

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**

**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DE BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



## **MEMOIRE DE MASTER**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER II EN GENIE DES PROCEDES**

**Option : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX**

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

Par :

***M<sup>elle</sup> Hafsa LOUMI***

Soutenue le 21 septembre 2015 devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> CHEKNANE	Président
M <sup>me</sup> CHEMAT	Encadreur
M <sup>me</sup> TAOUALIT	Examineur
M <sup>me</sup> EL MAHDI	Examineur

**Promotion 2015**

## *Dédicace*

*À l'occasion de la réalisation de ce mémoire de master,*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma très chère mère, qui a toujours été présente pour moi, dans les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi avec ses prières, pour ses grands sacrifices et tout l'amour quelle me porte.*

*Mon très cher père, pour tout ses conseils et pour toute la confiance qu'il a mise en moi et pour son dévouement pour mon bonheur : que dieu me le garde.*

*À mes frères Karim, Belkacem et Hakim*

*À ma sœur Ghania*

*À mon cher oncle mostapha*

*À mes cousins et cousines*

*À mes amis et spécialement : Khalida, Ahlem, Asma, Selma, Fatima, Rahma, Houda, Hakima, Lamia, Hadjer, Medjda, Chahra, Souad, Zaki, Oussama*

*À tout la promotion 2015*

*À tous ceux qui connu LOUMI Hafsa*

## REMERCIEMENTS

*En premier lieu, Je remercie Dieu « الله » le tout puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donné la force de concevoir ce modeste travail.*

*Le travail qui fait l'objet du présent mémoire à été réalisé au laboratoire 206 de département de génie des procédés, la faculté de technologie à l'université « BLIDA.1. »*

*Mes plus vifs et sincères remerciements s'adressent à ma directrice de thèse 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 m'ont permis de mener à bien cette thèse.*

*C'est un plaisir autant qu'un devoir d'exprimer mes gratitudes à tous les personnes ayant contribué, chacun à sa manière, pour le bon déroulement de notre formation.*

*Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciement à monsieur le professeur W. NACEUR et madame BOUAROURI Katiba et qui m'ont énormément aidé et soutenu seconde après seconde dans cette étape très importante et pour les encouragements et la confiance qu'elles ma témoignés tout au long de cette recherche.*

*Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail en plus particulier à : Mr RACHID, Mr H. BOUTOUMI, Mr BELKACEM et M<sup>me</sup> NAFISSA.*

*Merci à Mr Mohamed Aïssou pour son aide.*

*Je tiens également à remercier tout les membres jury pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Enfin, Un très grand merci à mes parents pour leurs innombrables sacrifices, à mes frères, à ma sœur, à mes collègues de technologie des matériaux et mes amies qui m'ont toujours entouré et aidé de près ou de loin.*

## المخلص

الهدف الرئيسي من عملنا هو دراسة الأكسدة الانتقائية لليمونين بواسطة المحفزات هيدروكسيد مزدوجة الطبقات المكلسة و غير المكلسة Mg-Fe-HDL و Fe-Al-HDL . الليمونين و هو الهيدروكربونية تربين الذي يتم استخلاصه من قشور البرتقال و له رائحة الفواكه الممتعة.

تم تحضير المحفزات بطريقة الترسيب و التي تم توصيفهم بواسطة خاصية XRD الذي اكد وجود قمم مميزة للهيكلة هيدروتاليسيت للمحفزات الغير مكلس. و بعد التكليل في  $600^{\circ}\text{C}$  كشف حيود الاشعة السينية انهيار هيكل هيدروتاليسيت لتشكل اكسيد المعادن. مطياف الاشعة تحت الحمراء بين وجود ايون ملح حمض الكربونيك و خاصية MEB تؤكد على الشكل البلوري للمحفزات.

اكسدة الليمونين بمختلف المحفزات يعطي معدل التحويل بين 17,74% و 34.84% على التوالي بالنسبة ل :

Fe-Al-HDL و Mg-Fe-HDL المكلس مما سمح بانتاج  $\delta$ -3-carene, Beta myrcene و

Sabinene, Mg-Fe-HDL بوجود.

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

## **RESUME**

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

Les catalyseurs préparés par la méthode de co-précipitation sont caractérisés par la DRX qui confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques pour des catalyseurs non calcinés. Après calcination à 600°C, la diffraction des rayons X révèle l'effondrement de la structure de l'hydrotalcite pour former des oxydes métalliques. La spectroscopie infra-rouge montre l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés et le MEB confirme l'aspect cristallin des HDL.

L'oxydation catalytique du limonène par différents catalyseurs HDL donne des taux de conversion entre 34,84 %, 17,74%, respectivement pour les catalyseurs Mg-Fe-HDL, Fe-Al-HDL calciné. Cela a permis de synthétiser le bêta myrcène, la sabinène et le delta 3-carène en présence de Mg-Fe-HDL.

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

## **ABSTRACT**

The objective of our work is to prepare and characterize catalysts of the Layered double hydroxide type: Mg-Fe-HDL, Fe-Al-HDL (calcined and not calcined) in order to test them in the reaction of catalytic oxidation of the limonene which is a hydrocarbon resulting from waste of orange barks.

The catalysts prepared by the method of coprecipitation are characterized by the DRX confirm obtaining the structure hydrotalcite by the presence of the characteristic peaks for not calcined catalysts. After calcinations with 600°C, the diffraction of x-rays reveals the collapse of the structure of hydrotalcite to form metallic oxides. The infrared spectroscopy shows obtaining the bands characteristic of the hydrotalcite containing of the anions inserted carbonates and the MEB confirm the form cristtalin of the HDL.

The catalytic oxidation of limonene by various catalysts hydrotalcite gives rates of conversion between 34,84%, 17,74%, respectively for the catalysts Mg-Fe-HDL, Fe-Al-HDL calcined. That made it possible to synthesize beta myrcene, sabinene, delta 3-carene in the presence of Mg-Fe-HDL.

**Key words:** limonene, catalytic oxidation, layered double hydroxide.

# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE 1 : Revue bibliographique.....	3
1.1. INTRODUCTION.....	3
1.2. OXYDATION CATALYTIQUE DU LIMONENE.....	3
1.2.1. Analyse comparative des résultats de l'étude de la réaction d'oxydation du limonène.....	3
1.2.2. Huile essentielle d'écorces d'orange.....	11
1.2.2.1. Caractéristiques du limonène.....	12
1.2.2.2. Utilisations.....	13
1.3. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES.....	14
1.3.1. Historique.....	14
1.3.2. Description de la structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	15
1.3.2.1. Composition de feuillet (Nature de $M^{II}$ et $M^{III}$ ) .....	16
1.3.2.2. Espace interfeuillet.....	16
1.3.3. Méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	18
1.3.3.1. Coprécipitation.....	18
1.3.3.2. Echange anionique.....	19
1.3.3.3. Reconstruction.....	19
1.3.4. Application des hydroxydes doubles lamellaires.....	20
1.3.4.1. Pourquoi les HDL sont utilisés en catalyse ?.....	20
1.3.4.2. Echangeurs anionique et adsorbants.....	21
1.3.4.3. Electrochimie.....	21
1.3.4.4. Applications médicales .....	21
1.3.4.4.1. Les agents antiacides et antipepsiniques.....	21
1.3.4.4.2. Traitement des déficiences en fer.....	22
1.3.4.5. Autres applications.....	22

1.3.5. Techniques de caractérisations des HDL.....	23
1.3.5.1. Diffraction des rayons X.....	23
1.3.5.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	23
1.3.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	23
1.3.5.4. Surface spécifique BET (Brunauer, Emmet et Teller).....	24
1.3.5.5. Analyses thermiques.....	24
1.3.5.5.1. Technique d'analyse thermique différentielle (A.T.D).....	24
1.3.5.5.2. Technique d'analyse thermogravimétrique (A.T.G).....	25
CHAPITRE 2 : Matériels et Méthodes.....	26
2.1. INTRODUCTION.....	26
2.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX ...	26
2.2.1. Protocole de synthèse.....	26
2.2.2. Techniques de caractérisation des matériaux .....	28
2.2.2.1. Diffraction des rayons X.....	28
2.2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	29
2.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
2.3. DISTILLATION DE L'HUILE ESSENTIELLE BRUTE.....	29
2.4. TEST CATALYTIQUE.....	31
2.4.1. Oxydation du limonène.....	31
2.4.2. Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG).....	32
2.4.2.1. Conditions opératoires. ....	33
CHAPITRE3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	34
3.1. INTRODUCTION.....	34
3.2. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS .....	34
3.2.1. Diffraction des rayons X.....	34
3.2.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	37
3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	40
3.3. RESULTAT DE LA DETERPENATION PAR DISTILLATION DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE.....	46

3.4. TEST CATALYTIQUE .....	48
3.4.1. Taux de conversion du limonène.....	48
3.4.2. Comparaison des taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé.....	49
3.4.3. Changement des paramètres.....	51
3.4.3.1. Effet de la température.....	52
3.4.3.2. Effet de masse.....	52
3.5. IDENTIFICATION PAR GC/MS DES PRODUITS DE LA REACTION D'OXYDATION CATALYTIQUE DU LIMONENE.....	53
CONCLUSION.....	55
REFERENCES	
ANNEXES	

## Liste des figures

Figure 1.1: Première réaction d'oxydation du limonène en présence du Chlorure de Nitrosyle.....	3
Figure 1.2 : Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs .....	4
Figure 1.3 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le PdCl <sub>2</sub> -CuCl <sub>2</sub> .....	4
Figure 1.4 : Produits d'oxydation du limonène .....	4
Figure 1.5 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le cobalt acétyla cétonate supporté sur charbon actif .....	5
Figure 1.6 : Produits d'oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41 .....	6
Figure 1.7 : Produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15.....	7
Figure 1.8: Oxydation du limonène par le catalyseur V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	7
Figure 1.9 : Oxydation du limonène à l'aide de CO <sub>2</sub> à haute pression en tant que milieu réactionnel .....	8
Figure 1.10 : Structure chimique de limonène .....	12
Figure 1.11 : Représentation de la structure de l'hydrotalcite .....	16
Figure 1.12 : Représentation schématique de la Structure des HDL .....	17
Figure 1.13 : Méthodes de synthèse des HDL .....	18
Figure 1.14 : Divers domaines d'application des HDL .....	20
Figure 2.1 : Etapes de préparation des catalyseurs HDL par la méthode de coprécipitation.....	27
Figure 2.2 : Catalyseurs préparés et calcinés à 600°C .....	28
Figure 2.3: Schéma du principe de la technique de distillation de l'huile essentielle brute.....	30
Figure 2.4: Huile essentielle avant et après la distillation.....	30
Figure 2.5 : Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène.....	31
Figure 2.6: Schéma simplifié du chromatographe en phase gazeuse .....	33

Figure 3.1 : Spectre DRX du solide Mg-Fe-HDL non calciné.....	35
Figure 3.2 : Spectre DRX du solide Fe-Al-HDL non calciné .....	35
Figure 3.3 : Spectre DRX du solide Mg-Fe-HDL calciné.....	36
Figure 3.4 : Spectre DRX du solide Fe-Al-HDL calciné .....	36
Figure 3.5 : Spectre IR du catalyseur Mg-Fe-HDL non calciné .....	37
Figure 3.6 : Spectre IR du catalyseur Fe-Al-HDL non calciné .....	38
Figure 3.7 : Spectre IR du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné .....	39
Figure 3.8 : Spectre IR du catalyseur Fe-Al-HDL calciné.....	39
Figure 3.9 : Micrographie du catalyseur Mg-Fe-HDL non calciné.....	41
Figure 3.10 : Micrographie du catalyseur Fe-Al-HDL non calciné.....	41
Figure 3.11 : Micrographie du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné.....	42
Figure 3.12 : Micrographie du catalyseur Fe-Al-HDL calciné.....	42
Figure 3.13 : Spectre MEB pour Mg-Fe-HDL non calciné.....	43
Figure 3.14 : Spectre MEB pour Mg-Fe-HDL calciné.....	43
Figure 3.15 : Spectre MEB pour Fe-Al-HDL non calciné.....	44
Figure 3.16 : Spectre MEB pour Fe-Al-HDL calciné.....	44
Figure 3.17 : Différents constituants de l'huile essentielle d'orange.....	47
Figure 3.18 : CPG du limonène avant la distillation.....	47
Figure 3.19 : CPG du limonène après la distillation.....	48
Figure 3.20 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Mg-Fe -HDL calciné.....	49
Figure 3.21 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Fe-Al-HDL calciné.....	50
Figure 3.22 : Histogramme de taux de conversion en fonction des catalyseurs.....	51

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Réactions d'oxydation du limonène .....	9
Tableau 1.2 : Caractéristique physico-chimique de limonène .....	13
Tableau 3.1 : Composition élémentaire des quatre catalyseurs obtenus par le MEB .....	45
Tableau 3.2 : Composition de l'huile essentielle d'orange avant la distillation .....	46
Tableau 3.3 : Effet de la température sur la réaction d'oxydation du limonène .....	52
Tableau 3.4 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du limonène.....	52

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

HDL : Hydroxyde double lamellaire.

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.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Peroxyde d'hydrogène.

CNTP : Conditions normales de température et de pression.



**Introduction**

**Générale**

## INTRODUCTION GENERALE

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, facilité de mise en œuvre et coût faible [1].

En général, 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) [2]. Pour la majorité des structures lamellaires, la cohésion structurale au sein des feuillettes est assurée par des liaisons entre les atomes, suivant la nature chimique des groupements de surface. La morphologie et la structure cristalline de ses composés confèrent à ces matrices des propriétés physico-chimiques bien spécifiques dont l'étude est intéressante tant d'un point de vue fondamental qu'applicatif [3].

L'oxydation catalytique représente un processus fondamental pour la production des hydrocarbures fonctionnalisés et des produits chimiques finaux. La faible sélectivité, la faible stabilité et le coût élevé des catalyseurs, sont des inconvénients pour ces réactions. 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 [4].

La valorisation des déchets de l'industrie agro-alimentaire présente un impact économique très important. Parmi ces déchets, les écorces d'oranges peuvent être utilisées par distillation pour produire de l'huile essentielle constituée essentiellement de «limonène ». Il est utilisé comme arôme dans les parfums, savons, crèmes, lotions et détergents. Le limonène est un réactif qui est utilisé dans les réactions d'oxydations pour synthétiser des intermédiaires pharmaceutiques, agro-alimentaires [5].

L'objectif de notre étude est de tester les matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDL) pour l'oxydation catalytique du limonène afin de produire des matières actives à forte valeur ajoutée.

La structure de notre mémoire est organisée comme suit :

La première partie de ce travail résume l'étude bibliographique, des hydroxydes doubles lamellaires et l'oxydation catalytique du limonène.

La deuxième partie comporte :

- Synthèses et caractérisations des catalyseurs (Mg-Fe-HDL et Fe-Al-HDL) par co-précipitation.
- Déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'orange.
- Oxydation catalytique du limonène.

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

# **Chapitre 1**

**Revue**

**Bibliographique**

# CHAPITRE 1

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

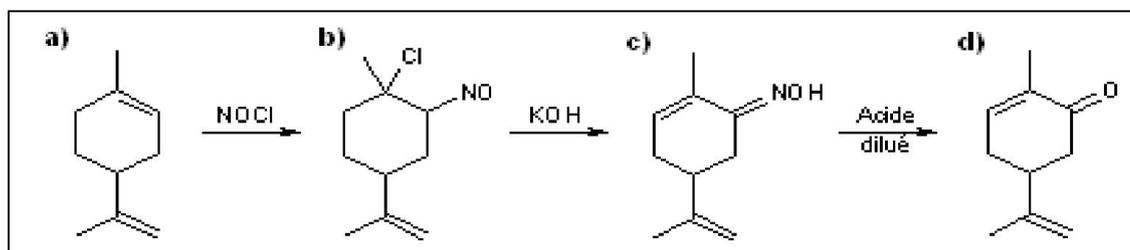
### 1.1. INTRODUCTION

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-Fe-HDL et Fe-Al-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.

