Géraud, 2006, « Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses ».
2. Girard P.(2008) Rapport de stage sur la synthèse et caractérisation de la takovite et de la revisite”, Laboratoire de Chimie-Physique pour l’Environnement.
3. Khedher; A. Ghorbel; J.M. Fraile; A. J. Mayoral; J. Mol, Catal. A- Chem, 92-255, 2006.
4. Leila Lakhdar, Thèse de doctorat évaluation de l’activité antibactérienne d’huiles essentielles marocaines sur *aggregatibacter actinomycetemcomitans*: étude in vitro, Le 24 Février 2015.
5. Sylvain ANTONIOTTI, « COURS DE CATALYSE HOMOGENE », LCMBA UMR 6001 CNRS, Bat. Recherche Chimie, FRANCE 2007-2008.
6. C. Bordenca, K. R. Allison, P. H. Dirstine, Ind. Eng. Chem, 43-1196, 1951.
7. M.A. Aramendria ; j .Golio. Applied Catalysis A: General,(2001) ,257–265.
8. D Alexander, Silva, wacker PdCl₂-Cl₂, « catalytic oxidation process oxidation of limonene », Days of catalysis communication 3, 435-440, 2002.
9. Bussi, A López, « Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites », Applied Catalysis A: General 253, 177–189, 2003.
10. Article; 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.
11. P Oliveira, A Ramos, « Oxidation of limonene over carbon anchored transition metal Schiff base complexes Effect of the linking agent », Catalysis Today 102– 103, 67–77, 2005.
12. Byrne C.M., Allen S.D., Lobkovsky E.B., Coates G.W. ; J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 11404.
13. Lakshi Saikia, D. Srinivas, « Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(Salen)-sulfonated SBA-15 », Applied Catalysis A: General 309, 144–154, 2006.
14. Oliveira et al, « Limonene oxidation over V₂O₅/TiO₂ catalysts », Catalysis Today 118, 307–314, 2006.
15. A.V.M. Nunes, M.N. da Ponte / J. of Supercritical Fluids 66 (2012) 23– 28.

16. Boukhari Radia , le cadre du projet de fin d'étude d'ingénieur , université de blida 2011.

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)

17. Arab Walid, le cadre de mémoire de Master ,université de blida 2011.

18. A.V.M. Nunes, M.N. da Ponte / *Journal of Supercritical Fluids* 66 (2012) 23– 28.

19. Douiou Safia mémoire de fin de master en vue de l'OBTENTION DU DIPLOME de master, université de blida 2012.

20. Agnieszka Wróblewska, The Epoxidation of Limonene over the TS-1 and TiSBA-15 Catalysts , *Molecules* 2014, 19, 19907-19922; doi:10.3390/molecules191219907, 2014.

21. Agnieszka Wróblewska, The Epoxidation of Limonene over the TS-1 and TiSBA-15 Catalysts , *Molecules* 2014, 19, 19907-19922; doi:10.3390/molecules191219907, 2015.

22. Hafssa. Loumi, le mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master, université de blida 2015.

23. Olympiades de la chimie 2011 : Chimie et eau « Extraction par hydrodistillation et caractérisation de l'huile essentielle d'orange »

24. Leila Lakhdar, these de doctorat : « evaluation de l'activite antibacterienne d'huiles essentielles marocaines sur *aggregatibacter actinomycetemcomitans* » : étude in vitro le 24 février 2015.

25. Livre de Pierrick Paulian Danièle Festy « Ma Bible des huiles essentielles - Guide complet d'aromathérapie » 16/09/2008.


26. Livre de Danièle Festy « je ne sais pas utiliser les huiles essentielles », 10/09/2012.

27. J. L. Simonsen, «Detailed description of d-limonene from Biochem Corp, The Terpenes » Volume I (2nd edition), Cambridge University Press, 1947.

28. A. Zhiri, Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies.Édition Inspir Developpement ,(2009) , Luxembourg.

29. Vollhardt K.P.C., Schore N.E. ; *Traité de chimie organique*, 2004, 4^e ed, DeBoeck.

30. Crowell P.L., Gould M.N.; *Crit. Rev. Oncog.*, 1994, 5, 1 – Elson C.E. ; *J. Nutr.*, 1995, 125, 1666S – Elson C.E., Peffley D.M., Hentosh P., Mo H. ; *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1999, 221, 294 – Haag J.D., Lindstrom M.J., Gould M.N. ; *Cancer Research*, 1992, 52, 4021 – Elegbede J.A., Elson C.E., Qureshi A., Tanner M.A., Gould M.N. ; *Carcinogenesis*, 1984, 5, 661