### 1.2. OXYDATION CATALYTIQUE DU LIMONENE

#### 1.2.1. Analyse comparative des résultats 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 comme la montre la figure 1.1.



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

Figure 1.1: Première réaction d'oxydation du limonène en présence du Chlorure de Nitrosyle [6]

En comparant l'oxydation catalytique du limonène pour différents types des catalyseurs : PdCl<sub>2</sub> ; CuCl<sub>2</sub> ; LiCl, Alexandre et al [7] en 2002 (figure 1.2) produit du carvone. Ce système a amélioré la sélectivité en carvone à 50%.

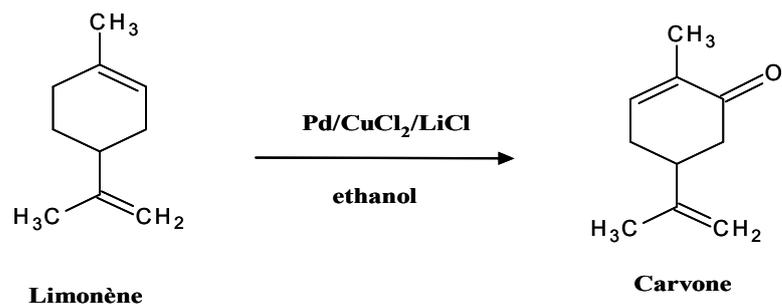


Figure 1.2: Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs [7]

En 2003, Juan Bussi et Alejandro López [8] 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 1.3.

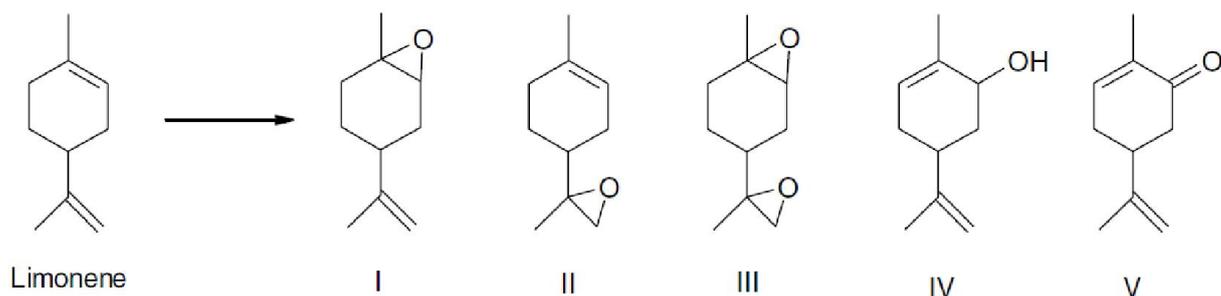


Figure 1.3 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  [8]

En 2004, López et al [9] avaient trouvé une meilleure performance, par le palladium supporté sur du cuivre-magnésium-aluminium HDL.

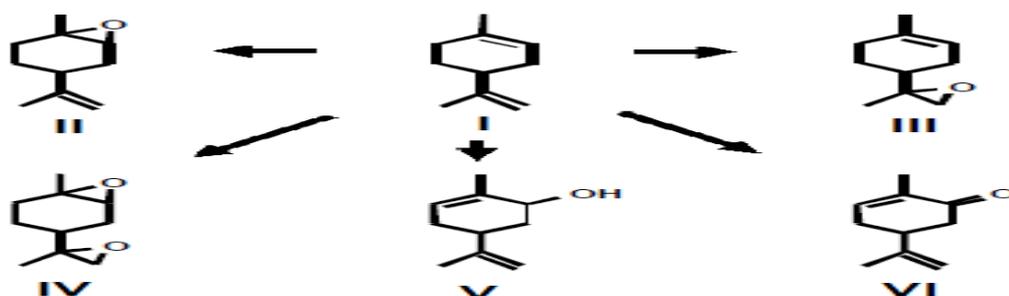


Figure 1.4: Produits d'oxydation du limonène [9]

Toute fois, P. Oliveira, A.M. Ramos en 2005 [10] avaient étudié l'oxydation du limonène en présence du cobalt acétylacétonate supporté sur charbon actif comme catalyseur (figure 1.5), avec une conversion final maximal de 95 % et des sélectivités de carvone 11,3 % et de carveol 7,8 %.

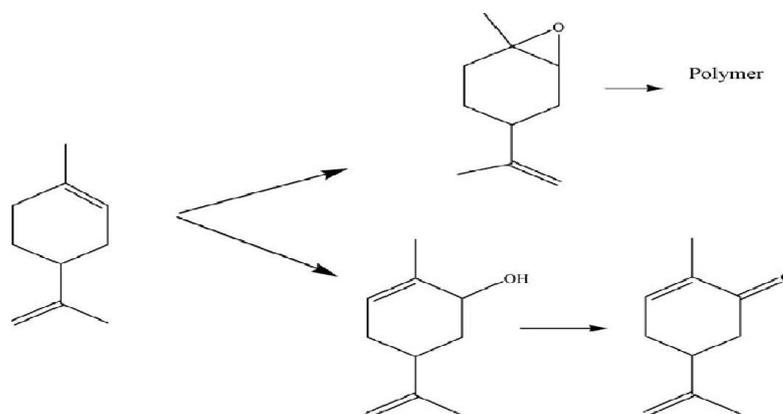


Figure 1.5 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le cobalt acétyla cétonate supporté sur charbon actif [10]

Dans la même année en 2005, M. V. Cagrollo et al 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% [11], les produits d'oxydations de cette réaction sont illustrés sur la figure 1.6.

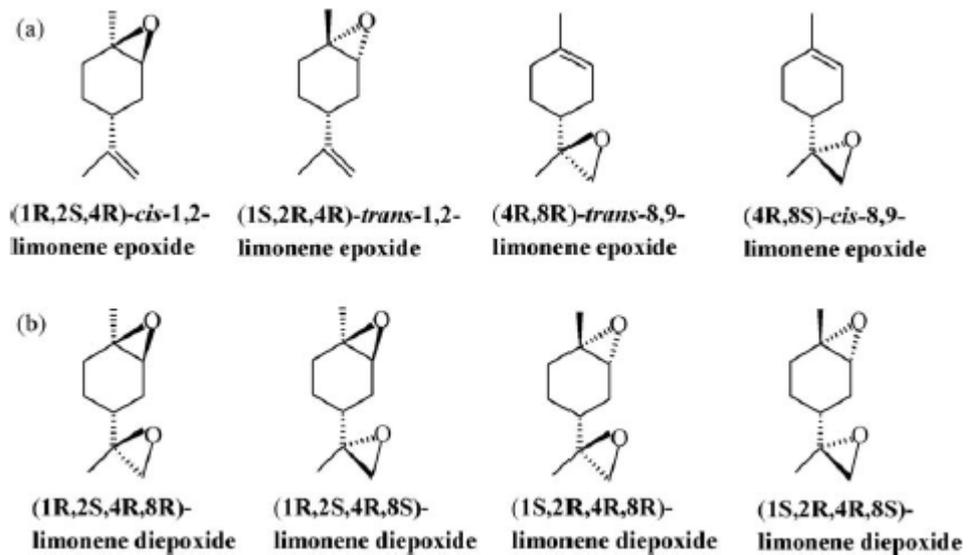
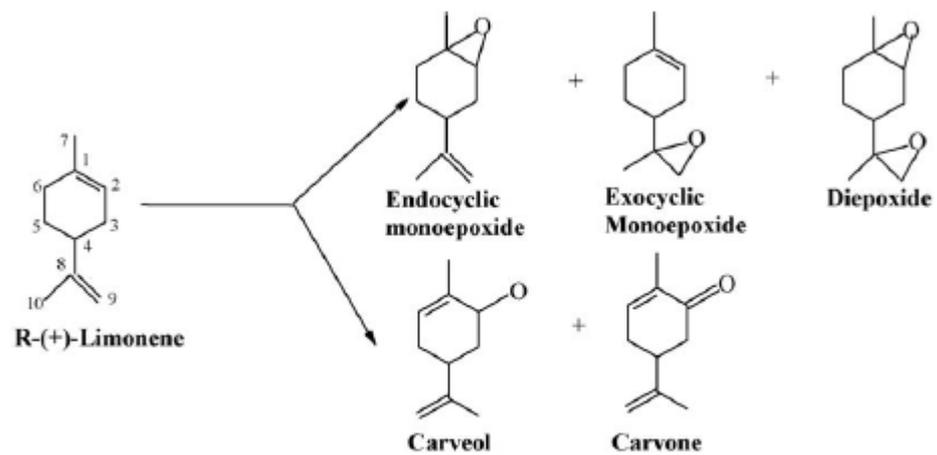


Figure 1.6: Produits d'oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41 [11]

De son côté, Lakshi Saikia et D. Srinivas en 2006 [12] 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-SO<sub>3</sub>-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 1.7 montre les produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15.

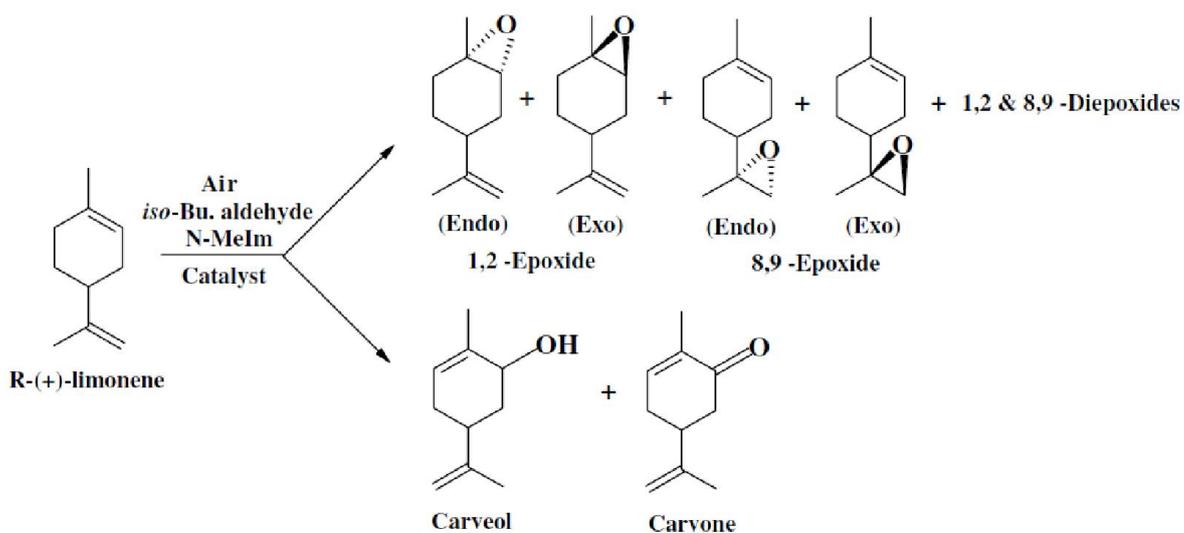


Figure 1.7: Produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15 [12]

Dans la même année 2006, P. Oliveira et al [13] avaient réalisé l'oxydation du limonène avec le catalyseur  $V_2O_5/TiO_2$ , 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 1.8.

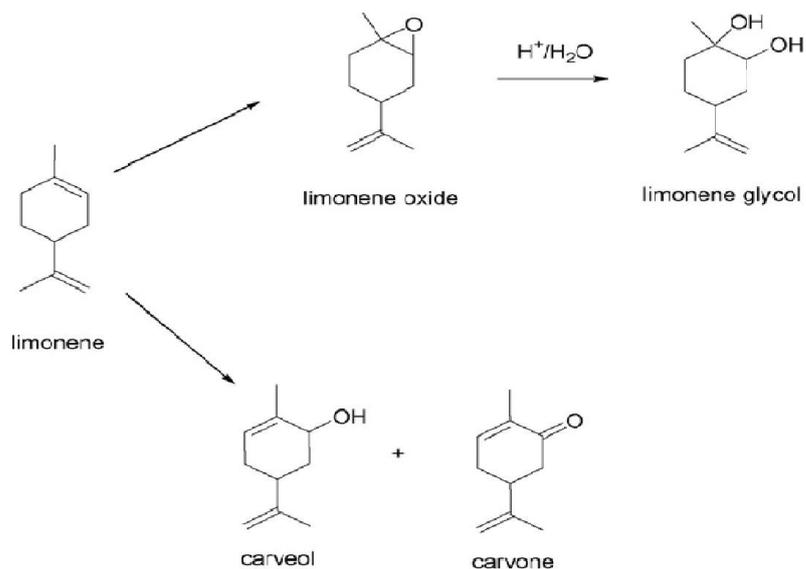


Figure 1.8 : Oxydation du limonène par le catalyseur  $V_2O_5/TiO_2$  [13]

En 2011, A. Nunes et al. ont étudiée l'effet de l'équilibre de phase sur la cinétique d'O<sub>2</sub> dans une réaction d'oxydation du limonène à l'aide de CO<sub>2</sub> avec une haute pression en tant que milieu réactionnel. [14] Figure 1.9 :

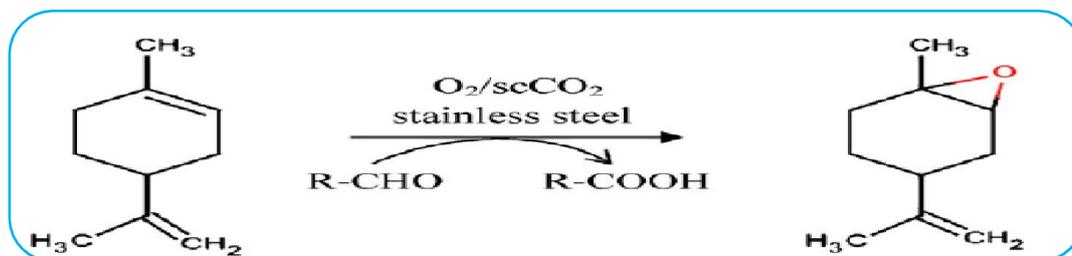


Figure 1.9: Oxydation du limonène à l'aide de CO<sub>2</sub> à haute pression en tant que milieu réactionnel [14].

En 2011, dans le cadre du projet de fin d'étude d'ingénieur, Boukhari Radia a réalisé l'oxydation catalytique du limonène pour 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% [15].

La même année, dans le cadre de mémoire de Master, Arab Walid 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 différents proportions d'imprégnation et température de calcination et un sélectivité de 48% en carvone [16] .

En 2012 [17], Andrés Pena et Santiago Veiga 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 carveol et la carvone représentent 45-60 % de la quantité entière de produits.

Les études récentes d'Agnieszka Wróblewska en 2014 [18] 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-époxylimonène moins élevées.

Le tableau 1.1 résume les différents travaux récents de la réaction d'oxydation catalytique du limonène sur différents catalyseurs.

Tableau 1.1: Réactions d'oxydation du limonène

catalyseur	Taux de conversion (%)	Sélectivité (%)	Référence
PdCl <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> LiCl <sub>2</sub>	-	Carvone = 50	Alexandre et al [2002]
Pd-CuCl <sub>2</sub>	70	1,2-époxylimonène = 9 8,9-époxylimonène = 11 Carvone = 12 Carveol = 12	Juan Bussi et Alejandro Lopez [2003]
Pd/HDL (poudre)	47	Epoxylimonène = 40 Carveol = 14 Carvone = 15	López et al [2004]
Pd-Cu/C (Poudre)	32,7	Epoxylimonène = 33,4 Carveol = 15,9 Carvone = 14,8	
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. Cagrolio et al [2005]

catalyseur	Taux de conversion (%)	Sélectivité (%)	Référence
SBA-15-Mn	21,1	1,2 epoxyde de limonène = 100	Lakshi Saikia et D. Srinivas [2006]
SBA-15-pr-SO <sub>3</sub> -Mn	69,2	1,2 epoxyde de limonène = 82 8,9 epoxyde de limonène = 8 1,2-diepoxyde et 8,9-diepoxyde = 2,6 Carvone = 3,7 Carveol = 3,7	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	98,1	Limonène glycol = 7,3 Carvone = 5,1 Oxyde de limonène = 1,2 Polymère = 84,9	P.Oliveira et al [2006]
Fe-SBA-15	99,87	Alpha-Terpinolène = 5,95 Cyclohexanone = 23,86 Glycocyanidine = 22,78 Cis-oxyde de linalol = 17,10 Epoxylylinalol = 7,39 1, 3,8-para-Menthatriène = 3,68	P.F.E d'ingénieurat de Boukhari Radia [2011]
Fe-FSM-16	99,76	Cis-oxyde de linalol = 34,99 Epoxylylinalol = 22,25	
Fe-HDL	99,80	Alpha-Terpinolène = 57,90  Cis-oxyde de linalol = 1,70  1, 3,8-para-Menthatriène = 14,59	

catalyseur	Taux de conversion (%)	Sélectivité (%)	Référence
CoO supporté sur charbon actif	Entre 5 à 33	Carvone = entre 48 à 73	Mémoire de master d'Arab Walid [2011]
Cr-Co-HDL	99,75	cis-oxyde de linalol	Mémoire de master de Douiou Safia [2012]
Cr-Ni-HDL	90,70	Epoxylylinalol, cis-4-décémal	
TS-1	2	1,2-epoxylylimonène = 93 Diol de 1,2 epoxylylimonène = 7	Agnieszka Wróblewska [2014]
Ti-SBA-15	6	1,2-epoxylylimonène = 11 Diol de 1,2 epoxylylimonène = 12 Carvone = 13 Perillyl alcool = 64	

### 1.2.2. Huile essentielle d'écorces d'orange

Les H.E sont définis comme étant des extraits volatils et odorants, que l'on extrait de certains végétaux par distillation à la vapeur d'eau, pressage ou incision des végétaux qu'ils contiennent. Elles se forment dans un grand nombre de plantes comme sous produit du métabolisme secondaires. Les H.E ont des propriétés et des modes d'utilisation particuliers [19].

L'huile essentielle d'écorces d'orange est composée en très grande partie de limonène (de 91 à 97 %) et constitue donc une source naturelle intéressante de ce composé. Cependant, il a été identifié par chromatographie en phase gazeuse 14 autres composés dans l'huile obtenue par pressage.

La composition des huiles essentielles est très complexe. Terpènes, aldéhydes, cétones, phénol, lactones, esters, sont des composants que l'on retrouve dans les huiles essentielles [20]

#### 1.2.2.1. Caractéristiques du limonène

Le limonène  $C_{10}H_{16}$  est un hydrocarbure terpénique présent dans de nombreuses huiles essentielles à partir desquelles il peut être obtenu par distillation. Le limonène est notamment utilisé en parfumerie.

Le limonène est une molécule pouvant être utilisée pour la synthèse totale de molécules naturelles complexes. De plus, la chiralité du limonène peut permettre de synthétiser d'autres molécules chirales [21].

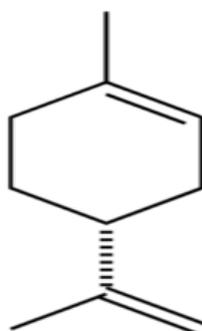


Figure 1.10: Structure chimique de limonène [21]

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 [21].

Tableau 1.2: Caractéristique physico-chimique de limonène

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

#### 1.2.2.2. Utilisations

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 année. L'industrie ne pouvait laisser ce perdre une telle quantité de matière première et diverses applications ont été envisagées, du domaine médical à la fabrication de plastiques.

Le limonène est le principe constituant des agrumes qui donne l'odeur, il est utilisé alors dans l'industrie agroalimentaire ainsi que dans l'industrie pharmaceutique pour parfumer les médicaments. Il est également utilisé dans les produits nettoyants pour son odeur rafraichissante orange-citron et son effet dissolvant.

Ainsi, le limonène est également de plus en plus utilisé comme solvant, notamment le dégraissage des machines, puisqu'il est produit depuis une source renouvelable, l'huile de citrus, comme un sous-produit de la fabrication de jus d'orange. Le limonène est utilisé comme solvant à peinture lorsqu'elle est appliquée sur du bois, préparation de plastiques, solvant industriel... [22]. L'utilisation du limonène est très fréquente dans les produits cosmétiques aussi.

En plus de son agréable parfum fruité, nous nous sommes intéressés dans notre étude au limonène en qualité de réactif en synthèse organique.

## 1.3. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

### 1.3.1. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires ; souvent dénommés par l'acronyme HDL, connaissent un intérêt croissant depuis quelques décennies et aujourd'hui, ils sont largement étudiés par de nombreux laboratoires de recherche. Ils ont d'abord été découverts à leur état de minéraux naturels [23] puis comme matériaux obtenus de manière synthétique par plusieurs méthodes comme, par exemple, la précipitation contrôlée de solution de sels métalliques par une base [24]. Ces matériaux synthétiques appartiennent à la famille appelée « la famille des argiles anioniques » en raison de leurs structures formées par des feuillets. Le plus souvent, ils sont appelés hydroxydes doubles de métaux lamellaires. Le premier minéral naturel découvert a été appelé « hydrotalcite ». [25].

La première formule exacte de l'hydrotalcite,  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$ , et d'autres composés isomorphiques, fut présentée en 1915 par E. MANASSE, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). Il fut ainsi le premier à admettre que les ions carbonate étaient essentiels dans ce type de structure [26], alors que l'idée la plus courante à l'époque, et qui persista pendant plusieurs années, était que ces composés étaient simplement des hydroxydes mixtes. Par ailleurs, sur la base des analyses par diffraction de rayons X, AMINOFF et BROOME [27] démontrèrent l'existence de deux polytypes de l'hydrotalcite, le premier ayant une symétrie rhomboédrique (3R) et le second une symétrie hexagonale (2H), celui-ci fut alors nommé manasseite en l'honneur de son découvreur, E. Manasse.

L'hydrotalcite est présente dans la nature sous forme de plaques lamellaires et des masses fibreuses, de couleur blanche. La première synthèse de cette substance a eu lieu en 1935, en faisant réagir des sels métalliques en solution aqueuse diluée avec une base et les quantités obtenues étaient malheureusement faibles[28].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné d'autres aspects de synthèse de ces matériaux et ont aussi étudiés leurs caractéristiques en déterminant notamment les paramètres de maille de la structure.

Finalement, c'est à FEITKNECHT, dans les années 30-40, à qui l'on doit l'apparition des premières synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires, par la précipitation contrôlée des solutions de sels métalliques en milieu basique [29,30].

### 1.3.2. Description de la structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Ce sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale cristalline hexagonale est portée par des feuillets plans.

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques [31], sont des matériaux peu abondants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont l'objet de beaucoup d'études, et de nombreuses publications.

Depuis la fin des années soixante, les hydroxydes doubles lamellaires, ont été beaucoup étudiés pour leurs propriétés d'échange anionique ou électronique, leurs propriétés magnétiques. Les recherches actuelles visent essentiellement à la préparation de nouveaux composés ou la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation.

La majorité des matériaux de HDL présente la formule générale  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[X^{y-}_{x/y} \cdot nH_2O]^{x-}$ , où :

-  $M^{II}$  et  $M^{III}$  représentent les cations du feuillet ( $M^{II}$  représente un métal bivalent,  $M^{III}$  est un métal trivalent).

-  $X^{y-}$  représente l'anion interfoliaire de valence y.

les compositions les plus probables correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33 [32]. Les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent :

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}} \dots\dots\dots\text{équation 1}$$

Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté [33].

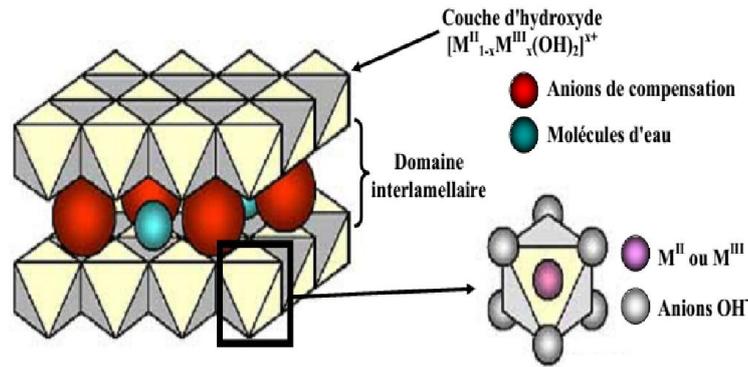


Figure 1.11: Représentation de la structure de l'hydrotaalcite

### 1.3.2.1. Composition de feuillet (Nature de $M^{II}$ et $M^{III}$ )

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

La composition chimique de ce type de matériaux n'est pas seulement liée au couple (Mg, Al), car une grande variété de cations métalliques peut convenir. Ainsi existe-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

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalents et 0,62-0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable, Al : 0,53Å.

### 1.3.2.2. Espace interfeuille

Dans les HDL, les domaines inter-lamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau. Et la nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou molécules et la structure hôte impose l'arrangement des espèces inter-lamellaires dans l'inter-feuille, et facilitent les processus de réorientation et de diffusion. En revanche, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas de phases « carbonates » pour lesquels l'anion est difficilement échangeable [34]. L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur. Ces anions peuvent être:

- ✓ 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,...

Par rapport à la dimension, charge et disposition des espèces inter-lamellaire, l'espacement fondamental des couches est fortement modifié. La grande variété d'espèces inorganiques et organiques rencontrées dans le domaine inter-lamellaire introduit un caractère hydrophobe ou bien des contraintes géométriques particulières (inclinaison de molécules, inter-digitation [35] qui induiront alors la dimension de l'espace inter-lamellaire.

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuille ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [36].

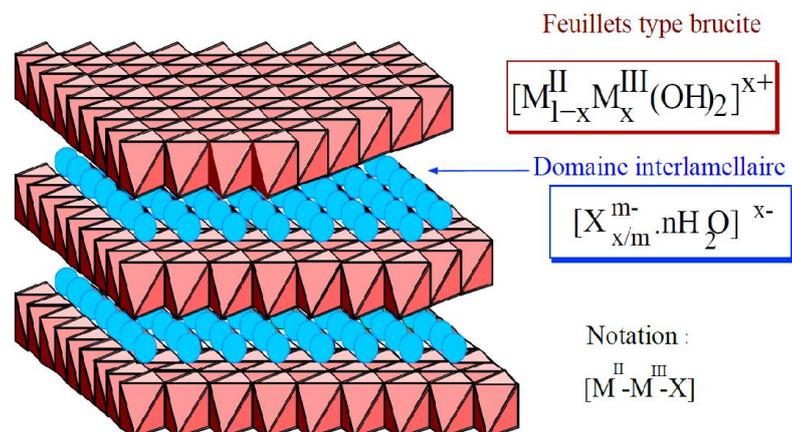


Figure 1.12 : Représentation schématique de la Structure des HDL [37]

### 1.3.3. Méthodes de synthèse usuelles des HDL

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la figure 1.13.

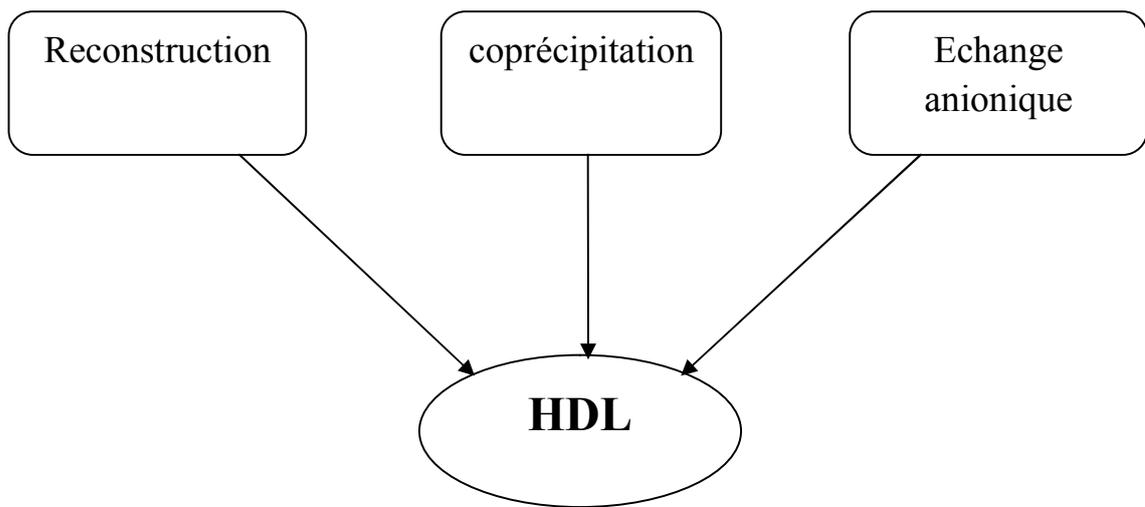


Figure 1.13 : Méthodes de synthèse des HDL

#### 1.3.3.1. Coprécipitation

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 des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et 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 coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation [38].

### 1.3.3.2. Echange anionique

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL. D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [39].

### 1.3.3.3. Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire.

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [40].

#### 1.3.4. 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. [41]. La figure 1.14 représente les domaines d'utilisation des HDL.

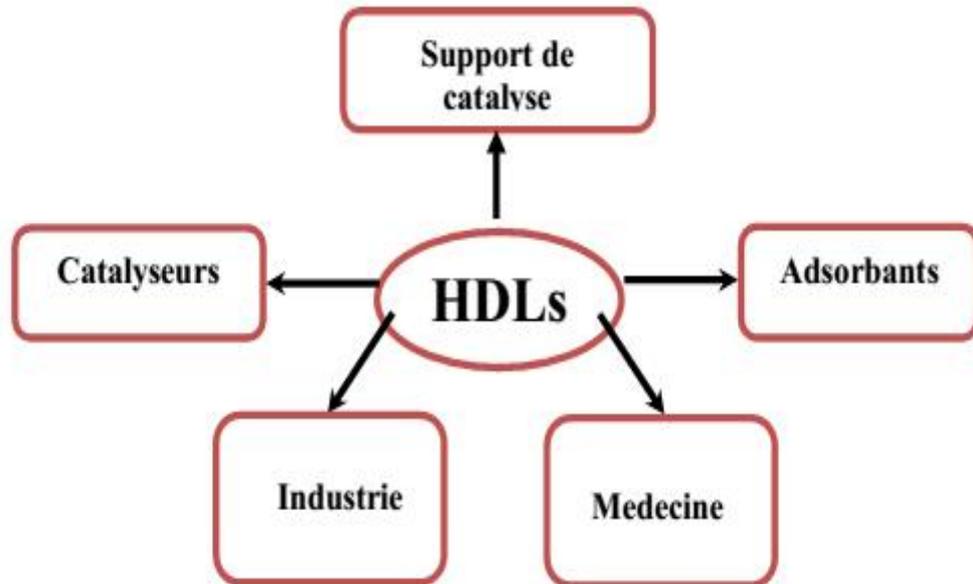


Figure 1.14 : Divers domaines d'application des HDL

##### 1.3.4.1. Pourquoi les HDL sont utilisés en catalyse ?

Les HDL possèdent les propriétés suivantes :

- La basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- La non stœchiométrie des phases spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ.
- 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 [42].

Les HDL, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles et probablement d'autre encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés... [43].

- **Catalyse basique** (anionique ou cationique) : elle intervient dans des réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de  $\beta$ -propiolactone. Elle est également utile pour la condensation d'aldols.

- **Catalyse redox** : elle intervient pour le reformage des hydrocarbures. Le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation de CO (à partir de HDL à base de nickel), la synthèse du méthanol en basse et haute pression, ainsi que pour la réaction de FISCHER-TROPSCH et les réactions d'oxydation.

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

#### 1.3.4.2. Echangeurs anionique et adsorbants

De par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganique [44] et même Radioactives [45], est envisageable par adsorption ou bien incorporation.

#### 1.3.4.3. Electrochimie

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées [46]. Ils ont également montré des performances en conduction ionique.

Etudiée surtout pour la phase  $Zn_2Cr(OH)_6Cl_2 \cdot H_2O$ , la conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interlamellaires [47], et à la mobilité des anions dans cet espace, d'autre part.

#### 1.3.4.4. Applications médicales

##### 1.3.4.4.1. Les agents antiacides et antipepsiniques

Des hydrotalcites [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique.

##### 1.3.4.4.2. Traitement des déficiences en fer

Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées d'excellents médicaments pour le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [48].

##### 1.3.4.5. Autres applications

La grande surface spécifique de ce type de composés (pouvant aller jusqu'à 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), leur faible coût, leur faible toxicité permettent l'utilisation de ces matériaux dans le secteur industriel en tant que catalyseurs pour de nombreuses réactions comme [49] :

- la catalyse basique,
- le reformage d'hydrocarbures,
- les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation et alkylation,
- les réactions d'oxydation,
- les supports pour catalyseurs,
- les réactions de polymérisation, ou les réactions de condensation.

### 1.3.5. Techniques de caractérisations des HDL

La caractérisation des catalyseurs est une mesure quantitative de leurs propriétés physiques et chimiques. Cette mesure est très importante pour la préparation et l'optimisation d'un catalyseur, pour l'analyse de nos catalyseurs, plusieurs techniques ont été utilisées, on peut citer :

#### 1.3.5.1. 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 feuillets [50].

#### 1.3.5.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

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, Al-O...etc.).

#### 1.3.5.3. 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.

#### 1.3.5.4. 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):

$$\frac{P}{(V(P_0-P))} = \left(\frac{1}{V_m C}\right) + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) X \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \dots \text{équation 2}$$

Où :

.p : pression d'adsorption (mm Hg).

P<sub>0</sub> : la pression de vapeur saturante (mm Hg).

V : volume de gaz adsorbé à la pression P (cm<sup>3</sup>, CNTP).

V<sub>m</sub> : volume d'adsorbat correspondant à la monocouche (cm<sup>3</sup>, CNTP).

C : constante.

#### 1.3.5.5. Analyses thermiques

##### 1.3.5.5.1. Technique d'analyse thermique différentielle (A.T.D)

L'analyse thermique différentielle (ATD) 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<sub>g</sub>) 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 [51].

#### 1.3.5.5.2. 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 [51].

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 trois caractérisations pour nos matériaux HDL : la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

# **Chapitre 2**

## **Matériel et Méthodes**

## CHAPITRE 2

### Matériels et Méthodes

#### 2.1. INTRODUCTION

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 décrirons le protocole expérimental de notre test catalytique.

#### 2.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

##### 2.2.1. 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 coprécipitation pour la synthèse.

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  $M^{+2} (Cl_3).6H_2O$  et  $M^{+2} (Cl_3).4H_2O$  ( $M=Mg, Fe$ ) et de sels de chlorure d'un métal trivalent  $M^{+3}(Cl_3).6H_2O$  ( $M= Fe, Al$ ). 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.

Dans un bécher contenant 50ml d'une solution (A) constituées des chlorures de  $MgCl_2.6H_2O$  et  $FeCl_3.6H_2O$  pour le catalyseur Mg-Fe-HDL et 50ml d'une solution de  $FeCl_2.4H_2O$  et  $AlCl_3.6H_2O$  pour le catalyseur Fe-Al-HDL. On ajoute 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-Fe-HDL et Fe-Al-HDL. Le gel obtenu est ensuite mis à reflux à 60°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°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°C pour Mg-Fe-HDL et Fe-A-HDL pour une durée de 4 heures avec une montée en température de 5°C/min

Les produits finaux sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

- La figure 2.1 résume les différentes étapes de la préparation.

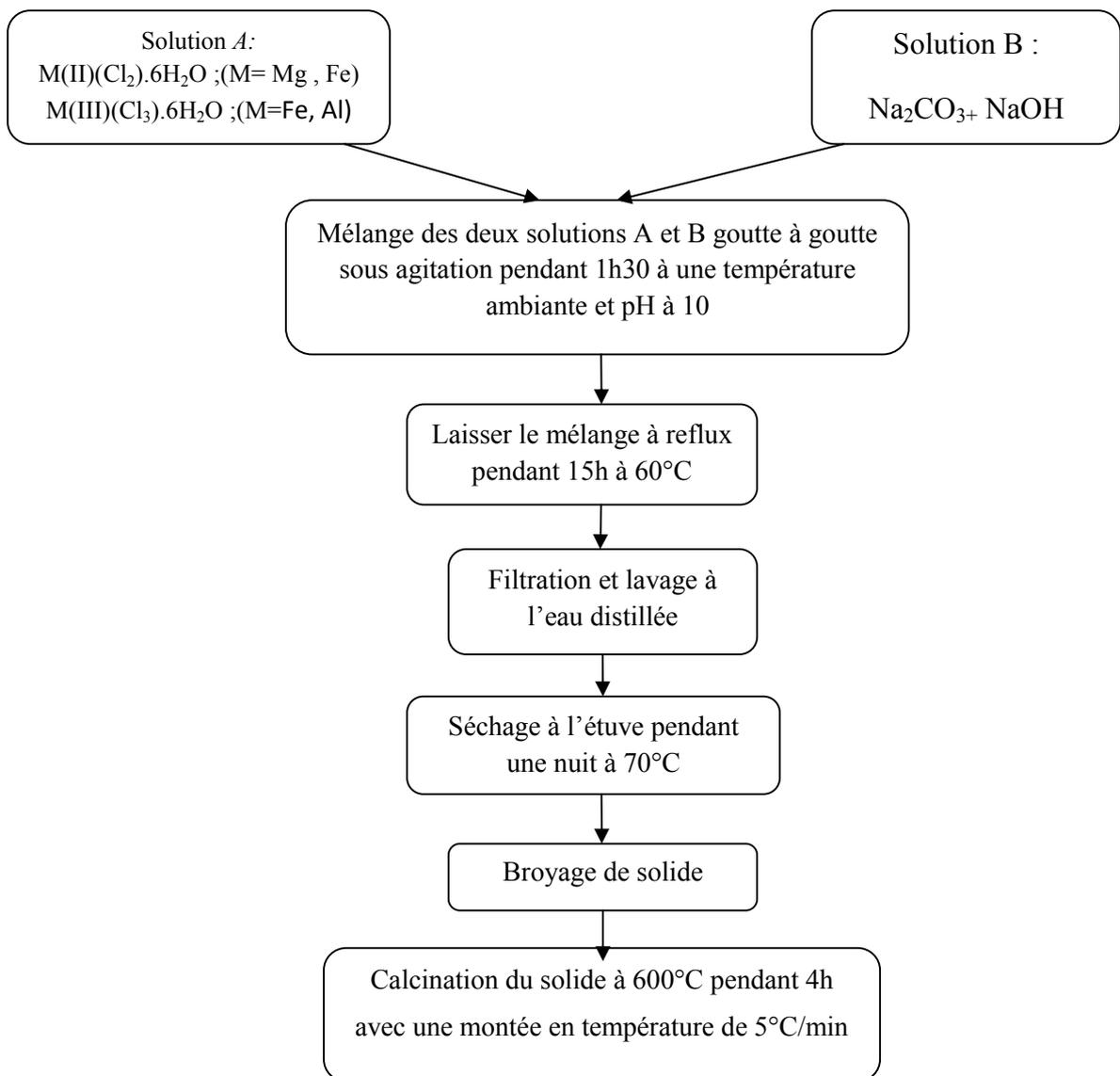
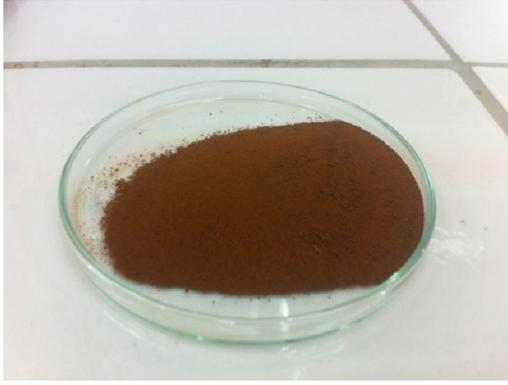
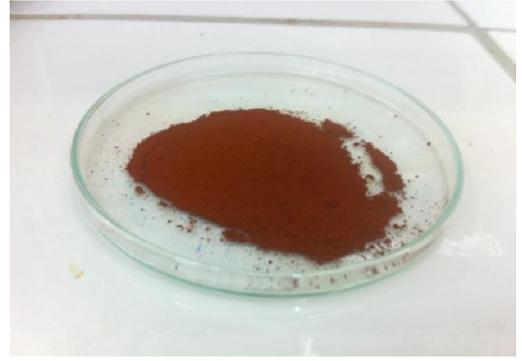


Figure 2.1 : Etapes de préparation des catalyseurs HDL par la méthode de coprécipitation

- La figure 2.2 représente les catalyseurs préparés et calciné à 600°C.



**Mg-Fe-HDL**



**Fe-Al-HDL**

Figure 2.2 : Catalyseurs préparés et calcinés à 600°C

## 2.2.2. Techniques de caractérisation des matériaux

### 2.2.2.1. Diffraction des rayons X

L'analyse DRX est basée sur le principe : Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques ( $d$ ) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettant une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires.

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

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Où

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement (Å).

$d$  : distance réticulaire.

$\theta$  : l'angle de diffraction.

$n$  : ordre de la diffraction.

#### 2.2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres infrarouges ont été réalisés avec un appareil PERKIN Elmer dans le domaine situé entre  $4000-400\text{cm}^{-1}$ . 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 ( $\text{CO}_3$ ) aux alentours de  $1360\text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est technique d'analyse, qui peut nous fournir rapidement des informations sur la morphologie, la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des catalyseurs ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de type PHILIPS XL30 avec EDS et incorporé d'une camera type EPMA SX.

### **2.3. DISTILLATION DE L'HUILE ESSENTIELLE BRUTE**

Nous avons obtenu l'huile essentielle brute d'orange de l'unité de fabrication des huiles essentielles et des concentrés de jus ZIPHEE BIO ALGERIE situé à Bouderbela Lakhdaria.

L'huile essentielle brute de l'unité présente un pourcentage en Limonène de 90,4%. Pour purifier cette huile essentielle, nous avons procédé à une distillation fractionnée par déterpénation selon la figure 2.3. Nous avons introduit 120 ml de l'huile essentielle dans un ballon qui est maintenu en dessus d'un chauffe ballon et nous avons chauffé jusqu'à la température  $173\text{ °C}$  à l'aide d'un thermomètre qui correspond à la température d'ébullition du limonène afin de récupérer le limonène pur.

- La figure 2.3 montre le principe de la technique de distillation de l'huile essentielle brute.



Figure 2.3 : Schéma du principe de la technique de distillation de l'huile essentielle brute

- |                   |                                 |
|-------------------|---------------------------------|
| 1- chauffe ballon | 5- Entrée et sortie d'eau       |
| 2- ballon         | 6- Erlenmeyer                   |
| 3- thermomètre    | 7- Matière à extraire l'essence |
| 4- réfrigérant    | 8- Distillat                    |

- La figure 2.4 présente l'huile essentielle avant et après la distillation



Figure 2.4 : Huile essentielle avant et après la distillation

## 2.4. TEST CATALYTIQUE

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

### 2.4.1. 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 2,3 ml de limonène et 50 mg de catalyseur ainsi que 10 ml de l'oxydant ( $H_2O_2$ ) et complété par 12,7 ml de solvant (l'éthanol). 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  $60^\circ C$  à l'aide du thermocouple. Les produits de l'oxydation sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG).

Comme le montre la figure 2.5 :



Figure 2.5 : Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène

#### 2.4.2. Analyse des échantillons par 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 [52].

La séparation se fait dans une colonne soit par partage soit par adsorption. Elle permet :

- la microanalyse (du  $\mu\text{g}$  au  $\text{mg}$ )
  - la séparation de mélanges complexes
  - une analyse qualitative et quantitative aisée
  - des analyses dans de nombreux domaines d'applications.
- Limites d'applications

Elle ne convient pas pour les produits :

- qui se décomposent à chaud (thermolabiles)
- qui sont peu volatils
- ionisés.

#### ➤ Principe de la chromatographie en phase gazeuse

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 [52].

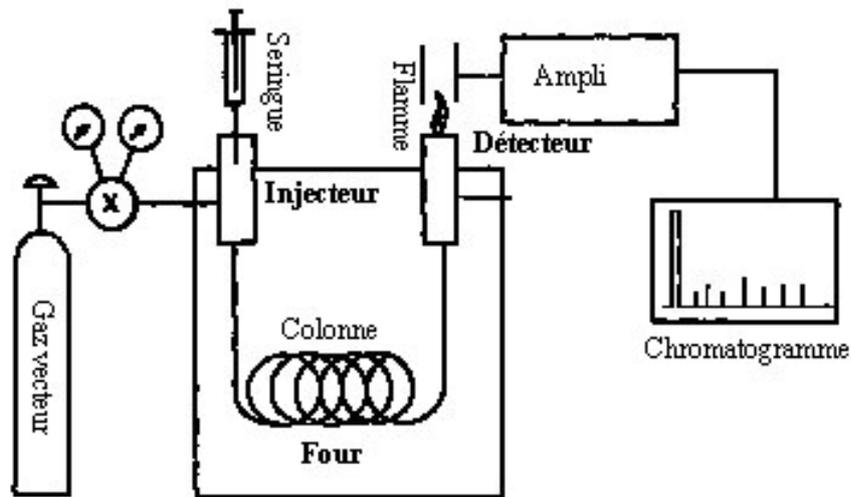


Figure 2.6 : Schéma simplifié du chromatographe en phase gazeuse [52]

#### 2.4.2.1. Conditions opératoires

L'analyse chromatographique a été effectuée au laboratoire des méthodes d'analyse physiques, au niveau du département de chimie industrielle. 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.

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

- Colonne est de type Apolaire SE30.
- Gaz vecteur : Azote(N<sub>2</sub>).
- Température de la colonne 70 à 200 °C /min, isotherme a 200 pendant 2 min avec une vitesse de 5°C/min
- Débit de la phase mobile est de 18 ml/min
- 3Pression 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 3**

## **Résultats et Discussion**

## **CHAPITRE 3**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

#### **3.1. INTRODUCTION**

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.

#### **3.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS**

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la Morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides catalytiques ont été développées pour tenter d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des catalyseurs. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses telles que : la diffraction des rayons X (DRX) ; la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et Microscopie électronique à balayage (MEB).

##### 3.2.1. Diffraction des rayons X

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

##### a- Echantillon non calciné

Les diffractogrammes des différents échantillons non calcinés sont représentés sur la figure 3.1 et la figure 3.2. L'allure générale des spectres est typique des composés de type hydrotalcite [53]. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Le premier pic situé à  $2\theta \approx 11^\circ$  a été indexé comme étant (003) et correspond à  $d_{003} \approx 7,8 \text{ \AA}$  selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillet, elle permet de calculer le paramètre c de la maille.

La réflexion intense aux environs de  $2\theta \approx 61^\circ$  a été indexé comme étant (110) et correspond à  $d_{110} \approx 1,51 \text{ \AA}$ . Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydroxyde lamellaire. En effet, la distance inter-réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet.

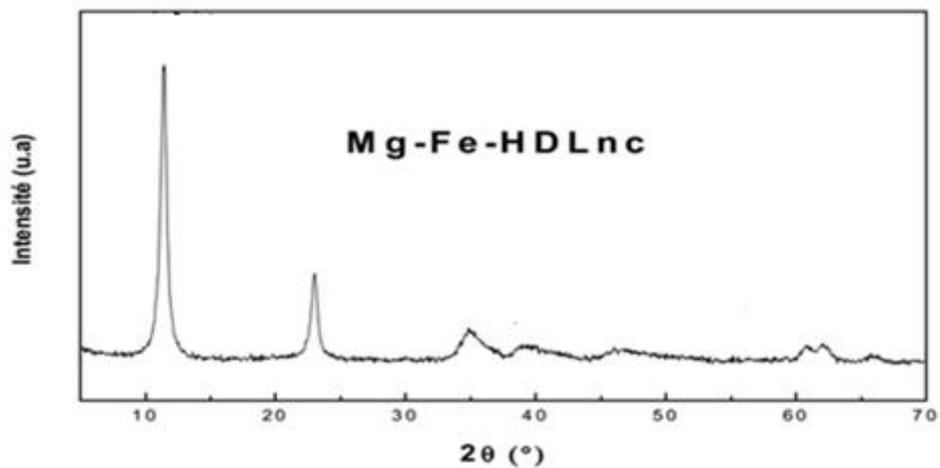


Figure 3.1 : Spectre DRX du solide Mg-Fe-HDL non calciné

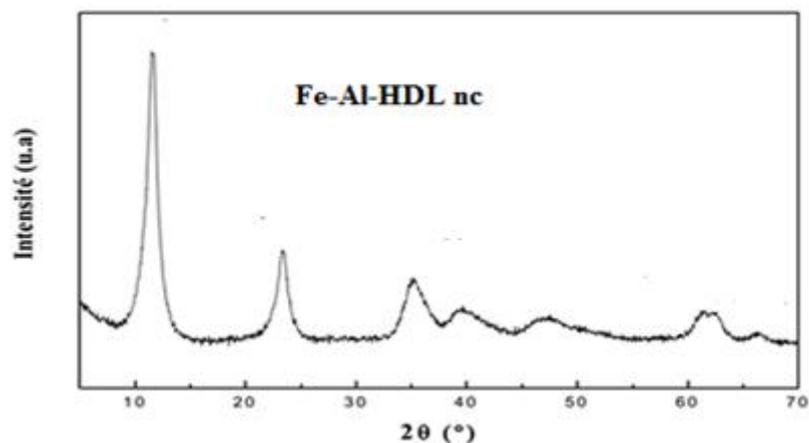


Figure 3.2 : Spectre DRX du solide Fe-Al-HDL non calciné

b- Echantillons calcinés

L'étude structurale des solides HDL fraîchement calcinés, a été suivie par diffraction des rayons X. Les résultats de cette étude sont regroupés sur les figures 3.3 et 3.4.

L'inspection des spectres DRX des solides Mg-Fe-HDL (figure 3.3) et Fe- Al-HDL (figure 3.4) révèle la présence de nombreuses raies fines et symétriques caractéristiques d'oxydes métalliques bien cristallisés tels que: MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, l'absence des pics apparaissant, aux raies (003) et (006) laisse confirmer l'effondrement de la structure lamellaire de l'hydrocalcite dans le cas des systèmes calcinés.

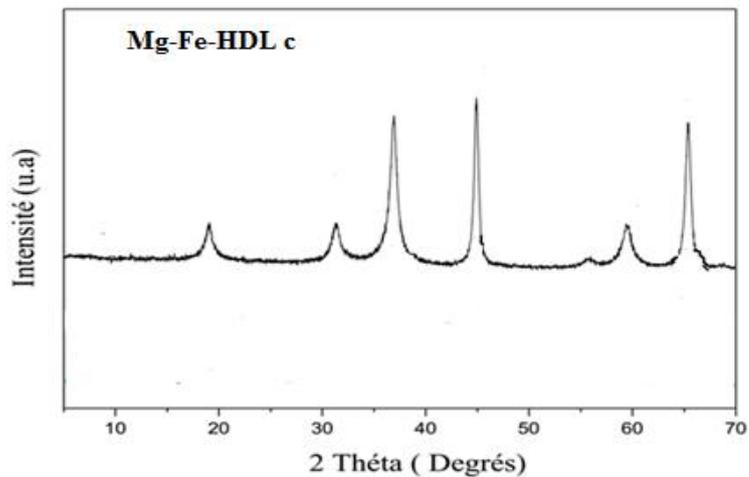


Figure 3.3 : Spectre DRX du solide Mg-Fe-HDL calciné

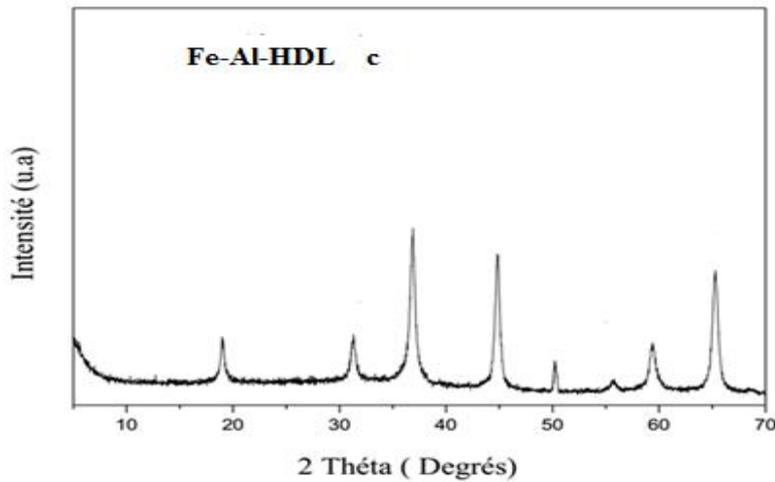


Figure 3.4 : Spectre DRX du solide Fe-Al-HDL calciné

### 3.2.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs, comme elle peut permettre la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Le spectre infrarouge montré pour notre échantillon est typique des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et sont conformes aux résultats rapportés pour les hydrotalcites. Nous constatons que ces spectres révèlent le même type de bandes de vibration [53].

#### a- Échantillons non calcinés

Les spectres infrarouges des échantillons HDLs non calcinés sont illustrés par la figure 3.5 et la figure 3.6. De l'ensemble des échantillons examinés, il ressort globalement le même type de bande de vibration [53]. La large bande de vibration observée au voisinage de  $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux groupements hydroxydes (OH) présents dans les couches et aux molécules d'eau intercalées et/ou adsorbées.

Au vu de ces spectres, il apparaît aussi une bande de vibration au voisinage de  $1600 - 1640 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées H-O-H. Le pic pointu observé aux alentours de  $1384 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux anions carbonates interlamellaires ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Par ailleurs, les bandes de vibrations observées aux basses valeurs (en dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) sont caractéristiques du mode de vibration M-O avec M:  $\text{M}^{2+}$  ou  $\text{M}^{3+}$  [54].

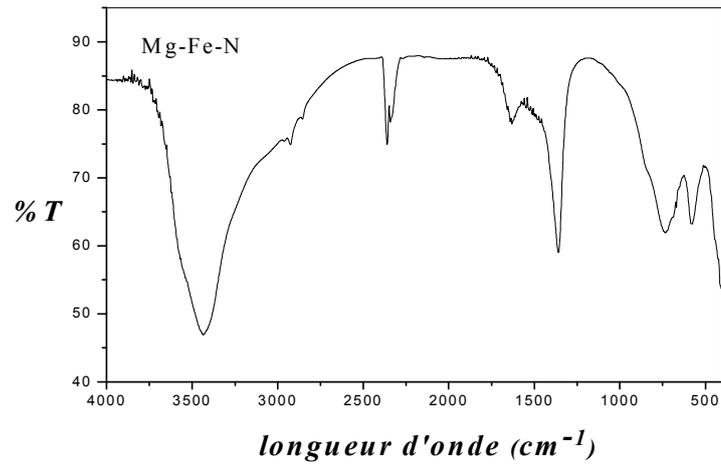


Figure 3.5 : Spectre IR du catalyseur Mg-Fe-HDL non calciné

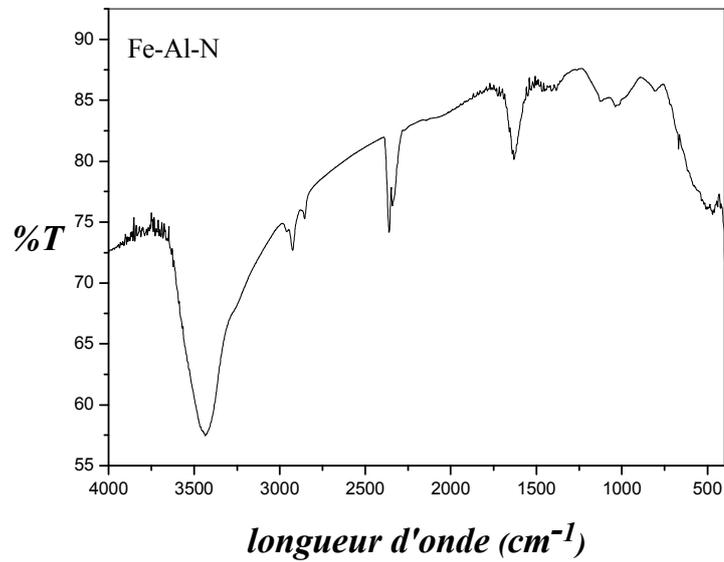


Figure 3.6 : Spectre IR du catalyseur Fe-Al-HDL non calciné

b- Échantillons calcinés

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge, pour les échantillons calcinés à 600°C, sont donnés sur la figure 3.7 et la figure 3.8.

Cette analyse a révélée quelques modifications. Il a été observé essentiellement une diminution de certaines bandes de vibration (citées précédemment). Il se produit

essentiellement, une déshydratation et décarboxylation partielle ou totale ce qui rejoint les résultats de la littérature [55].

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

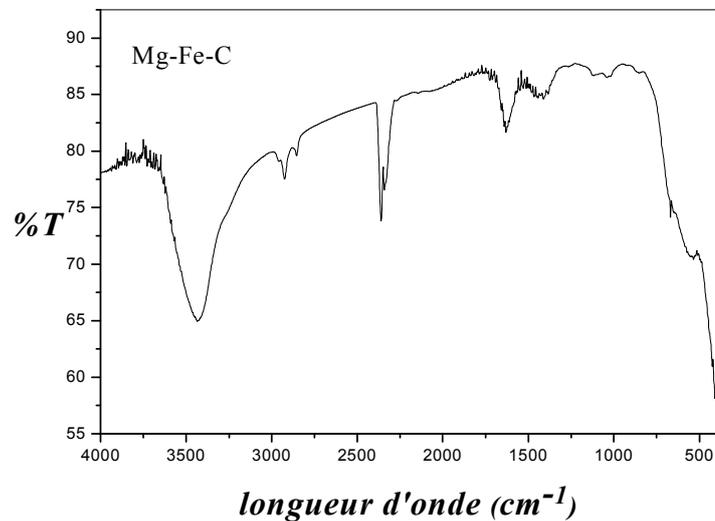


Figure 3.7 : Spectre IR du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné

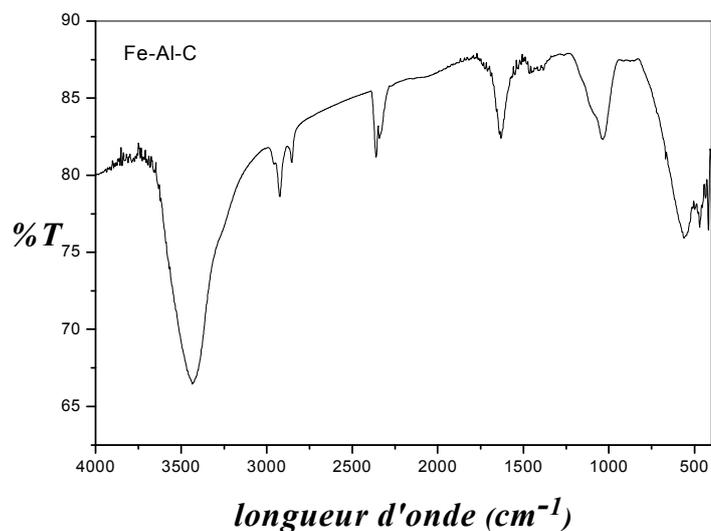


Figure 3.8 : Spectre IR du catalyseur Fe-Al-HDL calciné

### 3.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est naturellement un des outils le mieux adapté à la caractérisation des échantillons du mêmes types que nos systèmes catalytiques. Afin de confirmer d'une façon directe leurs morphologies, la présence des grains et leur porosité et d'avoir une première estimation des particules obtenues, nous avons effectué une étude par microscopie électronique à balayage (MEB).

Les micrographies de nos échantillons calcinés, non calcinés révèlent que nos solides possèdent des morphologies plus au moins semblables, sphériques avec des contours poreux, légèrement irréguliers se présentant sous forme d'agglomérats avec différentes tailles des grains.

La micrographie d'hydrotalcites non calcinés présente des particules de formes irrégulières réparties d'une manière aléatoire et une porosité bien visible et distribuer de façon discontinue à la surface (figure 3.9 et figure 3.10).

D'après la figure 3.11 et la figure 3.12, nous observons de nombreux petits pores sur les surfaces d'hydrotalcites calcinés à 600°C.

On remarque aussi que la surface est homogène régulière et ordonnée, et elle présente une distribution des plusieurs pores à toute la surface.

D'après ces résultats, on conclure que le MEB confirme l'aspect cristallin de nos HDL.

a- Échantillons non calcinés

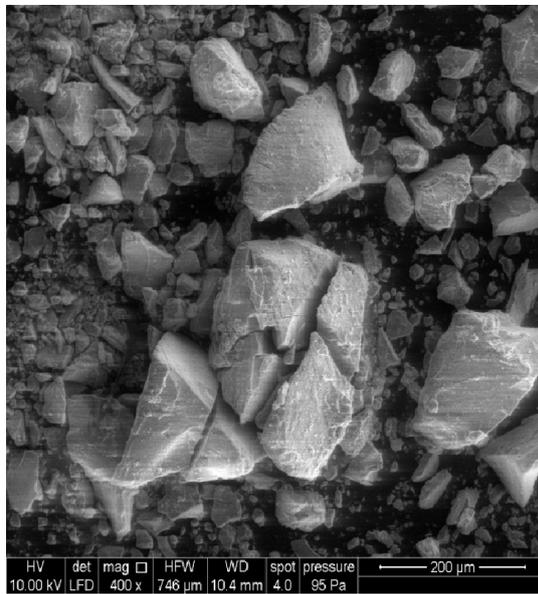


Figure 3.9 : Micrographie du catalyseur Mg-Fe-HDL non calciné

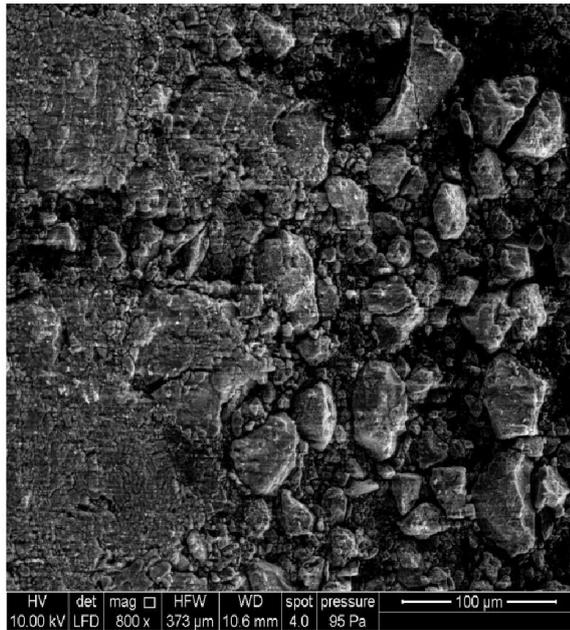


Figure 3.10 : Micrographie du catalyseur Fe-Al-HDL non calciné

b- Échantillons calcinés

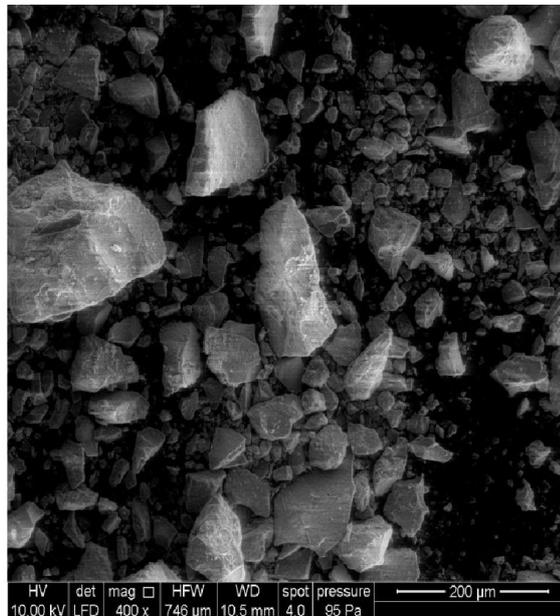


Figure 3.11 : Micrographie du catalyseur Mg-Fe-HDL calciné

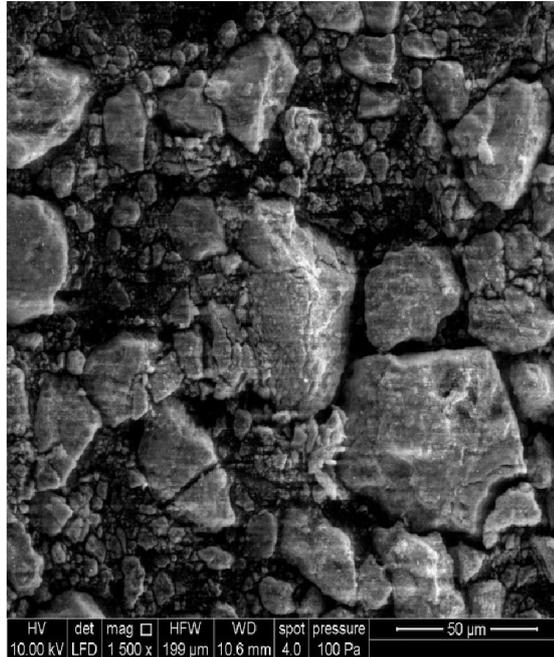


Figure 3.12 : Micrographie du catalyseur Fe-Al-HDL calciné

➤ Composition élémentaire des HDL

Les spectres de les Figure (3.13, 3.14, 3.15, 3.16) montrent, que les quatre matrices HDL contiennent en plus de l'oxygène, du carbone et quelques traces de sodium, l'apparition de fer et du magnésium à des taux de 48,15 et 17,20% respectivement dans les catalyseurs Fe-Al-HDL (c) Mg-Fe-HDL (c).

Dans le cas du Fe-Al-HDL, le pourcentage massique du fer très élevé par rapport aux autres catalyseurs (Tableau 3.1).

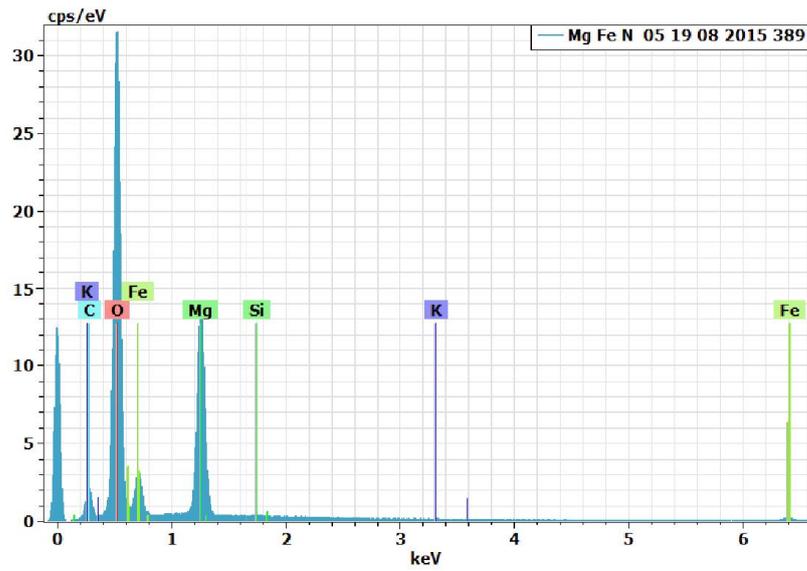


Figure 3.13 : Spectre MEB pour Mg-Fe-HDL non calciné

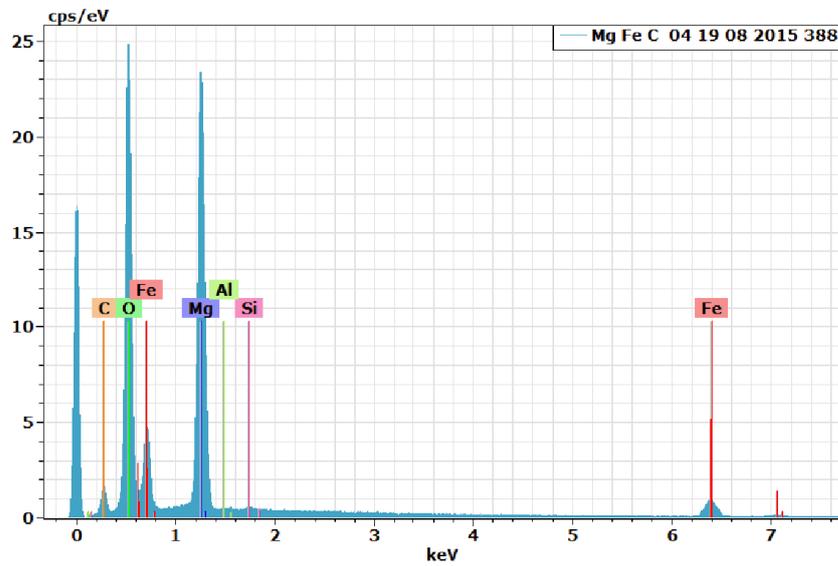


Figure 3.14 : Spectre MEB pour Mg-Fe-HDL calciné

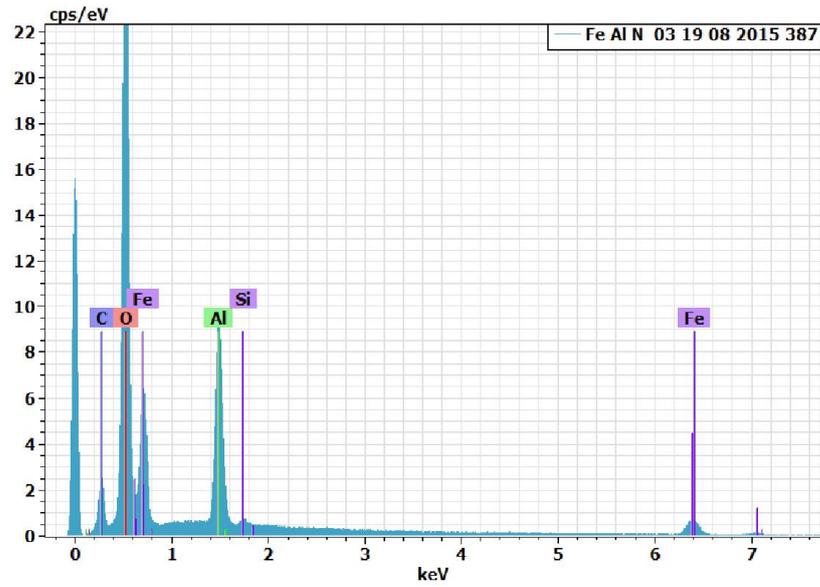


Figure 3.15 : Spectre MEB pour Fe-Al-HDL non calciné

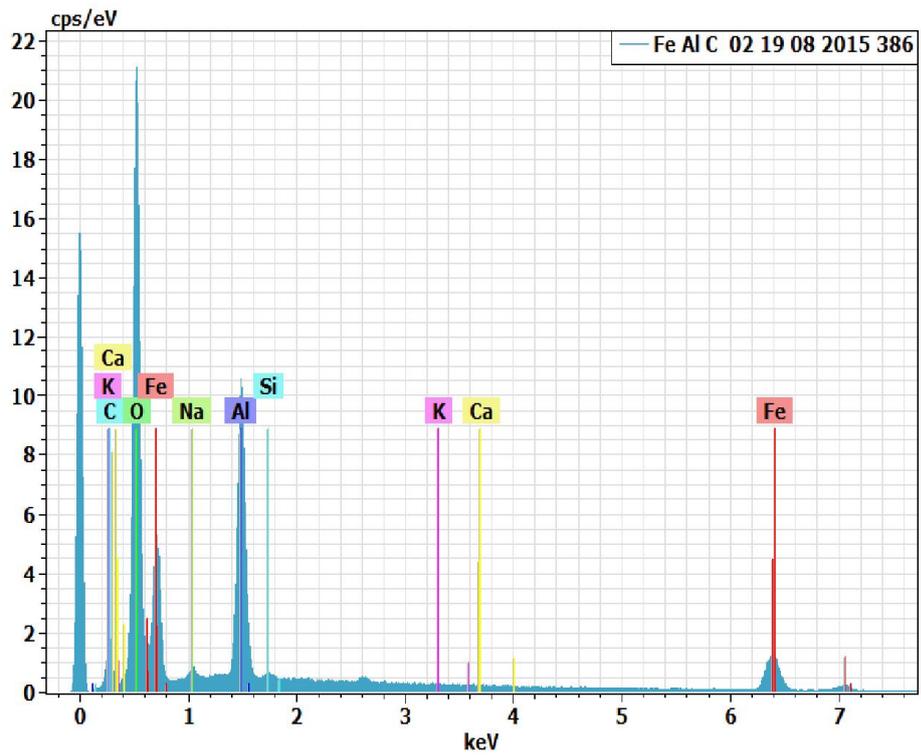


Figure 3.16 : Spectre MEB pour Fe-Al-HDL calciné



### 3.3. RESULTAT DE LA DETERPENATION PAR DISTILLATION DE L'HUILE ESSENTIELLE D'ORANGE

Les résultats de l'analyse CPG de notre huile essentielle d'orange sont présentés sur le tableau 3.2 (Tableau donné par le fournisseur avec l'huile essentielle) :

Tableau 3.2 : Composition de l'huile essentielle d'orange avant la distillation

<b>Constituants principaux</b>	<b>Teneur en %</b>
alpha pinène	0,86
Limonène	<b>90,4</b>
Terpinolène	1,07
Nonanal	0,06
Décanale	0,41
Citronellal	0,09
Linalol	0,80
Géranial	1,11
Dodécanal	1,17
Valencène	0,77
Delta amorphe	1,10
beta Sinensal	0,83
Nootkatone	0,25
Squalène	1,08

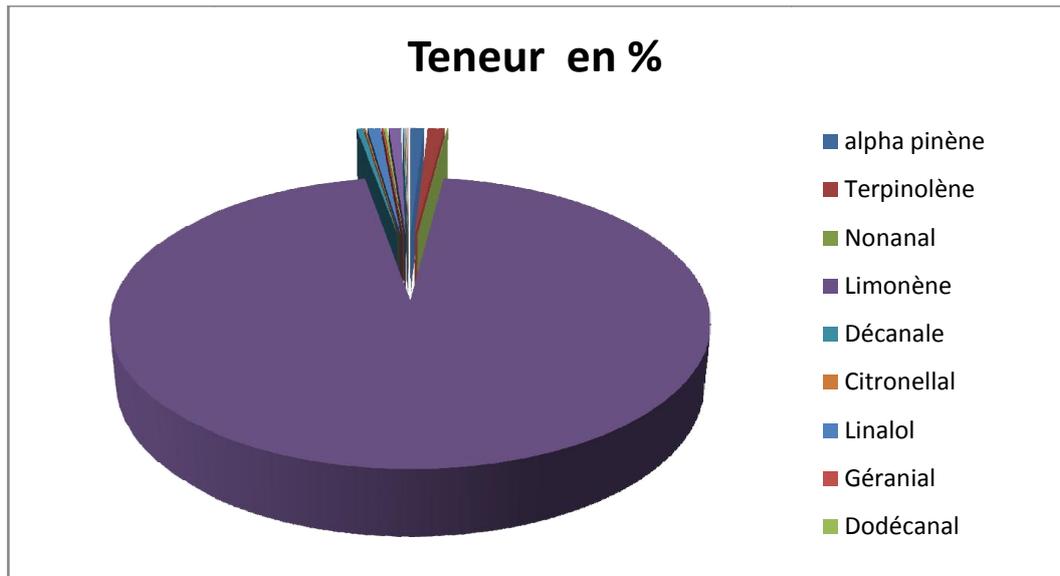


Figure 3.17 : Différents constituants de l'huile essentielle d'orange

Le Chromatogramme de l'analyse par (CPG) montre que l'huile essentielle d'orange contient 14 composés mais le pic majoritaire est celui du limonène avec un pourcentage de 90,4 % selon la figure 3.18.

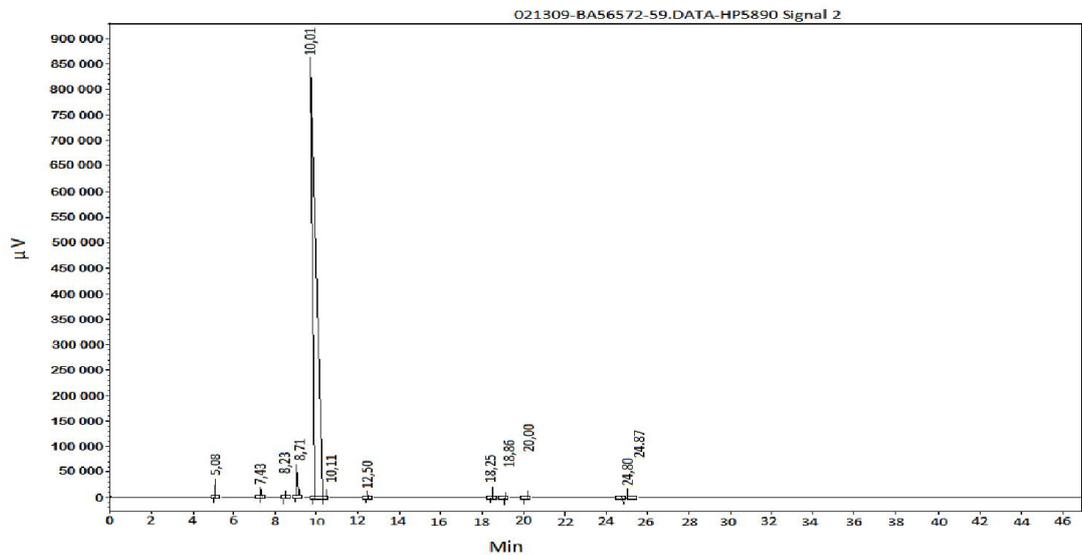


Figure 3.18 : CPG du limonène avant la distillation

Le procédé de détérioration par distillation fractionnée de l'huile essentielle d'orange brute permet d'augmenter la concentration en limonène de 90,4% à 98,4% dans le distillat d'après la figure 3.19.

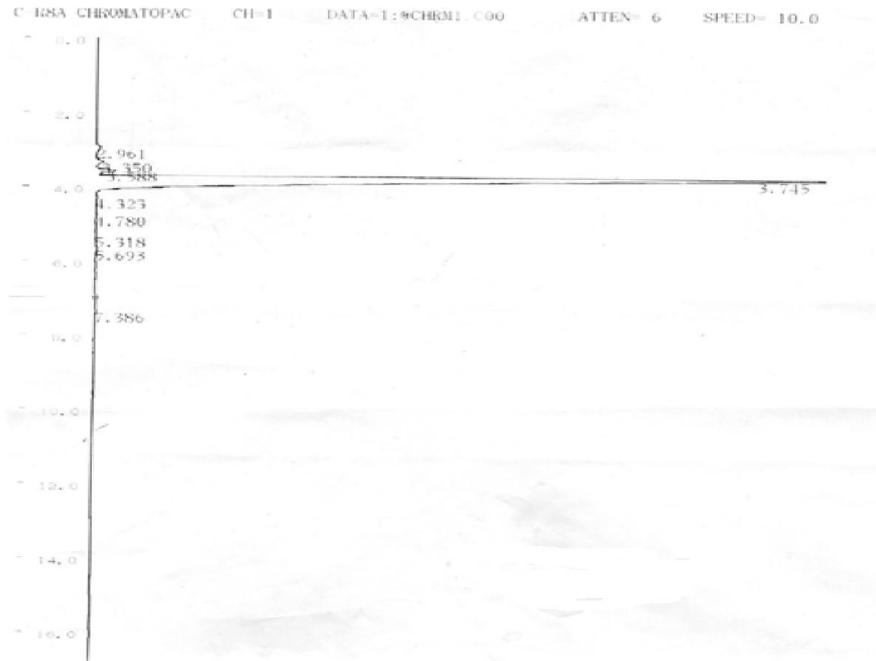


Figure 3.19 : CPG du limonène après la distillation

### 3.4. TEST CATALYTIQUE

Dans cette partie, nous nous sommes intéressées à l'activité catalytique de la réaction d'oxydation du limonène par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la température de 60°C sous une pression inerte, avec les deux catalyseurs. Les produits obtenus pour les différentes réactions sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

#### 3.4.1. Taux de conversion du limonène

Le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique. Le taux de conversion 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.

Mathématiquement, le taux de conversion  $X$  pour un réactif  $i$  s'exprime pour un système fermé selon la formule suivante :

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \text{ ,.....équation 3.}$$

Où  $n$  est la quantité de matière (moles). Les indices  $o$  et  $t$  représentent respectivement l'état initial et un temps ultérieur donné.

### 3.4.2. Comparaison des taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé

D'après les résultats des chromatogrammes présentés sur les figures 3.20 et 3.21 :

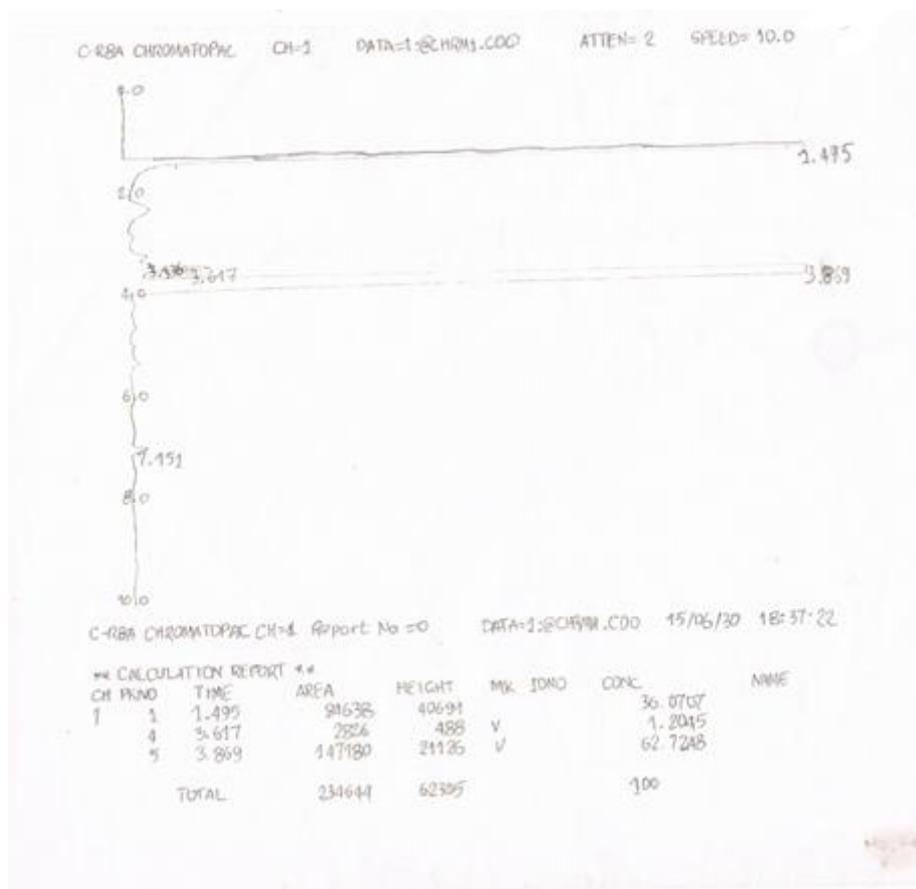


Figure 3.20 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Mg-Fe -HDL calciné

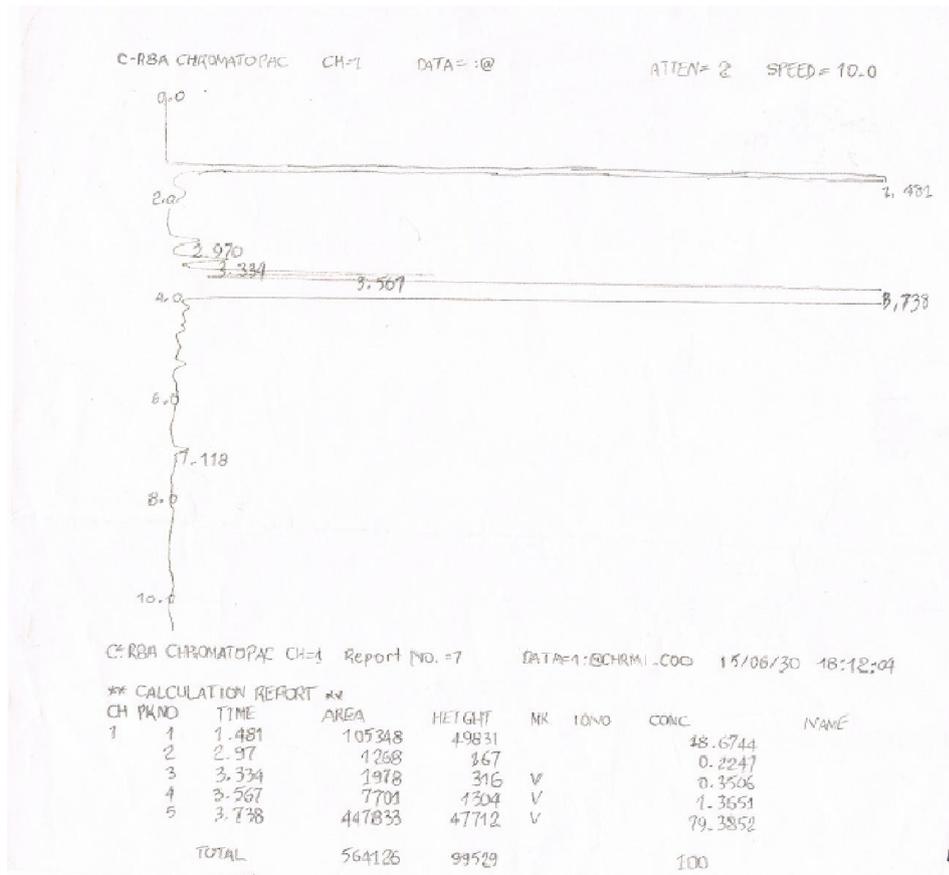


Figure 3.21 : CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Fe-Al-HDL calciné

Nous constatons que la meilleure conversion du limonène est observée pour le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 600°C avec un taux de conversion de 34,84% et pour le catalyseur Fe-Al-HDL présente un taux de conversion de 17,74 %.

Le faible taux de conversion est probablement dû l'effondrement de la structure lamellaire de l'hydrotalcite dans le cas des systèmes calcinés confirmé par DRX qui montre l'absence des pics correspondant aux raies (003) et (006).

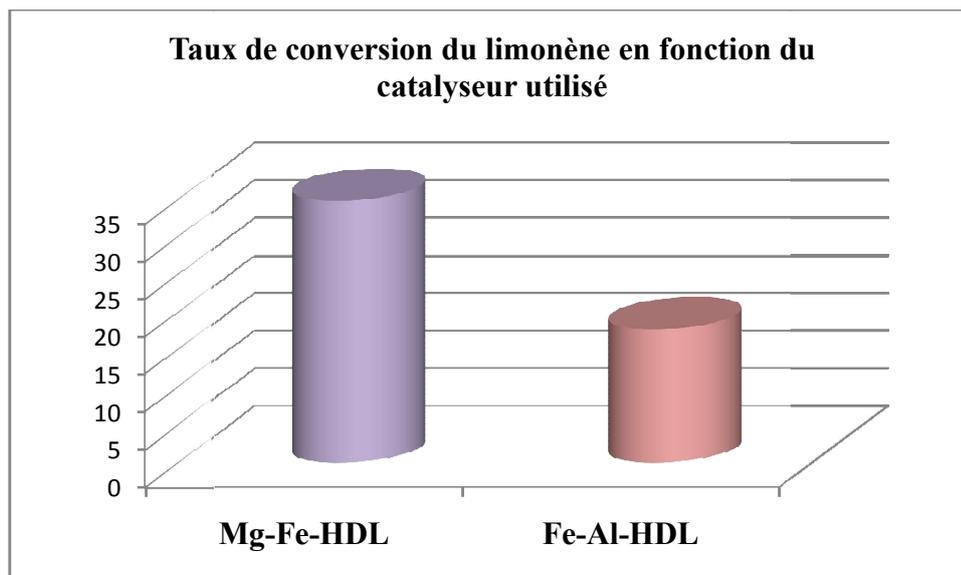


Figure 3.22 : Histogramme de taux de conversion en fonction des catalyseurs

#### Interprétation des résultats

Les résultats du test catalytique ont montrés que le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné à 600°C présente de meilleures performances catalytiques dans la réaction d'oxydation catalytique.

Le limonène est oxydé au niveau des sites actifs de catalyseur en présence de l'oxydant : l'eau oxygénée  $H_2O_2$ , les produits résultant de l'oxydation sont désorbés et transportés par le solvant ou bien ré-oxydé à leur tour pour donner d'autres produits d'oxydations. Cela se traduit par la diminution des sélectivités de ces produits d'oxydation puisque certaine de ces quantités a été transformé en autre produits.

Les profils de conversion sont conformes de 34,84% 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.

#### 3.4.3. Changement des paramètres

Nous avons choisi le catalyseur qui a donné le meilleur taux de conversion pour changer les paramètres opératoires (effet de la température, effet de masse).

### 3.4.3.1. 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 3.3 :

Tableau 3.3 : Effet de la température sur la réaction d'oxydation du limonène

Température (°C)	45	60	80
Taux de conversion(%)	29,55	34,84	3,13

D'après ces résultats, nous remarquons que le meilleur taux de conversion est de 34.84% à T=60°C. Donc la température optimale pour cette réaction d'oxydation est 60°C.

### 3.4.3.2. Effet de masse

Pour étudier l'effet de masse, nous avons réalisé des tests catalytiques à différents masses du catalyseur (0,02g, 0,05g, 0,08g) avec des paramètres opératoires constants et nous avons calculé le taux de conversion. Les résultats sont représentés sur le tableau 3.4 :

Tableau 3.4 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du limonène

Masse (g)	0,02	0,05	0,08
Taux de conversion (%)	16,99	34,84	20,51

D'après ces résultats, nous constatons que la masse du catalyseur qui donne le meilleur taux de conversion est 0,05g.

Nous constatons que les paramètres opératoires (effet de la température, effet de masse) optimales de cette réaction sont bien T = 60°C et m = 0,05g. Ces mêmes conditions sont retrouvées dans la littérature [15, 16].

### 3.5. IDENTIFICATION PAR GC/MS DES PRODUITS DE LA REACTION D'OXYDATION CATALYTIQUE DU LIMONENE

L'identification des produits de la réaction d'oxydation catalytique du limonène est réalisée pour la réaction qui a donné le meilleur taux de conversion pour le catalyseur Mg-Fe-HDL.

Tableau 3.5 : Produits d'oxydations obtenu par Mg-Fe-HDL en fonction des temps de rétention.

Catalyseur	Tr (min)	Tr (min) [15]	Produits
Mg-Fe-HDL 600°C	3,33	3,20	Béta myrcène
	2,97	3,01	Sabinène
	3,56	3,46	Delta 3-carvène

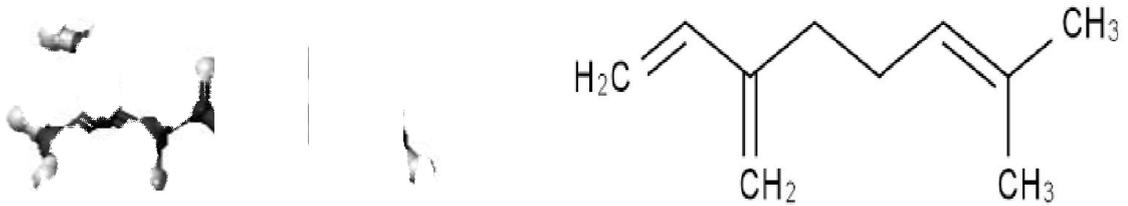
D'après les résultats du tableau 3.5, nous distinguons que les temps de rétention sont presque semblables, donc nous pouvons dire que les produits finaux de notre réaction sont : le béta- myrcène, la sabinène et le delta 3-carène qu'ils sont des dérivés oxygénés représentent une gamme très importante de matières premières clé pour des très vastes applications industrielles tels que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, les parfums et les produits cosmétiques.

Nous notons que :

Le myrcène ou  $\beta$ -myrcène, est un monoterpène de formule brute  $C_{10}H_{16}$  et de masse molaire 136,234 g/mol. Il se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre inflammable à l'odeur aromatique agréable. Il peut être extrait d'huiles essentielles de plusieurs plantes de la famille des lauracées.

Il s'agit d'un monoterpène produit et utilisé industriellement comme intermédiaire dans la fabrication de parfums. Il est produit de façon semi-synthétique à partir de plantes du genre *Myrcia*, d'où il tire son nom. Il est rarement utilisé directement en parfumerie. Plutôt instable à l'air libre, il tend à polymériser. Il doit être stabilisé à l'aide

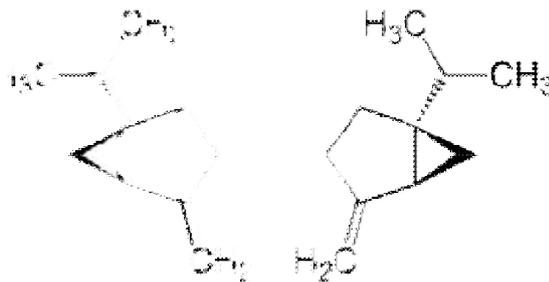
d'alkylphénols ou de tocophérols. Il s'agit par conséquent d'un intermédiaire essentiel dans la préparation d'arômes.



**$\beta$ -myrcène**

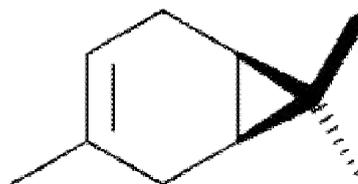
La sabinène est un composé organique naturel classé parmi les monoterpènes que l'on trouve dans les huiles essentielles de diverses plantes.

Sa molécule, dont la formule est  $C_{10}H_{16}$ , est formée d'un système cyclique tendu comprenant un noyau cyclopentane soudé à un noyau cyclopropane.



**Sabinène**

Le delta 3-Carène, est un composé organique qui appartient à la famille des carènes, des monoterpènes bicycliques. de formule brute  $C_{10}H_{16}$  et une densité de  $867,00 \text{ kg/m}^3$ , il est utilisé en parfumerie peut être transformé en arômes. Il est incolore, inflammable et a une odeur agréable.



**Delta 3-carène**

# **Conclusion**

## Conclusion

Cette étude est une contribution dans le domaine des méthodes de synthèse et des caractérisations des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

L'objectif fixé est le test catalytique dans une réaction d'oxydation catalytique du limonène en utilisant le matériau (HDL) comme catalyseur. Ces HDL sont constitués par des feuillets empilés les uns sur les autres pour former les HDL grâce à des métaux divalents et trivalents positifs ( $M^{+2}$  et  $M^{+3}$ ) et séparés par le domaine interfoliaires permettant d'accueillir des anions de compensations qui seront plus ou moins faiblement liés à ces feuillets.