31. Gelb M.H., Tamanoi F., Yokoyama K., Ghomashchi F., Esson K., Gould M.N. ; *Cancer Letters*, **1995**, 91, 169.
32. Lim P.F.C., Liu X.Y., Kang L., Ho P.C.L., Chan Y.W., Chan S.Y. ; *Int. J. Pharm.*, **2006**, 311, 157.
33. Gillij Y.G., Gleiser R.M., Zyga  Mosquito repellent activity of essential oils of aromatic plants..., *Bioresour.* 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2007.04.066.
34. Brevet 4,511,488, **1983**, Penetone Corporation.
35. Byrne C.M., Allen S.D., Lobkovsky E.B., Coates G.W. ; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11404.
36. Bordenca C., Allison R.K., Dirstine P.H. ; *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 43, 1196.
37. Brian gregoire, «Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de 'anion interfoliaire. », thèse de doctorat, LCPME – Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR 7564 – CNRS- Université de Lorraine, 2012.
38. Flink, G., *Arkiv Kemi Min Geol*, 1910. **3**: p. 1-166.
39. Flink, G., *Z Kryst Min*, 1914. **53**: p. 409-420.
40. Foshag, W.F., *Proc US Nat Museum*, 1920. **58**: p. 147-153.
41. Feitknecht, W., Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. *Helvetica Chimica Acta*, 1938. **21**(1): p. 766-784.
42. Feitknecht, W. and M. Gerber, Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. *Helvetica Chimica Acta*, 1942. 25(1): p. 131-137.
43. Allmann, R., Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion *American Mineralogist*, 1968. **53**: p. 1057-1059.
44. Ross, G.J. and H. Kodama, Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite *American Mineralogist*, 1967. 52: p. 1036-1047.
45. K.HEDUIT, N. PATOUILLET cour « génialité sur la structure cristalline » Ecole Technique Supérieure de Chimie de l'Ouest ANGERS Ouest de la **France** site internet eduscol.education.fr/rnchimie/chi_gen/.../01_structure_cristalline.pdf
46. LAURENT MARESCOT «modélisation directe et inverse en prospection électrique sur des structures 3D complexes par la méthode des éléments finis» thèse de doctorat université de NANTES 2004

47. GUILAUME RENAUDIN «étude d'une famille d'hydroxyde double lamellaire d'aluminium et de calcium » thèse de doctorat Université HENRI POICARE, NANCY I 1998.
48. T. KAMEDA; M. SAITO, Y. UOZUMI «Preparation and Characterisation of Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate» *Transactions* vol.47. pp 923-930 (2006).
49. L. Bigey, C. Depège, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, Colloque C(1997) 949.
50. J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, Ed. Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
51. Herveroussel «study of the formation of the layered double hydroxide [Zn-Cr-Cl]» *Chem. Mater.* 2001.
52. CHRISTOPHE VAYSSE «caractérisation, structurale d'hydroxydes doubles lamellaire contenant des anion oxométallates (MO,W) ou acrylate intercalés » thèse de doctorat Université BORDEAU 2001.
53. D.BASU, A.DAS, K.WERNER STÖCKELHUBER, U.WAGENKNECHT, GERT HEINRICH « Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites » *journal Progress in Polymer Science* JPPS-824; No. of Pages 33 (2013).
54. M. DEL ARCO, E. CEBADERA, S. GUTIERREZ, C. MARTÍN, M.J. MONTERO, V. RIVES, J. ROCHA, M.A. SEVILLA « Mg ,AL layered double hydroxides with intercalated indomethacin: synthesis, characterization, and pharmacological study» *journal of pharmaceutical sciences* vol. 93, pp1649-1658 2004.
55. FREDERICK. L. THEISS «Synthesis and Characterisation of Layered Double and their application for water purification » mémoire de master University of Technology, Brisbane Queensland 4001 AUSTRALIA. 2012.
56. B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.
57. J. You, A. G. Kaliniche, D. Moore, Y. Kim; NMR study of ion structure and dynamics in hydrotalcit-like compounds; *American Mineralogist* 85 (2000) 173-180.
58. SERVANE BLANQUE « optimisation l'implantation ionique et du recuit thermique de SiC » thèse de doctorat université AUTONOMA BARCELONE 2004.
59. ALA EDDINE BOUAZIZ «contribution à l'étude géologique des argiles maestrichtiennes le long de la limite nord ouest de oued BOU SELLEM, SITIF, ALGERIE » » BADJI MOKHTAR ANNABA 2012.
60. S. Carlino, *Solid State Ionics*, (1997), 98 - 73.