Tous les matériaux obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge (FTIR) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques ont permis de confirmer que les solides synthétisés correspondent bien aux hydroxydes doubles lamellaires recherchés.

La diffraction des rayons X des catalyseurs non calcinés confirme la structure caractéristique de l'hydrotalcite. En revanche, après calcination des échantillons, les spectres DRX révèlent la formation d'oxydes métalliques et la disparition de la phase hydrotalcite.

L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis, par ailleurs, de mettre en évidence les bandes caractéristiques de l'hydrotalcite. Cette technique confirme la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation des catalyseurs calcinés.

Les échantillons ont été examinés au microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies montrent en général des poudres présentant une grande porosité avec des grains de géométries aléatoires.

La déterpénation de l'huile essentielle d'écorces d'orange a été effectuée par distillation. Ce procédé, nous conduit à extraire un monoterpène cyclique « Limonène » pour l'utiliser comme un réactif pour tester nos deux catalyseurs par une réaction d'oxydation catalytique du limonène.

D'après l'étude catalytique, nous concluons que l'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs (HDL) a réussi mais avec des conversions acceptables pour

les deux catalyseurs. Cela a permis de synthétiser le bêta myrcène, la sabinène et le delta 3-carène en présence de Mg-Fe-HDL calciné à 600°C. Ces composés organiques sont des dérivés oxygénés qui représentent une gamme très importante de matières premières clés pour de très vastes applications industrielles telles que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, les parfums et les produits cosmétiques.

Pour obtenir un taux de conversion important on peut utiliser d'autres matrices d'HDL.

**Références**

**Bibliographie**

## REFERENCES

1. E.Géraud,2006, « Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses ».
2. Girard P.(2008) Rapport de stage M1, “Synthèse et caractérisation de la takovite et de la reevesite”, Laboratoire de Chimie-Physique pour l’Environnement.
3. SOLIN, S. A., J. Mol. Catal., 27(1-2), 293–303 (1984).
4. Khedher; A. Ghorbel; J.M. Fraile; A. J. Mayoral; J. Mol, Catal. A- Chem, 92-255, 2006.
5. S. DOUIOU, « préparation et caractérisation des catalyseurs hydroxydes doubles lamellaires, application dans une réaction d’oxydation du limonène » , thèse de master, université Blida1- 2012.
6. C. Bordenca, K. R. Allison, P. H. Dirstine, Ind. Eng. Chem, 43-1196, 1951.
7. D Alexander, Silva, wacker PdCl<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>, « catalytic oxidation process oxidation of limonene », Days of catalysis communication 3, 435-440, 2002.
8. Bussi, A López, « Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites », Applied Catalysis A: General 253, 177–189, 2003.
9. article; 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering  
4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering
10. José Ailton Gonçalves, Elena V. Gusevskaya;« Palladium catalyzed oxidation of monoterpenes: multistep electron transfer catalytic systems Pd(OAc)<sub>2</sub>/benzoquinone/M(OAc)<sub>2</sub> (M = Cu,Co or Mn) for the allylic oxidation of limonene with dioxygen»; Applied Catalysis A: General 258 (2004) 93–98.
11. Byrne C.M., Allen S.D., Lobkovsky E.B., Coates G.W. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 11404.
12. 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.
13. M Cagrolio, « silylation effect on the activity and selectivity the limonene oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> », days of Catalysis Today ,107, 397-403, 2005.

14. P. Oliveira , M.L. Rojas-Cervantes , A.M. Ramos , I.M. Fonseca ,A.M. Botelho do Rego , J. Vital ,« Limonene oxidation over V2O5/TiO2 catalysts»; *Catalysis Today* 118 (2006) 307–314.
15. Boukhari Radia , le cadre du projet de fin d'étude d'ingéniorat , université de blida 2011.
16. Arab Walid, le cadre de mémoire de Master ,université de blida 2011.
17. A.V.M. Nunes, M.N. da Ponte / *J. of Supercritical Fluids* 66 (2012) 23– 28.
18. Agnieszka Wróblewska, The Epoxidation of Limonene over the TS-1 and Ti-SBA-15 Catalysts , *Molecules* 2014, 19, 19907-19922; doi:10.3390/molecules191219907, 2014.
19. HELLAL Zohra, mémoire de doctorat, contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydantes de certaines huiles essentielle, 2010-2011.
20. Histoire des huiles essentielles: <http://agoranet21.tripod.com/histoire.html>.
21. Zhiri A, Baudoux D. *Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies*. Édition Inspir Developpement Luxembourg 2009.
22. H. Robert and K. M. G. Waterman Peter, *Volatile Oil Crops, Their Biology Biochemistry and Production*, 185, 1993.
23. N. Drici, mémoire de magistère ; USTO (2004).
24. J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, Ed. Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
25. K. Winnacker, L. Kucheler, "Chimie organique" 3ème partie, Ed. Eyrolles, Paris, 5 (1968).
26. E.Manasse. « the International catalogue of scientific literature ». 92(1915)24.
27. G.Aminoff, B.Broome, *Kungl. Sven. Vetensk. Handl*, 9,3,5 (1930)23.
28. H. Nozet, *Textiles Chimiques et Fibres Moderne*, Editions Eyrolles, Paris, (1976).
29. FEITKNECHT, W., *Z. Angew. Chem.*, 49, 24 (1936).
30. FEITKNECHT, W., *Helv. Chim. Acta*, 25, 555 (1942).
31. M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1007.
32. L. Bigey, C. Depège, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, Colloque C(1997) 949.

33. J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, Ed. Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
34. M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1835.
35. . S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishing House, New Delhi (1996).
36. L. Bigey, C. Depège, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, Colloque C(1997) 949.
37. D. Benchrif ; mémoire de PFE ; USTO 2005.
38. B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.
39. A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.
40. B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.
41. S. Yariv, H. Cross, In « *Organo-Clay Complexes and Interactions* », (S. Yariv, H. Cross,Eds), Marcel Dekker, New York, (2001) p. 463-566.
42. A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
43. F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
44. Sato. T, Wakabayashi. T and Shimada. M, *Ing.chem.Prod.Res.Dev*, **25**, 89(1986).
45. Reichle.W, *chem.tech*, **58**, 1986.
46. Mousty. C, Therias. S, Forano. C. and Besse J.P, *J.Electroanal.chem.*, **374**, 63 (1994).
47. De Roy. A and Besse. J.P, *solid state ionics*, **35**, 35 (1989).
48. Anabuki H. and S. Myata, *Eur. Patent*, **611**, 75 (1982).
49. BENKHEIRA CHAHRAZED, “Synthèse et caractérisation de deux hydroxydes types lamellaire et leurs applications dans l’adsorption d’un colorant” PFE-2014.
50. A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.
51. A. Hous, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, *App. Catal.B. Environ.*31 (2001).
52. COURS DE CHROMATOGRAPHIE (Master de Chimie 1ère année) Faculté des Sciences d'Orsay.

53. H. ZAZOUA; Résumé de mémoire de Magister en chimie ; synthèses de matériaux de type hydrotalcite Mg-X-HDL et Cu-X-HDL (X : Al, Fe, Cr).
54. K.DEBBAH , « LA RÉACTION DE CONVERSION DU GAZ À L'EAU SUR DES MATÉRIAUX POREUX »
55. N.TAHIR, «« synthèse et caractérisation de solides mésoporeux et leurs Applications dans les réactions d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques », Résumé de Magister en chimie, USTHB.

# **Annexes**

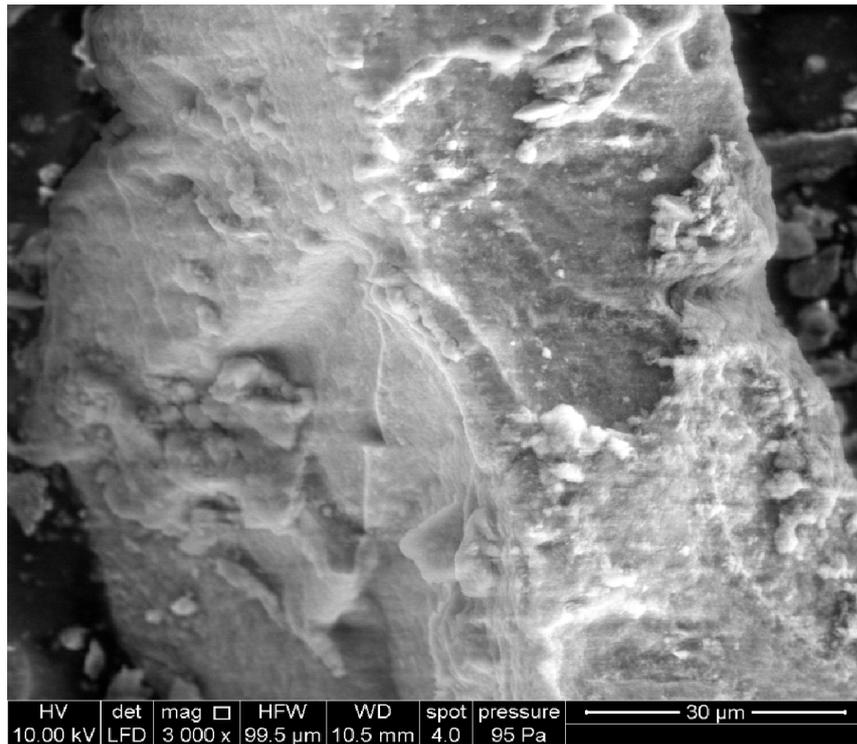


Figure 1 : Image MEB pour le catalyseur Mg-Fe-HDL calciné

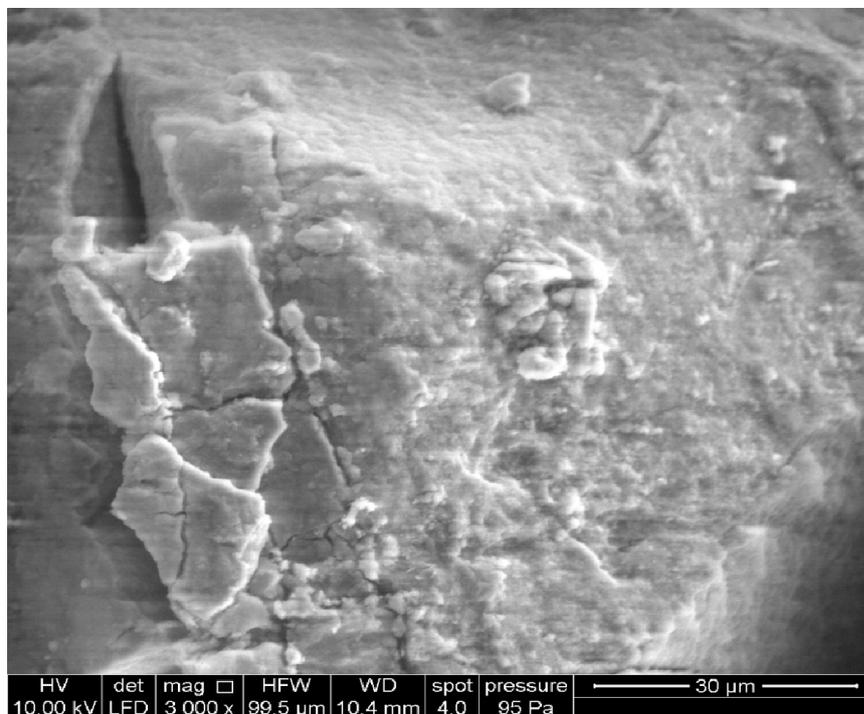


Figure 2 : Image MEB pour le catalyseur Mg-Fe-HDL non calciné

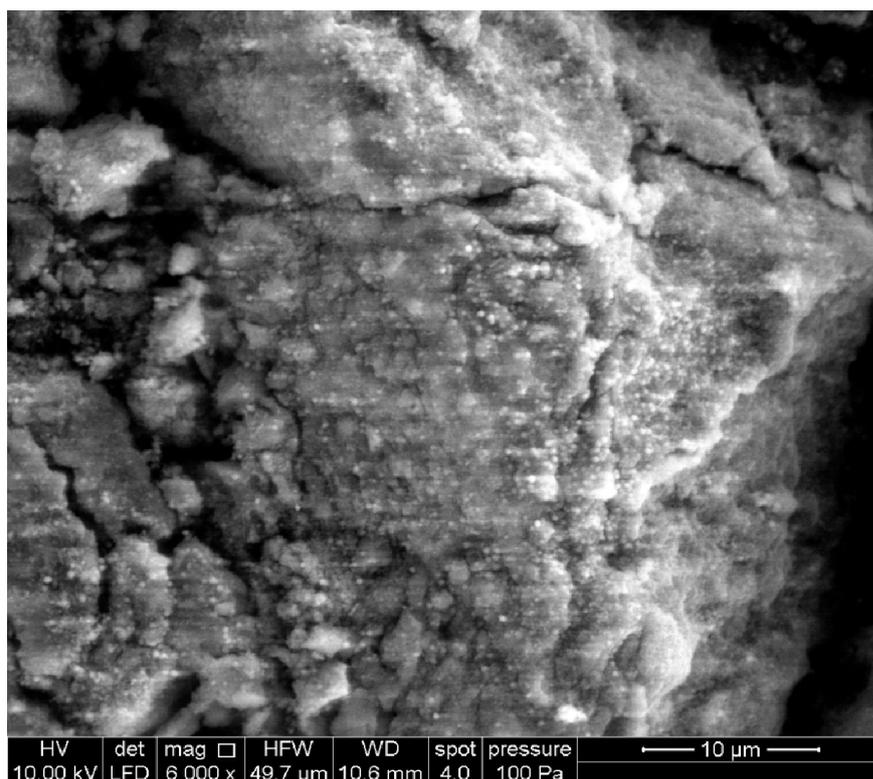


Figure 3 : Image MEB pour le catalyseur Fe-Al-HDL calciné

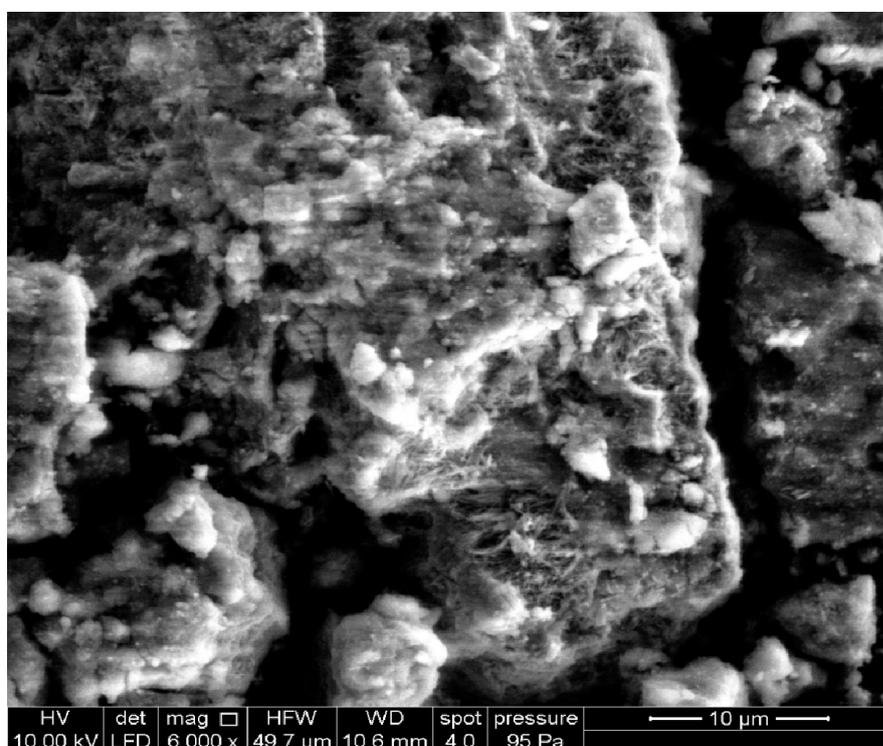


Figure 4 : Image MEB pour le catalyseur Fe-Al-HDL non calciné