61. BEKKOUCHE Mohamed, «Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M = Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau», mémoire de magistère, université d'ORAN Mohamed Boudiaf.
62. S. Yariv, H. Cross, In « Organoclay Complexes and Interactions », (S.Yariv, H.Cross,Eds), Marcel Dekker, New York (2001) p. 463-566.
63. Choy J.-H., Kwak S.Y., Park J.S., Jeong Y.J. and Portier J., J. Am. Chem. Soc. 121(1999), 1399.
64. Choy J.-H., Kwak S-Y., Jeong Y-J. and Park J-S., Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors, Angew. Chem. 22 (2000), 112.
65. Aisawa S., Hirahara H., Takahashi S., Umetsu Y. and Narita E., Stereoselective intercalation of hexose for layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction Chem. Lett. 33 (2004), 306.
66. H.Nakayama, Wada N. and Tshako M., Inter. J. Pharm. 269 (2004), 469.
67. M. L. Kantam, B. M. Choudary, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, Chem. Commun., (1998) 1033.
68. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, J. Catal., 151 (1995) 60.
69. M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Vely, Catal. Lett., 79 (2002) 157.
70. A. Vaccari, Catal. Today, 41 (1998) 53.
71. J. H. Choy, S. Y. Kwak, Y.J.Jeong, J.S. Park, Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. Angew Chem., Int. Ed. Engl. 39 (2000)4041-4045.
72. YE KUANG «morphologies, preparations and applications of layered double hydroxide micro-/nanostructures» journal materials 2010.
73. FRANTIŠEK KOVANDA« layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of ldh/polymer nanocomposites» Acta Geodyn. Geomater., Vol. 6,2009.
74. A. Mendiboure and R. Schöllhorn, Rev. Chim. Miner., 23 (1986) 819.
75. A. Hous, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, App. Catal.B.
76. Mohamed Aissou « Le limonène en tant que bloc de production agrochimique pour la synthèse et l'extraction de composés bioactifs », département de chimie industrielle, Juin 2016.
77. Boukhari Radia , le cadre du projet de fin d'étude d'ingénieur , université de Blida 2011.
78. Cours de chromatographie (Master de Chimie 1ère année) Faculté des Sciences d'Orsay.

79. TEISSIER Thomas. « Chromatographie en Phase Gazeuse CPG » Université de Créteil-Paris XII MADET Nicolas. Année universitaire 2003/2004.
80. Université de Lille1 sciences et technologies. Techniques/CPG/Principe de fonctionnement.
81. Kefif Fatma. « Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application dans l'adsorption d'un colorant » université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. Année universitaire 2009/2010.
82. E. L. Crepaldi, J. Tronto, L. P. Cardoso, J. B. Valim., Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 211 (2002) 103-114.
83. F.Cavani, F.Trifiro and A.Vaccari, Catal Today 11 (1991) 173.
84. X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao, J. Li., Solid State Sci. 11 (2009) 376–381.
85. Le linalol dans les huiles essentielles, compagnie-des-sens.
86. Yitzhak Marcus, The Properties of Solvents, vol. 4, Angleterre, John Wiley & Sons, 1999, 239 p.
87. L'alpha-terpinéol dans les huiles essentielles, Compagnie des Sens.
88. Mentha-2,8-dien-1-ol - The Good Scents Company
89. Crowell, PL; Kennan, WS; Haag, JD; Ahmad, S; Vedejs, E; Gould, MN (1992). "Chemoprevention of mammary carcinogenesis by hydroxylated derivatives of d-limonene". Carcinogenesis.
90. Lange, N.A. et Dean, J.A., Lange's handbook of chemistry. 13 éd. Montréal: McGraw-Hill Book. (1985).
91. J AntimicrobChemother. 2004 Jul; 54(1):46-55. Epub 2004 Jun 16.
92. L' oxyde de limonène, the good scents company.
93. ITekem Base de Spectres de Masse.

Protected by PDF Anti-Copy Free

(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)





ANNEXES



Protected by PDF-XChange
PDF-XChange Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



Figure 1 : Montage expérimentale de la préparation des catalyseurs



Figure 2 : Catalyseurs préparés et calcinés à 600°C.



Figure 3 : Bromure de potassium (KBr)

Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



Figure 4 : Presse pastille Specac.

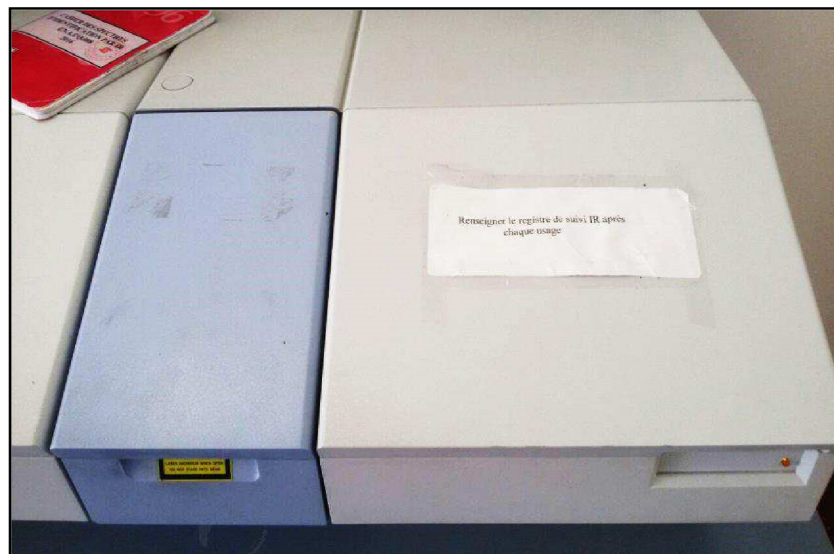


Figure 5 : Appareil Perkin Elmer.

Protected by PDF Anti-Copy Free
(Upgrade to Pro Version to Remove the Watermark)



Figure 6 : (R)-(+)-Limonène.

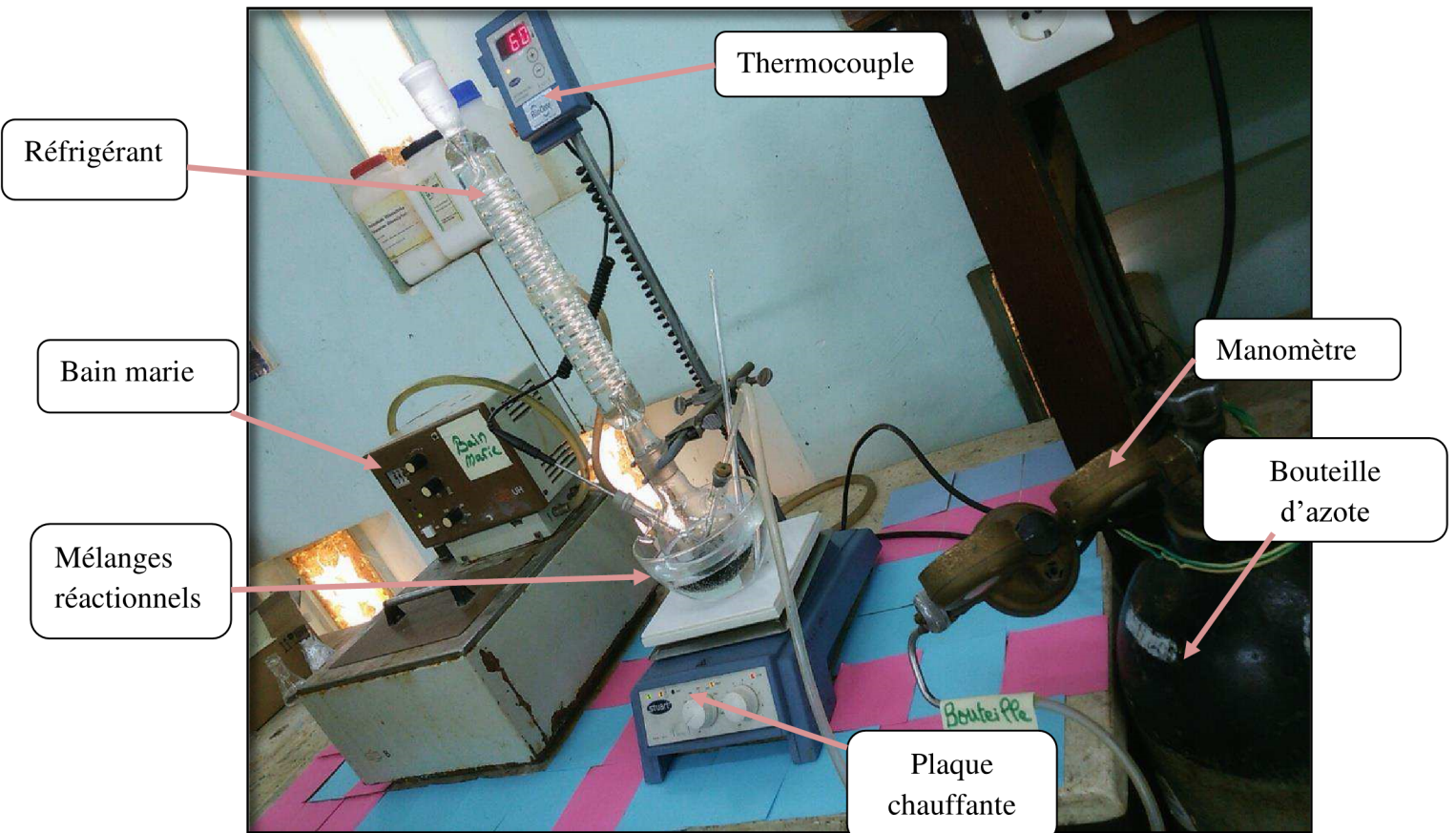


Figure 7 : Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène.