

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA
جامعة سعد دحلب البليدة



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR DEPARTEMENT DE
CHIMIE INDUSTRIELLE

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MASTER**

OPTION : Technologie des matériaux

**PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION
DES CATALYSEURS HYDROXYDE
DOUBLE LAMELLAIRE APPLICATION
DANS UNE RÉACTION D'OXYDATION DU
LIMONÈNE**

Proposé par :
M^{me} Z. CHEMAT-DJENNI

Réalisé par :
DOUIOU Safia

Promotion 2012

Résumé :

L'objectif de notre travail est de préparer et caractériser des catalyseurs de type hydroxyde double lamellaire : Cr-Co-HDL, Cr-Ni-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 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.

L'oxydation catalytique du limonène par différents catalyseurs hydrotalcite donne des taux de conversion entre 99,75 %, 90,70%, respectivement pour les catalyseurs Cr-Co-HDL, Cr-Ni-HDL calciné, et 99,40 %, 93,42%, respectivement pour les catalyseurs Cr-Co-HDL, Cr-Ni-HDL non calciné. Cela a permis de synthétiser l'Epoxylinolol, cis-4-décémal en présence de Cr-Ni-HDL 600°C et le cis-oxyde de linalol en présence de Cr-Co-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: Cr-Co-HDL, Cr-No-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 calcination with 600°C, the diffraction of x-rays reveals the collapse of the structure of hydrotalcite to form metallic oxides. The infra-red spectroscopy shows obtaining the bands characteristic of the hydrotalcite containing of the anions inserted carbonates.

The catalytic oxidation of limonene by various catalysts hydrotalcite gives rates of conversion between 99.75 %, 90.70%, respectively for the catalysts Cr-Co-HDL, Cr-Nor-HDL calcined, and 99.40 %, 93.42%, respectively for the catalysts Cr-Co-HDL, Cr-Nor-HDL not calcined. That made it possible to synthesize Epoxy linalol, cis-4-décémal in the presence of Cr-Nor-HDL 600°C and linalol cis-oxide in the presence of Cr-Co-HDL.

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

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : hydroxyde double lamellaire	
I.1- Introduction.....	3
I.2- Description structurale des HDL.....	4
I.2.1- Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III}	5
I.2.2- Espace interfeuillet	5
I.3- Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	7
I.3.1- Les HDL en catalyse.....	7
I- 3- 2- Différentes applications des LDHs	8
I.4- SYNTHÈSE DES HDL.....	9
I.4.1- Méthodes de synthèse usuelle.....	9
I.4.1.1- Coprécipitation directe	9
I.4.1.2- Echange anionique.....	10
I.4.1.3- Reconstruction	
I.5- METHODES USUELLES DE CARACTERISATION DES HDL	
I.5.1-Diffraction des rayons X.....	11
I.5.2- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	12
I.5.3- Spectroscopie infrarouge	12
I.5.2- Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	12
I.6-synthèse bibliographique.....	13
CHAPITRE II : oxydation catalytique du limonène	
II.1- Introduction.....	17
II.2-Oxydation catalytique	17
II.2.1- Catalyse hétérogène.....	17
II.2.1.1- Profil énergétique.....	18

II.2.1.2- Propriétés particulières des catalyseurs.....	18
II.2.1.3- Mécanisme de catalyse hétérogène.....	18
II.3- Oxydation catalytique du limonène.....	19
II.4- Huile essentielle	21
II.4.1- Extraction des huiles essentielles.....	21
II.4.2- Distillation par entraînement à la vapeur d'eau.....	22
II.5- Molécule de limonène	22
II.6- Utilisations	23
II.7- Historique des travaux sur la réaction d'oxydation du limonène.....	24
Chapitre III : technique expérimentale	
III.1- Introduction.....	30
III.2- Préparation des catalyseurs.....	30
III.3- Techniques de caractérisations des catalyseurs préparés.....	31
III.3.1- Diffraction des rayons X.....	31
III.3.1.1- Principe.....	31
III.3.2- Analyse par spectroscopie IR à transformé de Fourier (IR-TF).....	32
III.4- Distillation de l'huile essentielle brute.....	33
III.5- Test catalytique	34
III.5.1- Oxydation du limonène	34
III.5.2- Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG)	35
III.5.2.1-Conditions opératoires.....	36
Chapitre IV : Résultat et discussion	
IV.1-Introduction	37
IV.2-Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	37
IV.2.1- Diffraction des rayons X (DRX)	37
IV.2.2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	38
IV.3- Résultat de la Déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'orange.....	41
IV.4- Test catalytique	43
IV.4.1- Courbe d'étalonnage	43
IV.4.2- Taux de conversion du limonène	44

IV.4.2.1- Comparaison des taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé.....	45
IV.4.3- Changement des paramètres.....	46
IV.4.3.1- Effet de la température	46
IV.4.3.2- Effet de masse	46
IV.4.4- Taux de conversion du limonène en fonction de temps pour différent température.....	47
IV.5- Produits de la réaction d'oxydation catalytique du limonène par Cr-Ni-HDL 600°C Et Cr-Co-HDL 600°C	49
Conclusion générale.....	51

Annexes

Bibliographie

Les industriels spécialisés dans les arômes ne pouvaient laisser perdre les tonnes de limonène obtenues comme sous-produit lors du pressage d'oranges. Depuis quelques dizaines d'années, il a pu être trouvé de nombreuses utilisations du limonène du domaine médical à la fabrication de plastiques.

Nous avons synthétisés des catalyseurs à base de métaux de type hydrotalcite ($[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$). Les échantillons préparés par la méthode de co-précipitation (avec $pH=10$ et un rapport $M^{+2}/M^{+3}=2$) sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyses.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques. Après calcination à $600^\circ C$, 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. Cette technique confirme la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation des catalyseurs calcinés.

La déterpénation de l'huile essentielle d'écorces d'orange a été effectuée par distillation. Ce procédé, nous amène à extraire un monoterpène cyclique « Limonène » pour l'utiliser comme un réactif pour tester nos quatre catalyseurs par une réaction d'oxydation catalytique du limonène, cela nous a permis de synthétiser des dérivés oxygénés du limonène. Ces matières premières sont des matières clés pour une grande variété de produits comme les produits pharmaceutiques, Les parfums, additifs alimentaires...etc.

Notre étude catalytique, nous amène à conclure que l'oxydation du limonène par les catalyseurs hydrotalcites (HDL) a réussi avec des conversions presque totales pour les quatre catalyseurs. Cela a permis de synthétiser l'Époxylinolol, cis-4-décémal en présence de Cr-Ni-HDL $600^\circ C$ et le cis-oxyde de linalol en présence de Cr-Co-HDL. Ces composés organiques sont des dérivés oxygénés qui représentent une gamme très importante de matières première clé pour de très vaste application industrielle tels que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, les parfums et les produits cosmétiques.

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Composition de l'huile essentielle d'orange avant la distillation.....

Tableau IV.2 : Etalonnage de limonène.....

Tableau IV.3 : Effet de la température sur la réaction d'oxydation du limonène.....

Tableau IV.4 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du limonène.....

Tableau IV.5 : Produits final d'oxydation obtenu par Cr-Ni-HDL 600°C et Cr-Co-HDL 600°C en fonction des temps de rétention.....

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.

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

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

t_r : Temps de rétention.

% : Pourcentage.

°C : Degrés Celsius

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

Liste des figures

Figure I.1: Représentation de la structure de l'hydrotalcite.....	4
Figure I.2 : Divers domaines d'applications des HDL.....	7
Figure I.3 : Divers méthode pour synthétisé les HDL.....	9
Figure I.4 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.....	11
Figure I.5 : Mécanisme d'immobilisation de la pénicilline G acylase dans un hydroxyde double lamellaire avec incorporation de glutamate.....	13
Figure I .6 : Représentation schématique de l'intercalation du MCPA dans un HDL	14
Figure I.7 : Principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de H ₂ O ₂	14
Figure II.1: Schéma d'un profile énergétique d'un catalyseur hétérogène	18
Figure II.2 : Etapes de mécanisme de catalyseur hétérogène.....	19
Figure II.3 : Oxydation du limonène selon la position 3	20
Figure II.4 : Oxydation du limonène selon la position 6	20
Figure II.5 : Oxydation du limonène selon la position 7	21
Figure II. 6 : Procédé d'entraînement à la vapeur d'eau	22
Figure II.7 : a) 2-Méthylbuta-1,3-diène (isoprène). b) Entité isoprène (certaines peuvent contenir des doubles liaisons). c) Limonène.....	23
Figure II .8 : Première réaction d'oxydation du limonène en présence du Chlorure de Nitrosyle.....	24
Figure II.9 : Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs PdCl ₂ ; Pd/C ;CuCl ₂ ; LiCl.....	24
Figure II.10 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le PdCl ₂ -CuCl ₂	25
Figure II.11 : Produits d'oxydation du limonène	25
Figure II.12 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le cobalt acétyla cétonate supporté sur charbon actif.....	26

Figure II.13: Produits d'oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41	27
Figure II.14 : Produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15.....	28
Figure II.15 : Oxydation du limonène par le catalyseur V ₂ O ₅ /TiO ₂	28
Figure II .16 : l'Oxydation du limonène à l'aide de CO ₂ à haute pression en tant que milieu réactionnel.....	29
Figure III.1 : Schéma de Distillation de l'huile essentielle brute.....	33
Figure III. 2 : Huile essentielle avant et après la distillation.....	34
Figure III.3: Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène.....	35
Figure III.4 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.....	36
Figure. IV.1 : Diffractogrammes des hydrotalcites des deux séries Ni et Co calcinés	
Figure. IV.2 : Diffractogrammes des hydrotalcites des deux séries Ni et Co non calcinés	
Figure. IV.3 : Spectres IR des hydrotalcites des deux séries Ni et Co calcinés	
Figure. IV.4 : Spectres IR des hydrotalcites des deux séries Ni et Co non calcinés	
Figure IV .5 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'orange (CPG) avant déterpénation	
Figure IV.6 : CPG du limonène après la distillation	
Figure. IV.6 : Histogramme de taux de conversion en fonction des catalyseurs	
Figure IV.7 : Evolution du taux de conversion en fonction de temps à T=45°C	
Figure IV.8 : l'évolution de taux de conversion en fonction de temps à T=60°C	
Figure IV.9 : l'évolution de taux de conversion en fonction de temps à T=80°C	

La valorisation des déchets de l'industrie agro-alimentaire présente un impact économique très important. Parmi ces déchets, nous avons les écorces d'oranges, qui sont joutés par des milliers de tonnes par an par les industries de Jus. Ces écorces d'orange peuvent être réexploité par distillation pour obtenir le monoterpène «limonène». Il est utilisé comme arôme dans les parfums, savons, crèmes, lotions et détergents et comme saveur dans les aliments et boissons. Il servirait comme matière première dans la synthèse de résines terpéniques. Le limonène est un réactif qui est utilisé dans les réactions d'oxydations pour synthétiser des intermédiaires pharmaceutiques, agro-alimentaires.

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

Ce mémoire consiste à préparer et caractériser des catalyseurs de types hydroxydes doubles lamellaires (Cr-Co-HDL et Cr-Ni-HDL) par la méthode de co-précipitation, ces dernies sont testés dans une réaction d'oxydation catalytique du limonène qui produit divers dérivés oxygénés avec des rendements qui varient en fonction du catalyseur adopté les produits finals présentent des intérêts dans les différents domaines industrielles, pharmaceutiques, parfumerie, agro-alimentaire. .etc.

Ce mémoire comporte trois parties :

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

La deuxième partie comporte :

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

La troisième partie, Nous discutons les résultats obtenus et enfin nous terminons par une conclusion générale.

I.1- Introduction :

Actuellement en science des matériaux, de nouvelles structurations sont fortement recherchées pour satisfaire aux propriétés de diffusion et d'accessibilité, nécessaires dans de nombreux domaines d'application (adsorption, catalyse...), la plupart des processus impliqués intervenant aux interfaces entre matériau et milieu environnant, liquide ou gazeux [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].

Les hydroxydes doubles lamellaires (notés LDH, Layered Double Hydroxides) ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [3,4] ou d'échange anionique [5]. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques, afin de jouer sur les propriétés et la réactivité du matériau. Néanmoins, ces liaisons faibles dans l'espace interfeuillelet entraînent une stabilité relativement médiocre du matériau. Un traitement thermique approprié permet de remédier à ce problème, en greffant les anions intercalés aux feuillets, via la création de liaisons ion-covalentes fortes entre les anions intercalés et les feuillets hydroxylés, créant ainsi des structures lamellaires à piliers [6].

I.2- Description structurale des HDL :

Depuis la fin des années soixante, les HDL font l'objet d'un intérêt croissant. Tous les matériaux de HDL trouvés en nature ou synthétisés dans le laboratoire ont une structure semblable à celle du hydrotalcite, comme montré dans figure I.1.

La majorité des matériaux de HDL présente la formule générale $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(Y^m)_{x/n}[H_2O]_z$, où M^{II} représente un métal bivalent, M^{III} est un métal trivalent et Y est l'anion. On rapporte que la valeur de x est de 0,2 à 0,4 en formant une phase pure de HDL. Si les valeurs de x sont en dehors de cette gamme, des hydroxydes ou d'autres composés comme impuretés peuvent être formés [7].

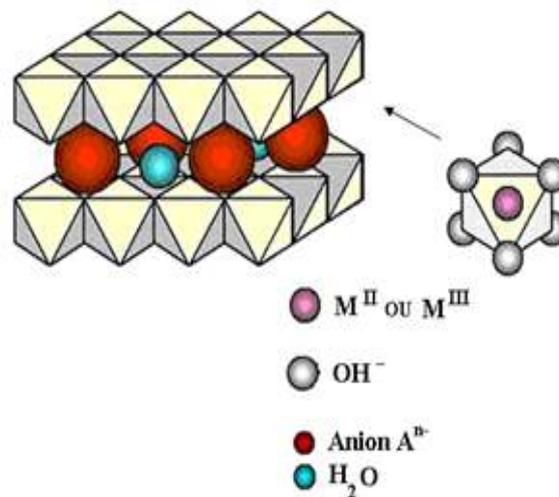


Figure I.1: Représentation de la structure de l'hydrotalcite

Chapitre I : les hydroxydes double lamellaire

La substitution partielle des cations trivalents L aux cations divalents M génère un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au

Rapport :

$$y = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

Afin d'assurer la neutralité électrique globale, des espèces anioniques (X^{n-}) sont alors intercalées dans l'espace interfeuillelet, conjointement à des molécules d'eau. La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

I.2-1- Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} :

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

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

-métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...

- métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

I.2.2- Espace interfeuillelet :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillelet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné.

Chapitre I : les hydroxydes double lamellaire

Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [8,9].

L'espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuille [10] :

- anionssimples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...
- halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
- Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- oxocomplexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- ligands macrocycliques: metalloporphyrins, métallophthalocyanines...
- oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...
- hétéropolyoxometalates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, et polyacrylate, sulfonate...

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.

I.3- Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires :

La figure I.2 : Représente les domaines plus utilisés des HDL :

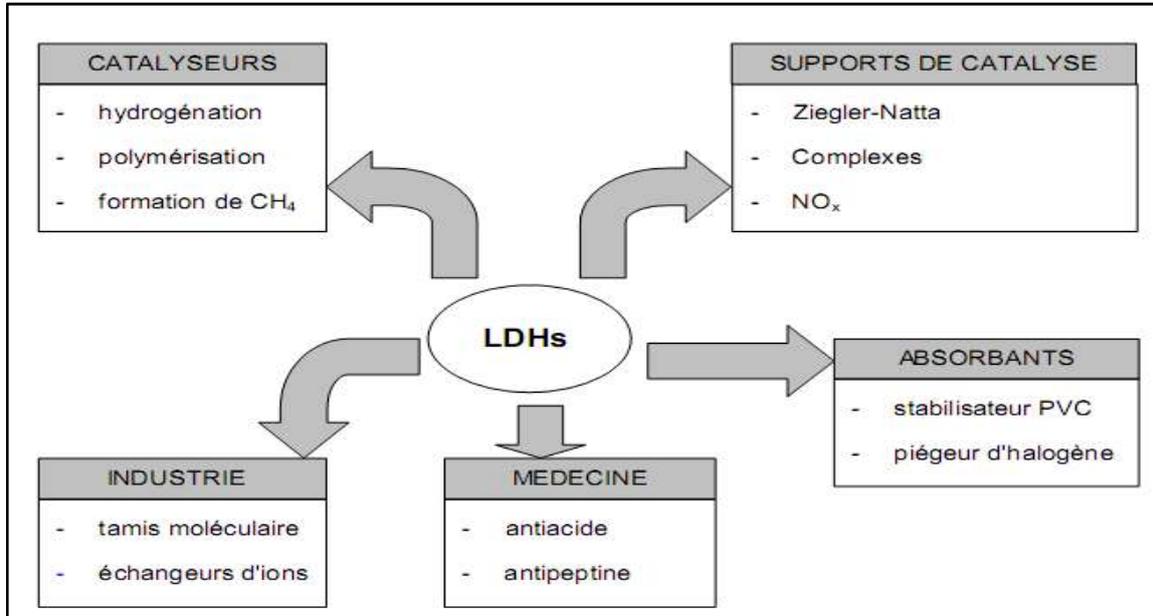


Figure I.2 : Divers domaines d'applications des HDL [10]

I.3.1- Les HDL en catalyse :

Les HDL utilisés en catalyse sont beaucoup plus les HDL calcinés à haute température qui possèdent les propriétés suivantes [11]:

- 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, qui est dû à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $\text{M}^{\text{II}}\text{L}^{\text{III}}_2\text{O}_4$.
- 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.

I- 3- 2- Différentes applications des LDHs :

Les HDL tels quels ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés [6].

- Catalyse basique (anionique ou cationique) : elle intervient dans des réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β -propiolactone. Elle est également utile pour la condensation d'aldols[10].

- 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 des 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'oxydations.

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

I.4- SYNTHÈSE DES HDL :

I.4.1- Méthodes de synthèse usuelles :

Elles sont au nombre de trois, et sont résumées sur la figure I.3 [12]. Les deux plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

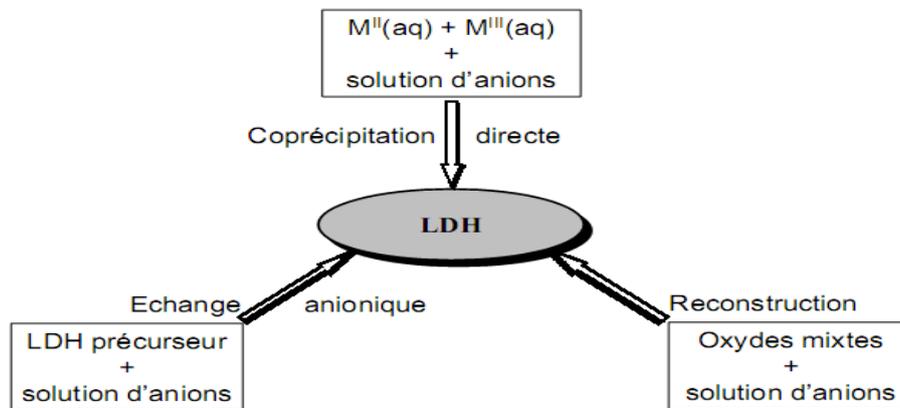


Figure I.3 : Divers méthode pour synthétisé les HDL [12]

I.4.1.1- Coprécipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour la préparation des HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [13].

La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO₂, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certains

HDL ne peuvent être obtenus par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [14].

I.4.1.2- Echange anionique :

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure ion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement [15].

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO³⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃²⁻[15]. Cette affinité diminue en effet dans la série :



I.4.1.3- Reconstruction :

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.

I.5- METHODES USUELLES DE CARACTERISATION DES HDL :

Dans le cas des composés HDL, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées, ils sont illustrés sur la figure I.4. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace interlamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux.[16]

I.5.1-Diffraction des rayons X :

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace, interfeuillet. Néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, les pics de diffraction sont larges et asymétriques, et ne permettent pas une indexation des diagrammes.

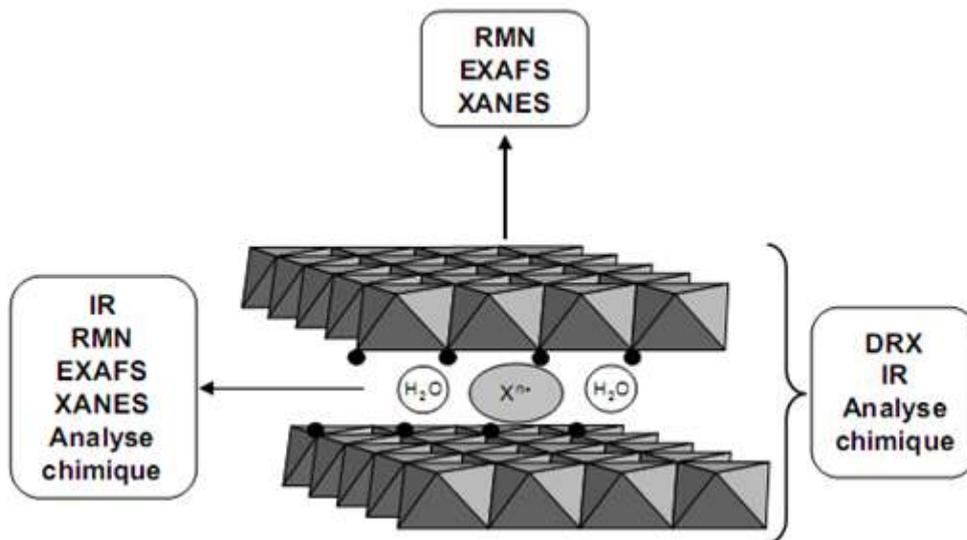


Figure I.4 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL [16]

I.5.2- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse.

I.5.3- Spectroscopie infrarouge :

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillet. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1}

I.5.4- Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Dans la littérature, cette technique est décrite comme permettant de caractériser l'environnement des métaux constituant les feuillets. Elle peut être également utilisée pour caractériser l'espèce intercalée, spécialement lorsque celle-ci est organique, à l'aide de la RMN du ^{13}C . De manière générale, peu de modifications du spectre de RMN sont observées entre l'anion libre et l'anion intercalé. Toutefois, cette technique s'est avérée excellente pour caractériser les phénomènes couplés de polycondensation / greffage mis en jeu lors de l'obtention des HDL ou lors de traitements thermiques.

Chapitre I : les hydroxydes double lamellaire

I.6-synthèse bibliographique :

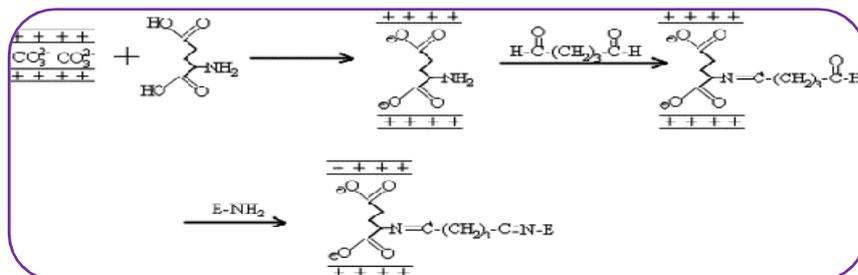
En 1915, E. Manasse proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure [17].

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht [18,19]. Il appela ces composés "doppels chichtstrukturen" (structures doubles couches) encore appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite $Mg(OH)_2$ et de feuillets $Al(OH)_3$.

Cette structure simple fut démentie dans les années 60 par Allmann [20] et Taylor [21] qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire.

En 1975, Bröcker et Kaempfer [22], puis Miyata [23] en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [24-25]. Ren et coll. ont par exemple montré que l'immobilisation de la pénicilline G acylase (PGA) dans les interfeuillets d'un hydroxyde double lamellaire à base de Mg-Al [26] conduit à une meilleure conservation de l'activité de l'enzyme en milieu acide. (Figure I.4).



Chapitre I : les hydroxydes double lamellaire

Figure I.5 : Mécanisme d'immobilisation de la pénicilline G acylase dans un hydroxyde double lamellaire avec incorporation de glutamate [26]

En (Inacio J., 2001) [27] synthétisé un HDL utilisé dans l'adsorption pour le piégeage des herbicide comme le MCPA : acide chloro méthyl phénoxyacétique.

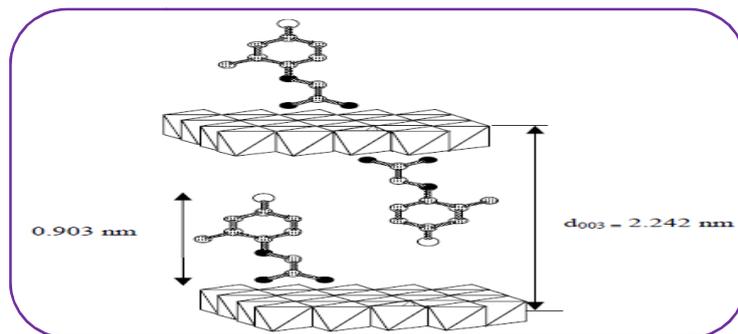


Figure I.6 : Représentation schématique de l'intercalation du MCPA dans un HDL [27]

En domaine médicale et électrochimique le HDL utilisé comme de biocapteur [28] ; La (figure I.6) présente le principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de l'eau oxygénée.

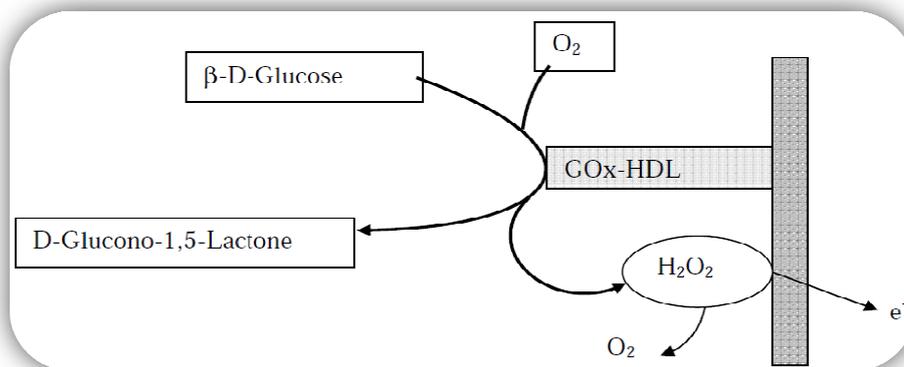


Figure I.7 : Principe de fonctionnement du biocapteur à glucose avec détection électrochimique de H_2O_2 [28]

Chapitre I : les hydroxydes double lamellaire

En 2006 **Nathalie Tanchoux et al [29]** ; préparés trios types de catalyseurs Pd supporte a partir de HDL par :

- (i) impregnation de Pd(acac)₂ sur Mg(Al)O (Pd/Mg(Al)O-imp)
- (i i) coprecipitation de HDL multicationique Pd/Mg/Al (Pd/Mg(Al)Ocop)
- (iii) synthese d'un nanocomposite de type colloide de Pd-HDL Mg/Al (Pd/Mg(Al)O-nc).

Appliqués dans une réaction d'hydrogénation sélective du 2-butyne-1,4-diol en 2-butene-1,4-diol. Pd/Mg(Al) O-nc est le plus performant dans la reaction de synthese one-pot du 2-methyl-3-phenyl-propanal a partir du benzaldehyde et du propanal (77% sélectivité a 64% conversion) et présente donc le meilleur équilibre entre fonctions acido-basique et hydrogenante.

En 2010 ZAZOUA Hanane [30] à réalisé une réaction d'hydrogénation en phase gazeuse du benzaldéhyde sur des catalyseurs bimétalliques de type hydrotalcite calcinés et non calcinés Mg-M-HDL et Cu-M-HDL (M=Al, Fe, Cr). Les hydrotalcites étudiés ont été préparés par la méthode de co-précipitation à PH constant (PH≈10), avec un rapport molaire $M^{2+}/M^{3+}=2$.

En 2011 Mlle DEBBAH Karima [31] utilisé la méthode de co-précipitation pour préparer les solides Mg-Fe HDL (avec $R = Mg^{2+}/Fe^{3+} = 2, 3$ et 5), Cu-Fe HDL, $Cu^{2+}/Fe^{3+} = 2$ et Fe-Mg-Al (avec $M^{2+} / M^{3+} = 2$ et $Mg^{2+}/Al^{3+} = 3$) et la méthode d'impregnation pour le solide Fe/Mg-Al. Ces solides ont été, ensuite, calcinés à 300°C ; ces catalyseurs appliqués dans une réaction de conversion du gaz à l'eau (*Water Gas Shift Reaction*) .avec une conversion entre 20% et 75 %.

En 2012 Andrés Pena ; Santiago Veiga, Laboratoire de physico-chimie de Superficies (Montevideo, Uruguay) L'oxydation du limonène a été exécutée 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

Chapitre I : les hydroxydes double lamellaire

hydrotalcites différents d'nickel-aluminium. La conversion finale de limonène à 80 C et 6 h de temps de réaction a été comportée entre 40 et 50 %. Plusieurs dérivés oxygénés de Limonène tels que l'endo- et les exo-époxydes, le carveol et la carvone représentent 45-60 % de la quantité entière de produits. En l'absence d'un catalyseur, une teneur initiale plus élevée des peroxydes en limonène mènent à un taux plus élevé de réaction sans les changements cruciaux des sélectivités de produit. La décomposition thermique des peroxydes de limonène a eu lieu comme chemin de déclenchement d'un mécanisme d'auto oxydation menant aux différents produits [32].

II.1- Introduction :

Les réactions d'oxydations en phase liquide des hydrocarbures utilisant l'oxygène moléculaire est un domaine de recherche important [33].

L'oxydation du limonène donne une grande variété de produit, tels que des pharmaceutiques, des parfums et des additifs.

L'importance de l'oxydation du limonène est liée à l'intérêt des produits issus de cette réaction :

Epoxy linalol : un composé utilisé en parfumerie en remplacement l'huile essentielle de Lavande.

Carvone : est employé dans l'aromathérapie et en médecine.

Acide acétique : fabrication de solvants, plastiques, polymères, produits pharmaceutiques (aspirine, la caféine synthétique, certaines vitamines et hormones).

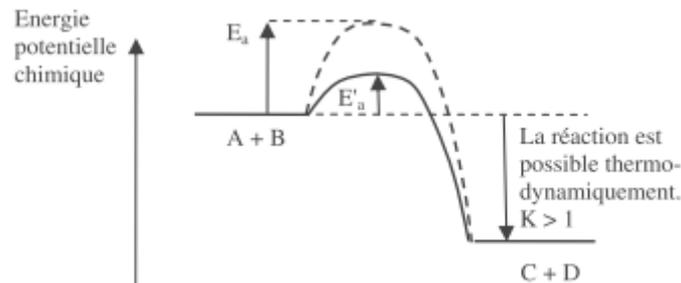
II.2-Oxydation catalytique :

L'oxydation catalytique représente un processus fondamental pour la production des hydrocarbures fonctionnalisés et des produits chimiques finaux. Malheureusement, de nombreuses oxydations catalytiques présentent plusieurs inconvénients tels que la faible sélectivité, faible stabilité de catalyseurs et l'emploi de grandes quantités de matériaux polluants. Exemple : plâtre, béton architectonique. 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 [34].

II.2.1- Catalyse hétérogène :

Lorsque le catalyseur est solide et que les réactifs sont gazeux ou en solution aqueuse, on parle de catalyse hétérogène. Les réactifs et le catalyseur n'évoluent alors pas dans la même phase [35]. Le catalyseur est en général solide (Platine, nickel, fer...).

II.2.1.1- Profil énergétique :



**Figure II.1: Schéma d'un profil énergétique
D'un catalyseur hétérogène [36]**

- La réaction est possible mais sa cinétique est très lente et peut même ne pas se produire (état méta-stable).
- La présence du catalyseur diminue l'énergie d'activation et permet des vitesses parfois plusieurs millions de fois supérieures.

II.2.1.2- Propriétés particulières des catalyseurs :

- L'activité catalytique est d'autant plus grande que la surface du catalyseur est grande. On l'utilise donc à l'état divisé ou sous forme de toiles.
- Les catalyseurs solides sont très sélectifs mais il existe certaines réactions que ces catalyseurs ne sont pas sélectifs.
- Certaines espèces chimiques sont des poisons de catalyseurs. On observe donc un vieillissement du catalyseur. Exemple : le monoxyde de carbone CO est un poison pour le fer.

II.2.1.3- Mécanisme de catalyse hétérogène :

- Diffusion des réactifs vers les centres actifs du catalyseur.
- Adsorption : fixation des molécules de réactifs au niveau des sites actifs du catalyseur.

On peut avoir :

- Une chimisorption : on observe une véritable liaison chimique entre les molécules

Adsorbées et le catalyseur et un fort abaissement de l'énergie d'activation.

- Une physisorption : on observe des interactions, du type électrostatique, entre les molécules adsorbées et le catalyseur. L'énergie d'activation est faiblement abaissée.
- Réaction entre les molécules adsorbées.
- Désorption des produits.
- Diffusion des produits de la réaction loin de la surface du catalyseur [37].

Les étapes 1 et 5 correspondant à des processus physique de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain, figure II.2 ; les étapes 2, 3, et 4 correspondant à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique.

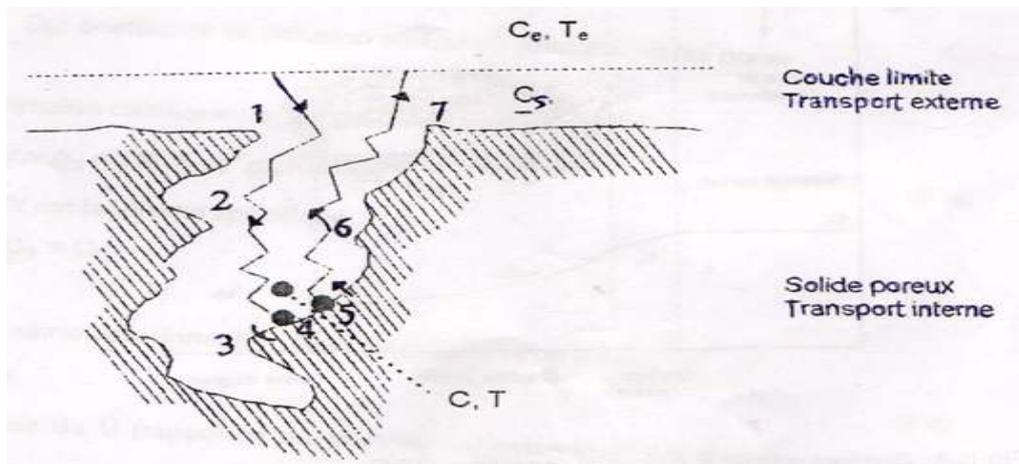


Figure II.2 : Étapes de mécanisme de catalyseur hétérogène [38]

II.3- Oxydation catalytique du limonène :

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

La sélectivité de ces dérivés oxygénés varie selon la position dans laquelle le limonène a été oxydé, comme le montre la Figure II.3, la Figure II.4 et la Figure II.5 [39] :

• Oxydation en position 3

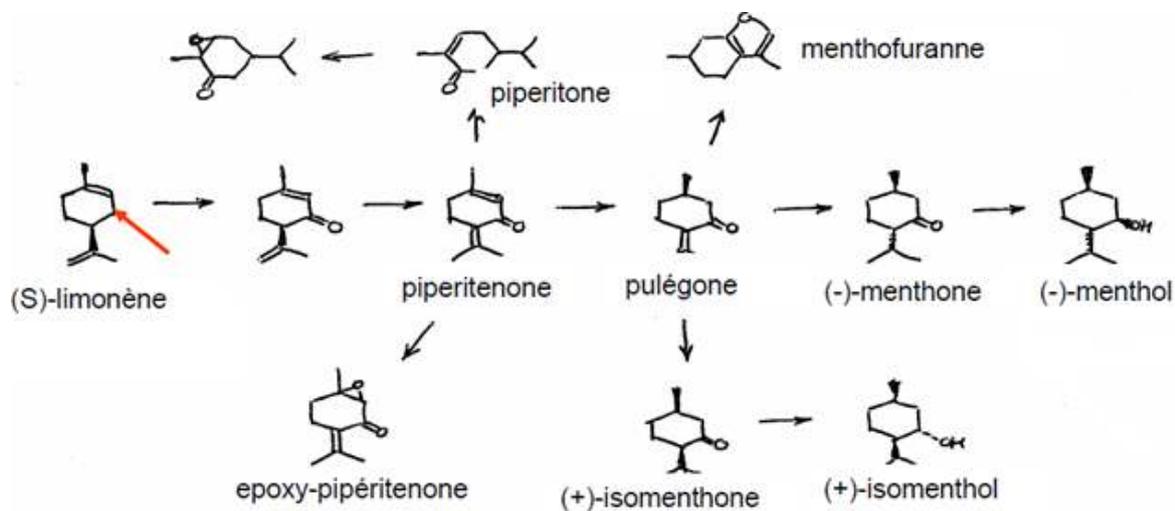


Figure II.3 : Oxydation du limonène selon la position 3 [39]

• Oxydation en position 6

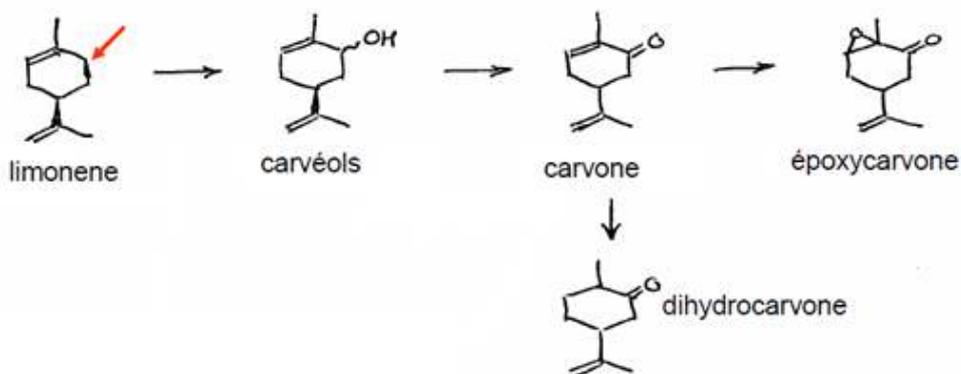


Figure II.4 : Oxydation du limonène selon la position 6 [39]

- Oxydation en position 7

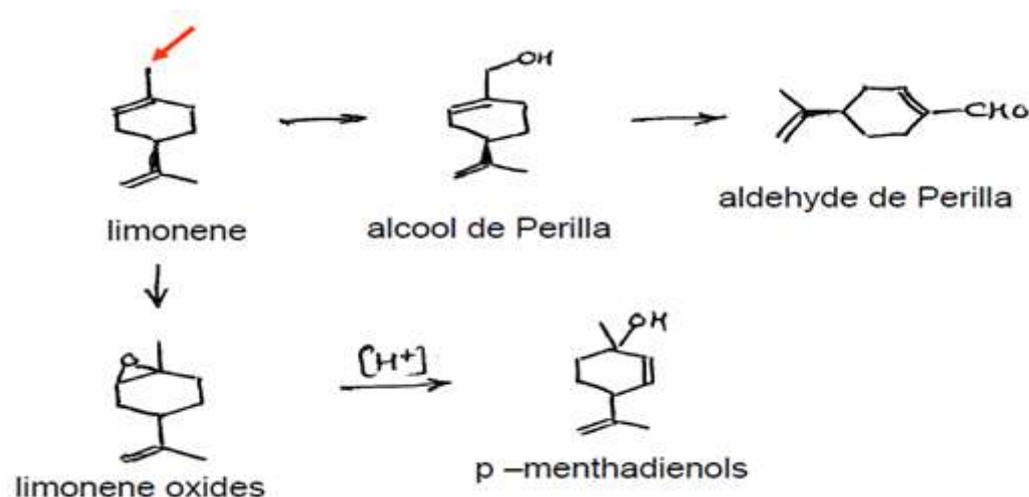


Figure II.5 : Oxydation du limonène selon la position 7 [39]

II.4- Huile essentielle :

Les huiles essentielles ne contiennent pas de corps gras comme les huiles végétales obtenues avec des pressoirs (huile de tournesol, de maïs, d'amande douce, etc.). Il s'agit de la sécrétion naturelle élaborée par le végétal et contenue dans les cellules de la plante, soit dans le calice, la tige, l'écorce ou tout autre partie de la plante. L'huile essentielle est obtenue par la distillation de la plante en alambic. Selon l'huile désirée, on prendra tout ou une partie d'une plante spécifique pour en extraire principale, la structure biochimique. 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 [40].

II.4.1- Extraction des huiles essentielles :

On obtient ces essences par extraction à la vapeur d'eau dans un alambic pour les plantes aromatiques. C'est le procédé qui donne l'extrait le plus naturel propre à la consommation.

II.4.2- Distillation par entraînement à la vapeur d'eau :

C'est le procédé le plus courant. Dans la cuve d'un alambic, on place les plantes à distiller dans un panier qui servira au relevage. La cuve étant hermétiquement fermée, on fait traverser les plantes par de la vapeur d'eau. Celle-ci entraîne les arômes des plantes à travers le col de cygne, puis vers un tube en forme de serpentin qui baigne dans une cuve remplie d'eau froide. La vapeur se refroidit au passage, et se condense.

Cette vapeur condensée, se sépare en deux éléments par différence de densité : l'huile essentielle et l'eau florale. La plupart des essences sont plus légères que l'eau et elles sont récupérées dans la partie supérieure du séparateur, appelé aussi essencier ou vase florentin [41].

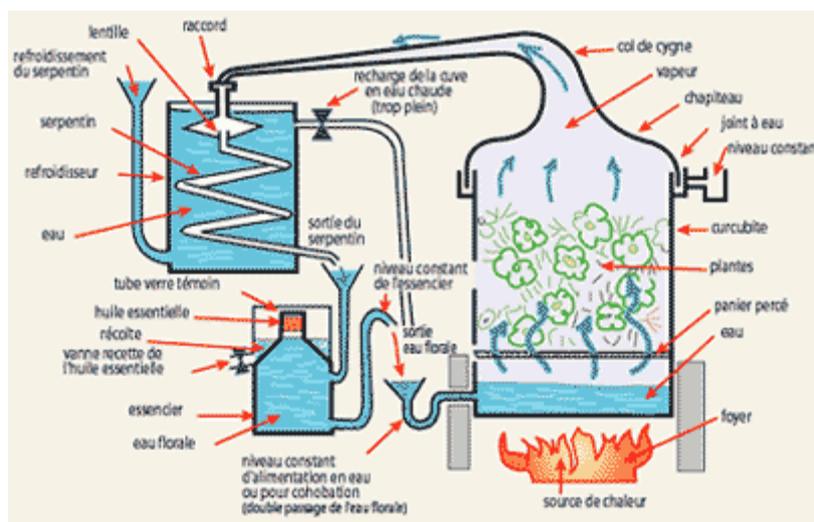


Figure II. 6 : Procédé d'entraînement à la vapeur d'eau [41]

II.5- Molécule de 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. À température ambiante, c'est un liquide incolore à odeur brillante, fraîche et propre à l'orange, caractéristique des agrumes. Le limonène est notamment utilisé en parfumerie.

Le limonène comme les autres agrumes, contient des quantités considérables de ce composé chimique, responsable en grande partie de leur parfum.

Le limonène est une molécule chirale, et, comme pour beaucoup de molécules chirales, les sources biologiques produisent un énantiomère spécifique. La principale source industrielle, le citron, contient du D-limonène ((+)-limonène), qui est l'énantiomère *R*. L'orange, quant à elle, contient du (-)-limonène. Le limonène racémique est connu en tant que dipentène. La deuxième forme est le L (-)-limonène, qui est l'énantiomère *S* lévogyre [44].

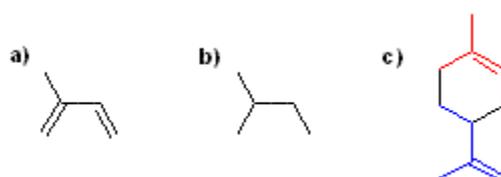


Figure II.7 : a) 2-Méthylbuta-1,3-diène (isoprène). b) Entité isoprène (certaines peuvent contenir des doubles liaisons). c) Limonène [42]

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

II.6- Utilisations :

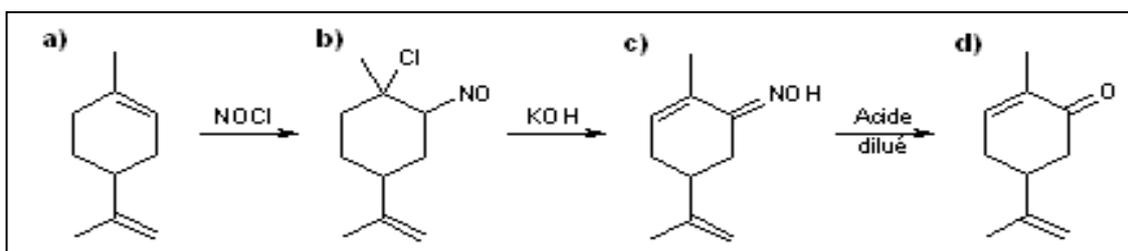
Le limonène est utilisé dans l'industrie agroalimentaire ainsi que dans l'industrie pharmaceutique pour parfumer les médicaments. Il est également utilisé dans les produits nettoyants pour son odeur rafraichissante orange-citron et son effet dissolvant.

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 fonctionne comme solvant à peinture lorsqu'elle est appliquée sur du bois.

L'énantiomère *R* du limonène est également utilisé comme insecticide. L'énantiomère *S* (ou L-limonène) a une odeur plus proche du pin et de la térébenthine. L'utilisation du limonène est très fréquente dans les produits cosmétiques [43].

II.7- Historique des travaux sur la réaction d'oxydation du limonène :

En 1951, C. Bordenca [44] 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 le montre la figure II.8.



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

Figure II .8 : Première réaction d'oxydation du limonène en présence du Chlorure de Nitrosyle [44]

Par ailleurs en 2002, D. Alexandre et al [45] ont réalisé l'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs : PdCl_2 ; Pd/CA ; CuCl_2 ; LiCl , tel que le CuCl_2 ; LiCl sont des Co-catalyseurs avec deux systèmes (figure II.9) :

- hétérogène avec Pd supporté sur du charbon actif
- homogène utilisant PdCl_2 ,

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

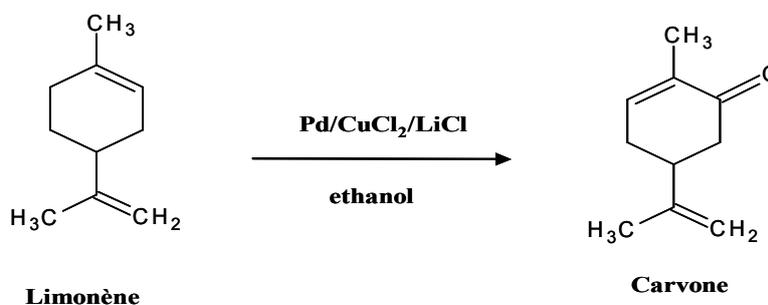


Figure II.9 : Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs PdCl_2 ; Pd/C ; CuCl_2 ; LiCl [45]

En 2003 Juan Bussi et Alejandro López [46] 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 carveone, selon le mécanisme de réaction en chaîne montré sur la figure II.10.

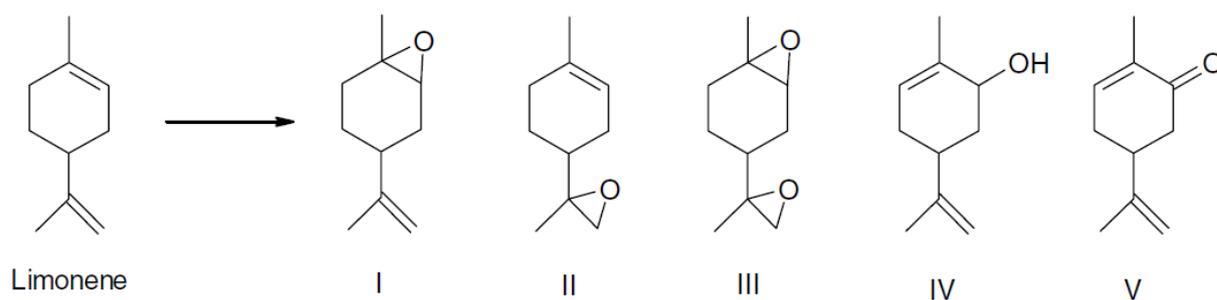


Figure II.10 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ [46]

En 2004, López et al [47] avaient trouvé une meilleure performance, par le palladium supporté sur du cuivre-magnésium-aluminium HDL.

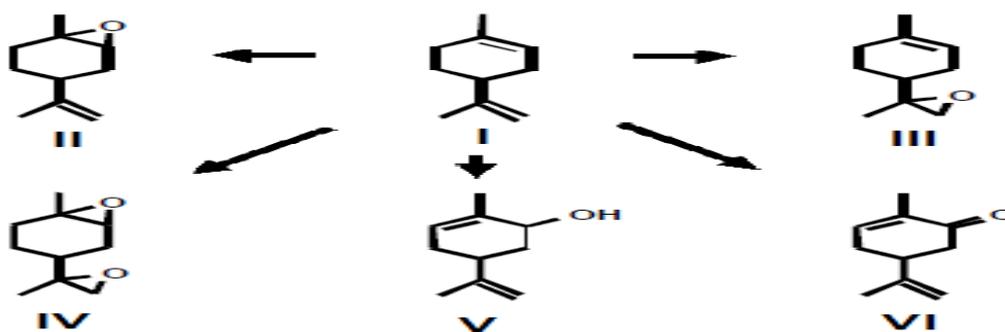


Figure II.11 : Produits d'oxydation du limonène [47]

I: limonène; II: 1,2-époxy limonène; III: 8,9-époxy limonène; IV: 1,2,8,9-diepoxy limonène, V: carveol; VI: carveone.

Tableau II .1- La sélectivité du produit avec différents catalyseurs supportés à oxydation en phase liquide de limonène.

Catalyseurs	La conversion (%)	La sélectivité (%)		
		Epoxilimonene	Carveol	Carvone
Pd/HDL poudre	47	40	14	15
Pd-Cu/C poudre	32.7	33.4	15.9	14.8

En 2005, P. Oliveira, A.M. Ramos [48] avaient étudié l'oxydation du limonène en présence du cobalt acétylacétonate supporté sur charbon actif comme catalyseur (figure II.12), avec une conversion final maximal de 95 % et des sélectivités de carvone 11,3 % et de carvéole 7,8 % .

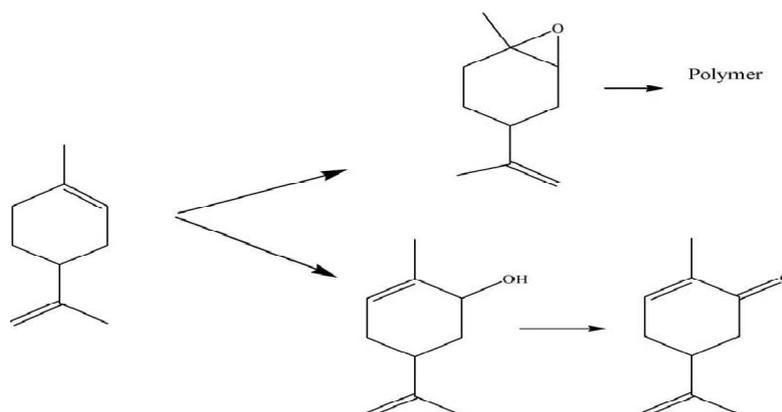


Figure II.12 : Produits d'oxydation du limonène utilisant le cobalt acétyla cétonate supporté sur charbon actif [48]

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% [49], les produits d'oxydations de cette réaction sont illustrés sur la figure II.13.

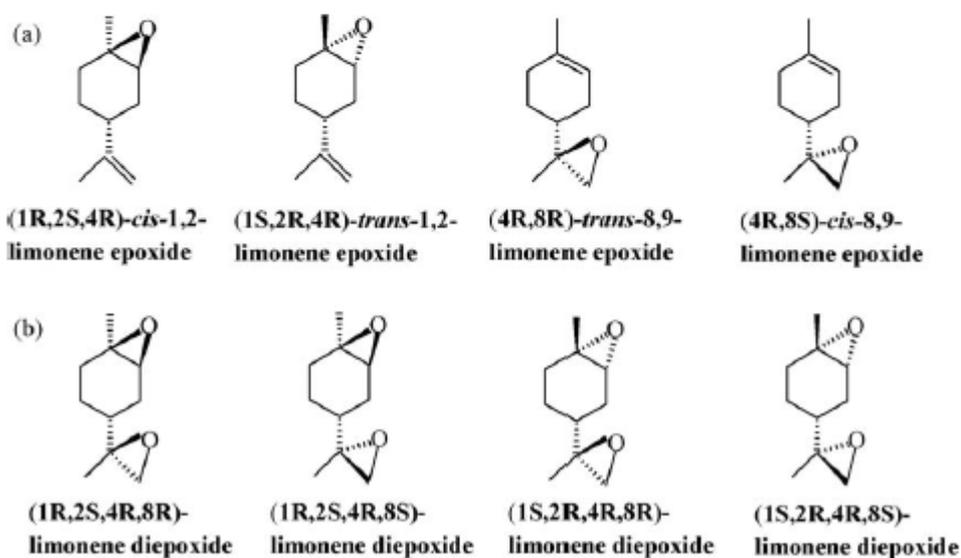
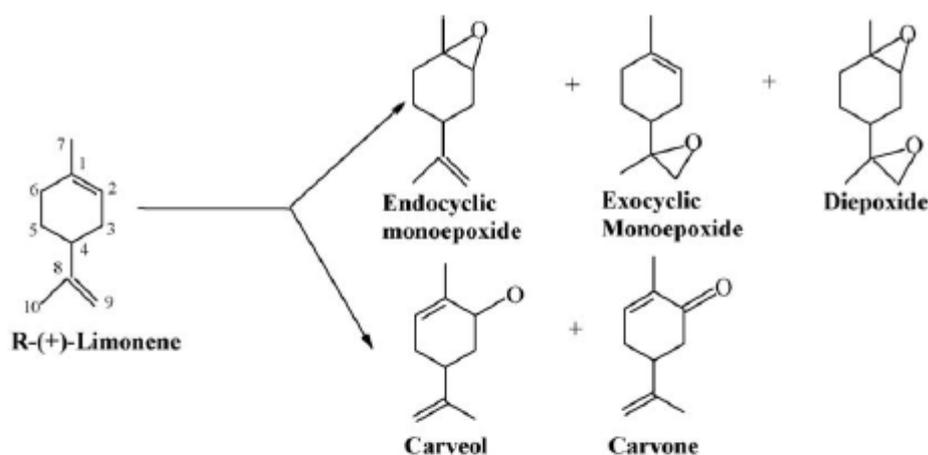


Figure II.13: Produits d'oxydations du limonène utilisant le Ti-MCM41 [49]

En 2006, [50] Lakshi Saikia et D. Srinivas avaient réalisé la réaction d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15 comme catalyseur, le limonène a été converti totalement en 1,2-Epoxyde de limonène utilisant le catalyseur SBA-15-Mn, avec une sélectivité de 100%. Par ailleurs le catalyseur SBA-15-pr-SO₃-Mn avait donné des sélectivités de 82% en 1,2-Epoxyde de limonène, 8% en 8,9-Epoxyde de limonène, 2,6% en 1,2- diepoxyde et 8,9-diepoxyde, 3,7% en Carveol et 3,7 % en Carvone. Cette réaction a une conversion

finale de 69,2%. La figure II.14 montre les produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15.

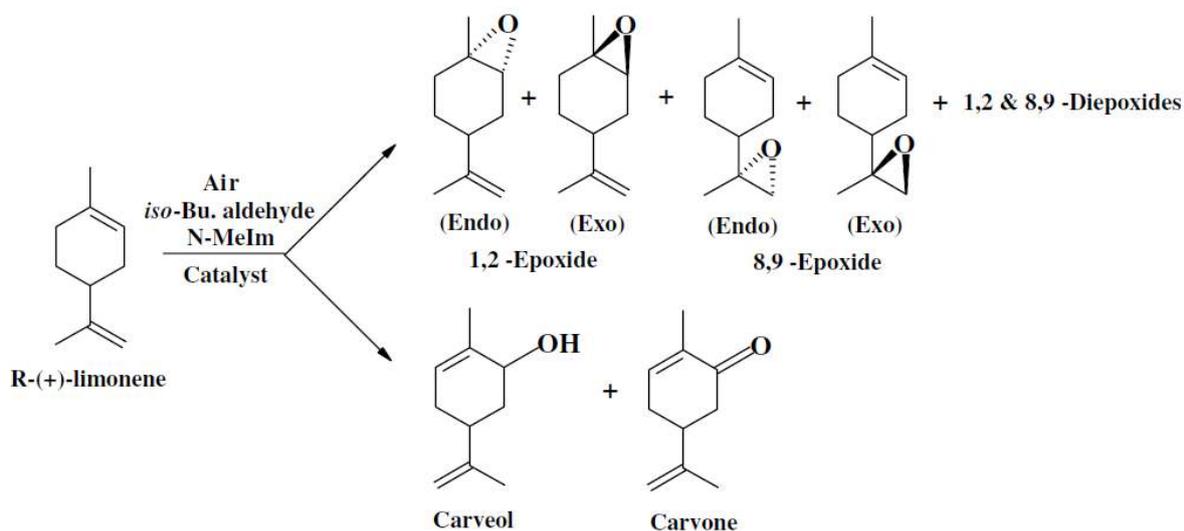


Figure II.14 : Produits d'oxydation du limonène par le Mn-sulfoné SBA-15 [50]

Dans la même année 2006 P. Oliveira et al [51] 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 II.13.

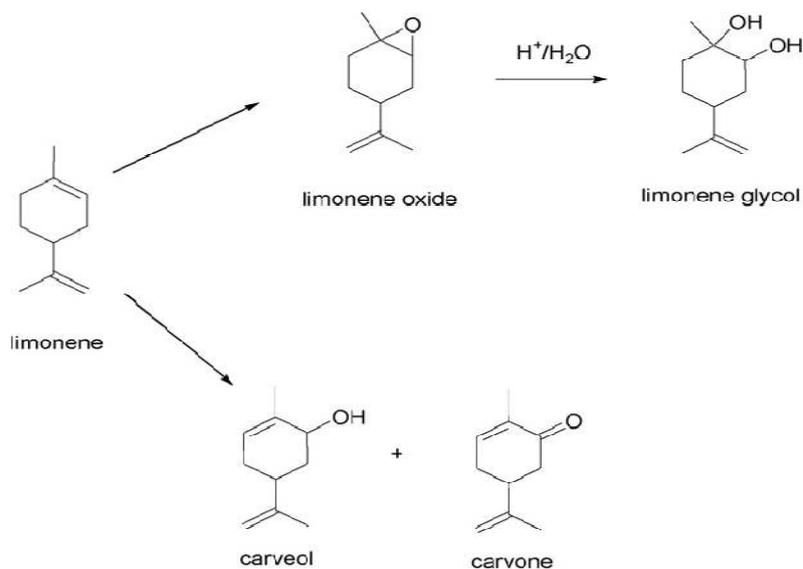


Figure II.15 : Oxydation du limonène par le catalyseur V_2O_5/TiO_2 [51]

En 2011 A.V.M. Nunes, M. Nunes da Ponte a étudiée l'effet de l'équilibre de phase sur la cinétique de O_2 dans une réaction d'oxydation du limonène à l'aide de CO_2 avec une haute pression en tant que milieu réactionnel. [52] Figure II .16 :

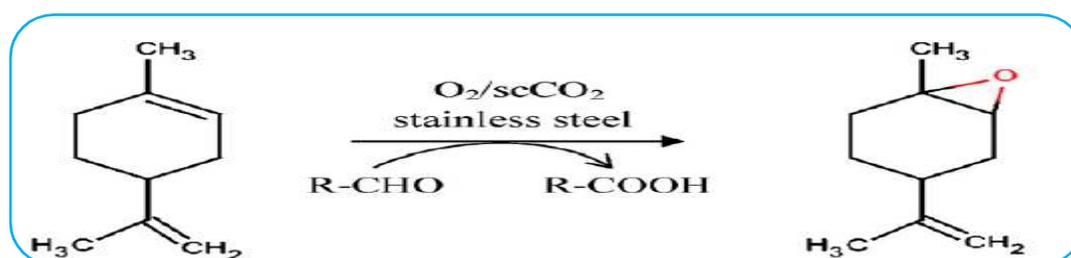


Figure II .16 : l'Oxydation du limonène à l'aide de CO_2 à haute pression en tant que milieu réactionnel [52].

En 2011, dans le cadre du projet de fin d'étude d'ingénieur, Boukhari Radia a réalisé l'oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs à base de fer (Fe-FSM 16, Fe-SBA 15, Fe-HDL), le taux de conversion de cette réaction est respectivement 99,76%, 99,87%, 99,80% [53].

A 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 entre 48% à 73% [54] .

En 2012[55], 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 carveone représentent 45-60 % de la quantité entière de produits.

III.1- Introduction :

Le but de ce chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux utilisés et les techniques analytiques utilisés.

Nous présentons en premier lieu, le protocole de préparation des catalyseurs et les techniques de caractérisation de ces derniers : La spectrophotométrie IRTF et la diffraction des rayons X. Ainsi nous évoquons la technique de distillation de notre réactif : le limonène, utilisé dans notre réaction d'oxydation, est le produit majoritaire de l'huile essentielle d'orange.

En deuxième lieu, nous décrirons le protocole expérimental de notre test catalytique.

III.2- Préparation des catalyseurs :

L'efficacité d'un catalyseur est liée aux conditions de leurs préparations, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, la nature des anions intercalés, le pH des solutions et le rapport molaire M^{+2}/M^{+3} .

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 bivalent (M^{+2}) et le second un élément trivalent (M^{+3}), il faut d'abord choisir le rapport molaire (X) entre les deux métaux.

Notre Cr-Ni-HDL et Cr-Co-HDL ont été préparé par la méthode de co-précipitation à PH =10 constant [12], qui consiste à mélanger deux solutions :

- **Une solution (A) :** contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent

$M^{+2} (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M=Ni, Co) et de sels de nitrates d'un métal trivalent : $M^{+3}(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (M=Cr), définie par un rapport molaire M^{+2}/ M^{+3} égale à 2, dissous dans l'eau bidistillée.

- **Une solution (B) :** contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium (NaOH) dissous dans l'eau bidistillée.

Le mélange ainsi obtenu est ajouté pendant une période de temps d'environ 40 minutes à température ambiante sous une forte agitation mécanique. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60-70°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée puis sécher à l'étuve à (70°C) durant une nuit, le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, qui doit être broyé dans un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine ressemblant au talc. Enfin la calcination des catalyseurs a été effectuée à 600°C dans un four avec une entrée d'air, pendant quatre heures.

III.3- Techniques de caractérisations des catalyseurs préparés :

III.3.1- Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argile...), présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et des plans réticulaires tridimensionnels.

Dans notre cas, cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet.

III.3.1.1- 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 λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dite angle de Bragg, tel que :

$$\text{Sin}\theta = n\lambda/2d \text{ (h, k, l)} \quad \text{ou encore} \quad n\lambda = 2d \text{ (h, k, l) Sin}\theta$$

Où d : distance réticulaire.

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

θ : l'angle de diffraction exprimé en degré

III.3.2- Analyse par spectroscopie IR à transformé de Fourier (IR-TF) :

La spectrométrie infrarouge est une technique d'analyse vibrationnelle. Il s'agit d'une technique d'analyse fonctionnelle, c'est-à-dire qu'elle permet de caractériser les fonctions chimiques du produit organique, inorganique, cristallisé ou amorphe, par comparaison avec les spectres d'absorption infrarouge de substances de référence.

Donc il est possible d'identifier une substance inconnue, parce que chaque molécule possède ses propres caractéristiques IR.

Dans le cas des hydrotalcites, cette technique permet de détecter la présence d'anions carbonates indésirables, via la bande de vibration caractéristique ν_3 (CO_3) aux alentours de 1360 cm^{-1} .

III.4- 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 III.1. Nous avons introduit 300ml 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 °C à l'aide d'un thermocouple qui correspond à la température d'ébullition du limonène afin de récupérer le limonène pur.



Figure III.1 : Schéma de Distillation de l'huile essentielle brute

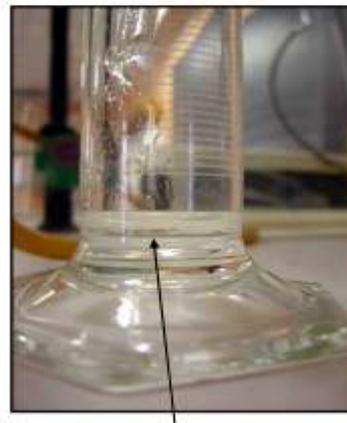


Figure III. 2 : Huile essentielle avant et après la distillation

III.5- Test catalytique :

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

III.5.1- Oxydation du limonène :

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

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

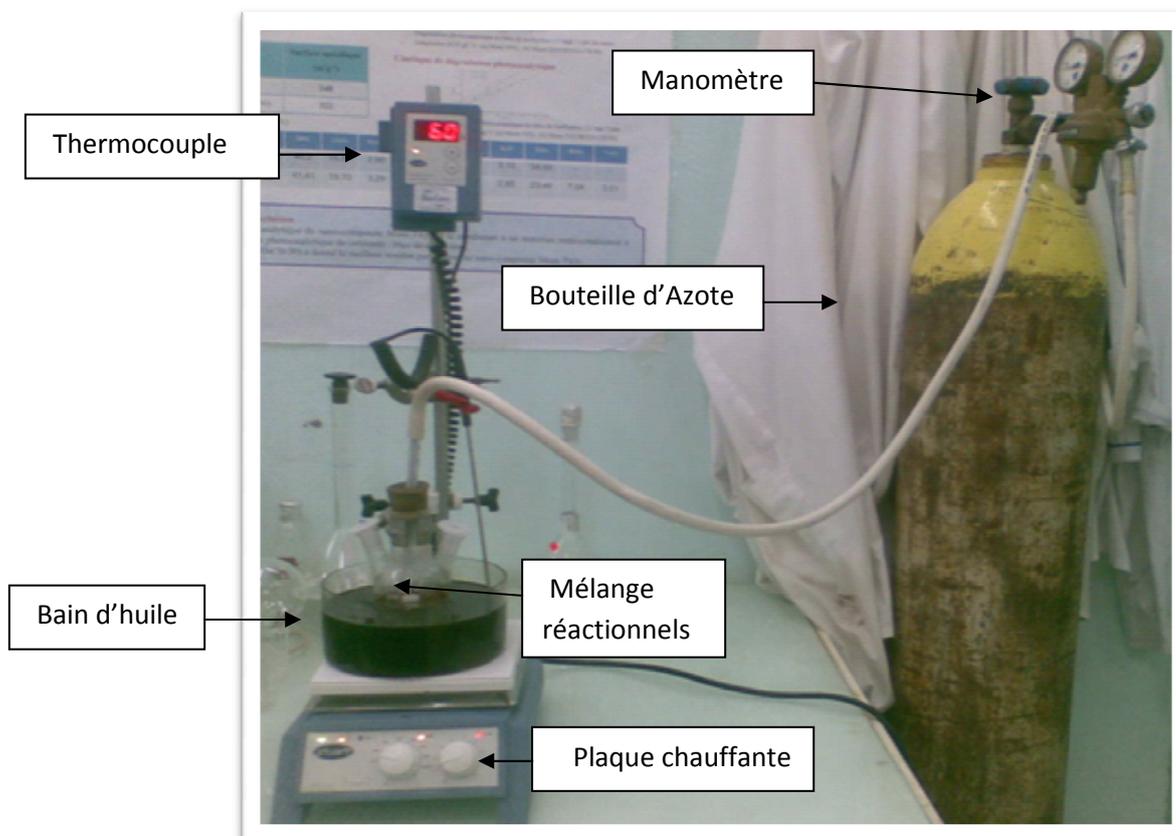


Figure III.3: Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène

Le mélange est maintenu à une température de 60°C fixé au moyen d'un bain d'huile, sous agitation magnétique continue suivi d'un barbotage pendant vingt minutes (Période d'homogénéisation), sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique. Puis, le mélange réactionnel est gardé à température de 60°C sous une forte agitation pendant le temps de la réaction (4h). Les produits de la réaction sont analysés par Chromatographie en Phase Gaz (CPG).

III.5.2- Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gaz (CPG) :

La chromatographie repose sur les interactions entre une phase stationnaire et une phase mobile. Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur en général inerte, et de l'échantillon à analyser. La nature des interactions entre la phase fixe et les différents composants de l'échantillon, ainsi que la programmation en température de la colonne, est responsable du temps nécessaire pour que ces différents composés traversent la colonne. Cette durée est appelée temps de rétention.

Cette technique d'analyse nous permet la séparation des produits de réaction.

III.5.2.1- 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(N₂).
- 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
- Pression 80KPa
- Température de l'injecteur 260°C.
- Température du détecteur 280°C.
- Temps d'analyse est de 28 min
- Atténuation égale à 2 avec une sensibilité de 1400

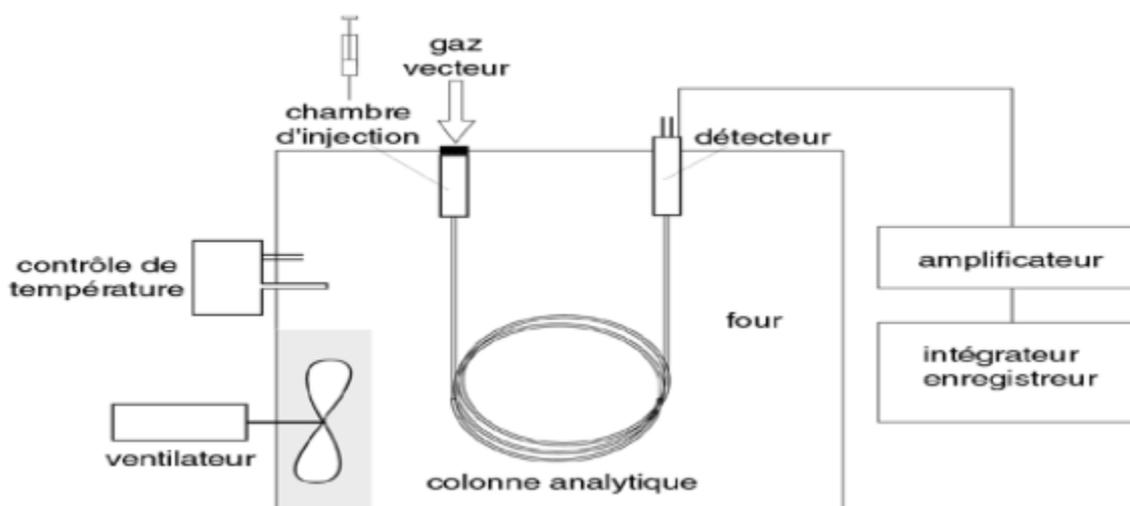


Figure III.4 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

Introduction générale

Chapitre I

Les Hydroxydes doubles lamellaires

Chapitre II

Oxydation catalytique du limonène

Chapitre III

Technique expérimentale

Chapitre IV

Résultats et discussions

Conclusion générale

Annexes

Bibliographie

IV.1-Introduction :

Le but de ce chapitre est de présenter et discuter les résultats expérimentaux relatifs aux Caractérisations des catalyseurs synthétisés ainsi que ceux des tests catalytiques.

IV.2-Caractérisation 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 certains nombre de techniques physico-chimiques d'analyses telles que : la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).

IV.2.1- Diffraction des rayons X (DRX) :

Le diffractogramme de Rayon X des hydrotalcites calcinés est présenté sur la Figure IV.1. La disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite s'est totalement décomposé pour former les oxydes métalliques.

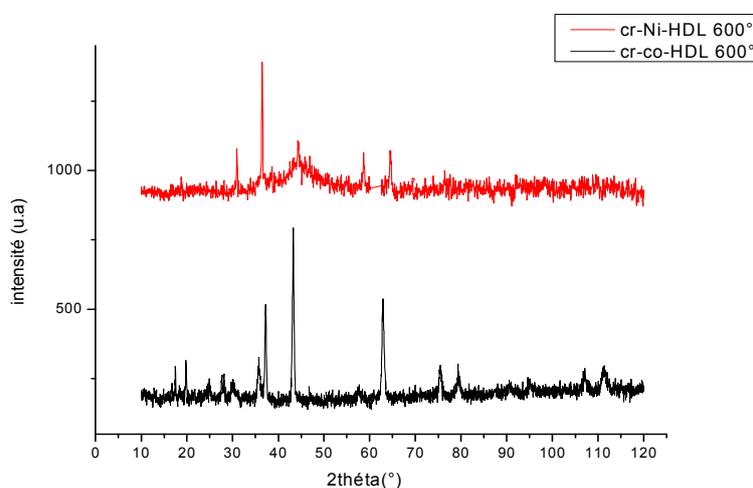


Figure. IV.1 : Diffractogrammes des hydrotalcites des deux séries Ni et Co calcinés

Les différents oxydes métalliques qui ont été formé sur les feuillets des HDL sont :

Pour le catalyseur Cr-Ni-HDL 600°C :

Dioxyde de Nickel (NiO_2) - Oxyde de Chromium Nickel (NiCr_2O_4 spinelle) - (NiCr_2O_4 spinelle) - Oxyde de Nickel (NiO)

Pour le catalyseur Cr-Co-HDL 600°C : Oxyde de Chromium cobalt

Les diffractogrammes des différents échantillons non calcinés sont représentés sur la Figure IV.2. L'allure générale des spectres est typique des composés de type hydrotalcite.

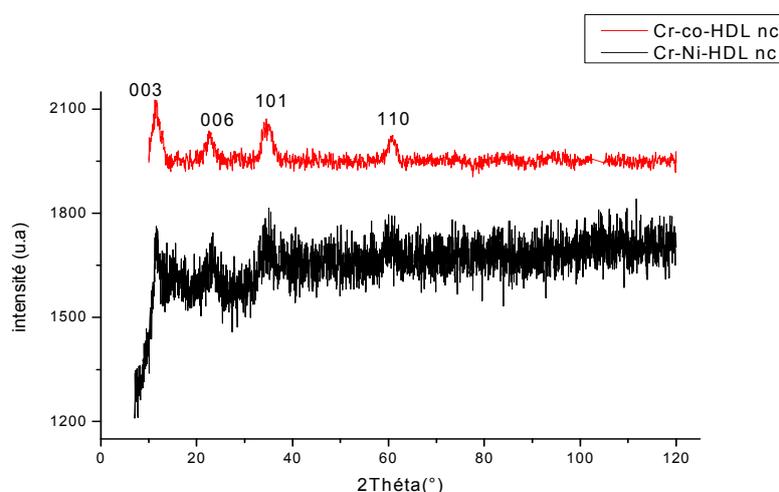


Figure. IV.2 : Diffractogrammes des hydrotalcites des deux séries Ni et Co non calcinés

Les diffractogrammes des hydrotalcites des deux séries Ni et Co non calcinés montrent l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Le premier pic situé à $2\theta \approx 12^\circ$ a été indexé comme étant (003) et correspond à $d_{003} \approx 7,71 \text{ \AA}$ selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillelet, 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 feuillelet.

IV.3- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique et de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. Dans le cas des

Hydrotalcites, cette technique permet de détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique ν_3 (CO_3) aux alentours de 1360 cm^{-1} .

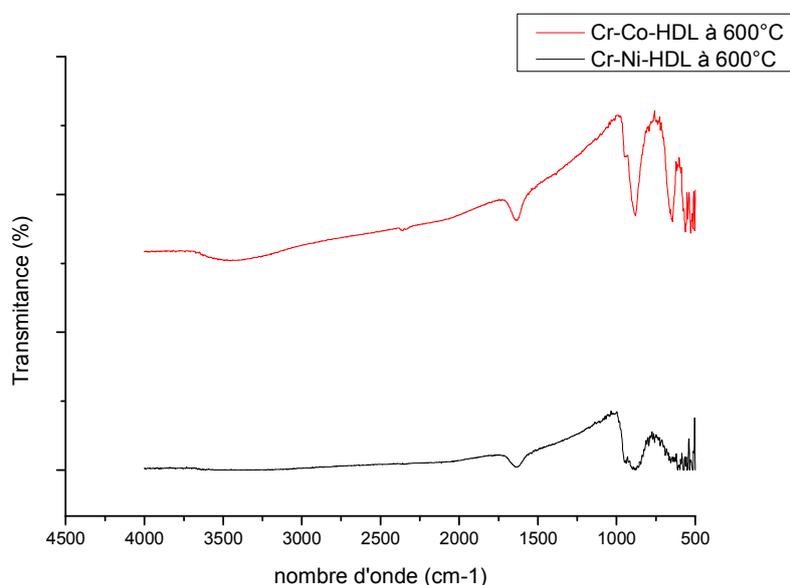


Figure. IV.3 : Spectres IR des hydrotalcites des deux séries Ni et Co calcinés

Les spectres infrarouges des échantillons non calcinés présentés sur la figure. IV.3 montre que l'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires. Ces dernières contiennent des anions carbonates intercalés. La large bande entre 4000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} est due aux modes d'élongations OH. Les groupes hydroxyles dans l'espace interfeuillet est due aux molécules d'eau dans l'environnement de l'anion. Le pic situé sur la bande large autour de 4500 cm^{-1} peut être attribué aux modes d'élongations OH des liaisons hydrogènes avec les carbonates.

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse, les bandes d'absorption de nos échantillons sont les suivantes :

- Une large bande aux environs de 3459 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux [61].
- Une petite bande de vibration observée au voisinage de 2354 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des molécules d'eau liées aux anions carbonates [60,62].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1635 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules OH [60, 62].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1382 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}) [10, 17].

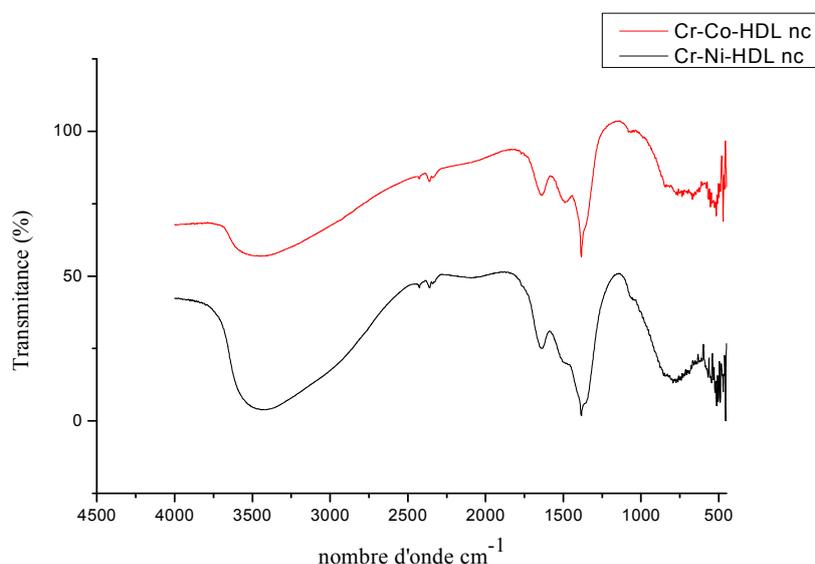


Figure. IV.4 : Spectres IR des hydrotalcites des deux séries Ni et Co non calcinés

La figure IV.4 représente les spectres IR des hydrotalcites calcinés à 600°C. L'analyse des profils révèle une diminution sensible de l'intensité des bandes apparaissant aux environs de 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} qui correspond à une déshydroxylation et une déshydratation des catalyseurs ainsi que la disparition des pics aux environs de 3000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} liée probablement à une décarboxylation de la surface. Ce phénomène peut conduire à la diminution de la distance interlamellaire.

Le pic d'absorption autour de 1370 cm^{-1} est un mode d'élongation du groupement carbonate. Le déplacement de cette bande par rapport à l'ion carbonate libre témoigne d'un abaissement de symétrie dans l'espace interfoliaire. Cette descente de symétrie est d'autant plus marqué que l'échantillon est déshydraté. La bande vers 1680 cm^{-1} peut être due aux modes de déformations d'angle des liaisons OH mais peut également être attribué à la présence de bicarbonate. Les bandes à plus basses longueur d'onde sont assignées aux autres modes de déformation des carbonates ainsi que les vibrations des liaisons M-O, M-O-M et O-M-O dans les couches. [63]

IV.3- Résultat de la Déterpénation 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 IV.3 (Tableau donné par le fournisseur avec l'huile essentielle) :

Tableau IV.1 : Composition de l'huile essentielle d'orange avant la distillation

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

Le Chromatogramme de l'analyse par (CPG) représentés sur la figure IV.5. montre que l'huile essentielle d'orange contient 16 composés mais le pic majoritaire est celui du limonène avec un pourcentage de 90,4 %.

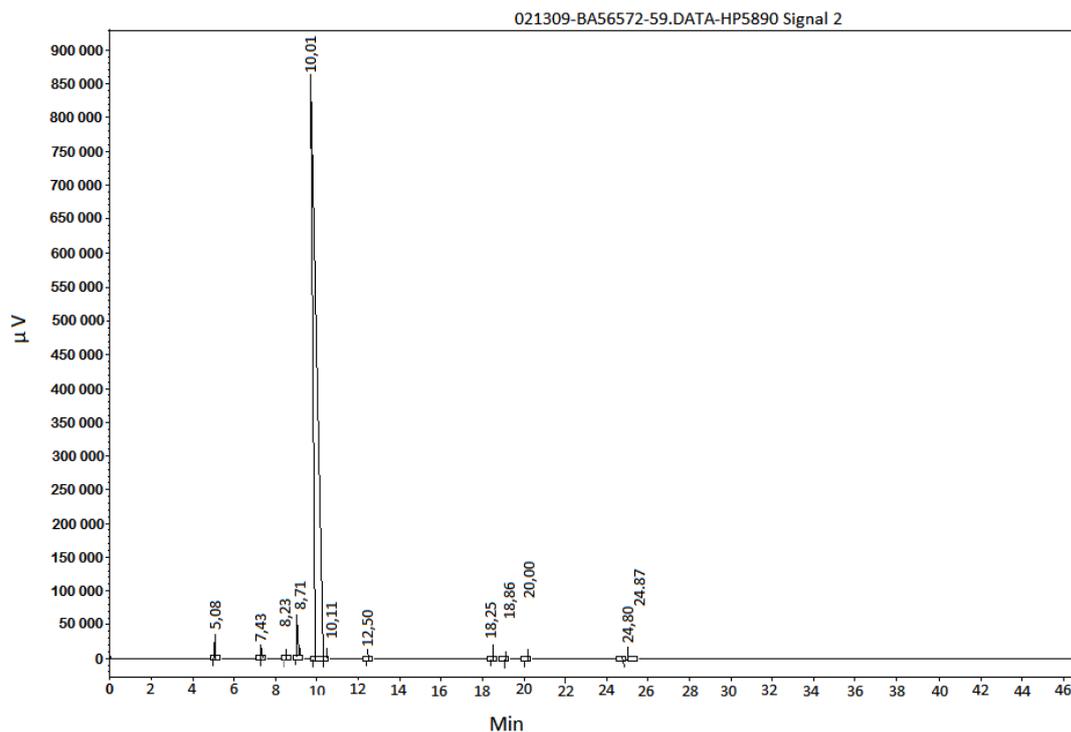


Figure IV .5 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'orange (CPG) avant déterpénation

Le procédé de déterpénation par distillation fractionnée de l'huile essentielle d'orange nous ramène à extraire le limonène dont la concentration de limonène passe de 90,4% dans l'huile essentielle brute à 97% dans le distillat, la figure IV.6 : représente le CPG de limonène après la distillation.

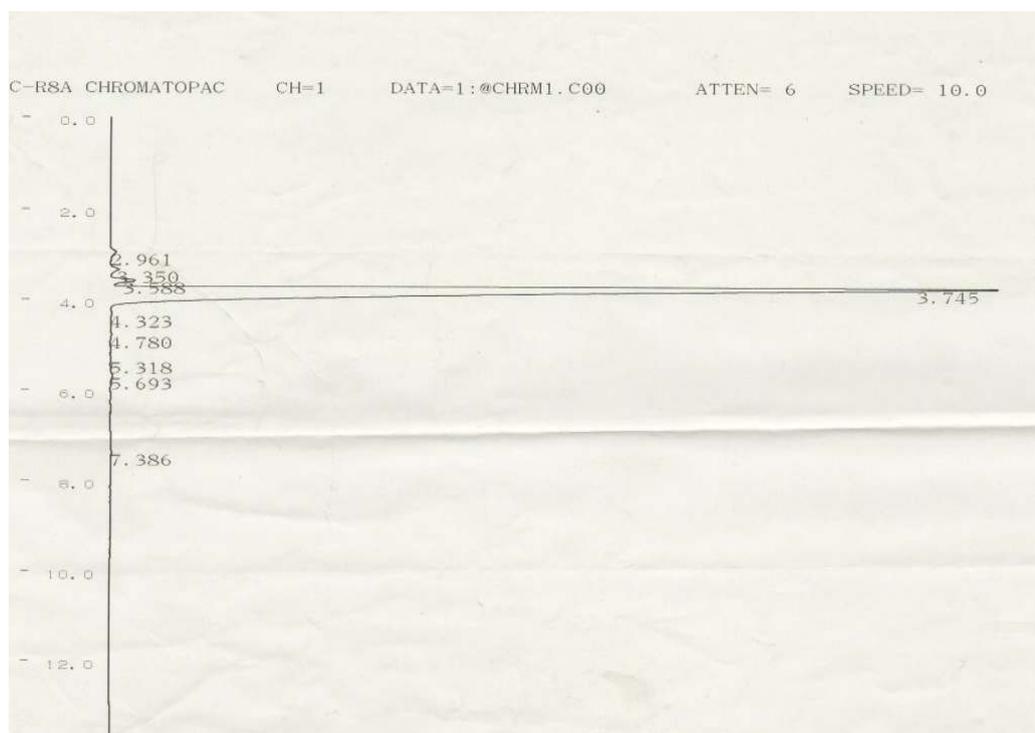


Figure IV.6 : CPG du limonène après la distillation

IV.4- Test catalytique :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressées à l'activité catalytique de la réaction d'oxydation du limonène par H_2O_2 à la température de $60^\circ C$ sous une pression inerte, avec différents catalyseurs. Les produits obtenus pour les différentes réactions sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. (Voir les annexe N° : 01).

IV.4.1- Courbe d'étalonnage :

Pour déterminer le taux de conversion, nous avons tracé la courbe d'étalonnage, présenté sur la figure. IV.5 voir l'annexe 1 afin de retrouver les conversions en limonène :

Tableau IV.2 : Etalonnage de limonène

Concentration (c) ml/ml	0.181	0.0905	0.0362	0.0181	0.00905	0.00362	0.00181	0.000905
Surface (s)	64478	30411	12539	7345	3552	1804	1756	1506

IV.4.2- 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 :

$$X_i = \frac{n_{i,o} - n_{i,t}}{n_{i,o}}$$

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

IV.4.2.1- Comparaison des taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé :

La figure IV.6 montre que la meilleure conversion du limonène est en présence du catalyseur Cr-Co-HDL calciné à 600°C avec un taux de conversion de 99,75 %, l'oxydation du limonène est presque totale, ainsi que pour les catalyseurs : Cr-Co-HDL et Cr-Ni -HDL non calciné, Cr-Ni -HDL calciné .Avec des taux de conversion est respectivement de 99,40 %, 93,42%, 90.70%.

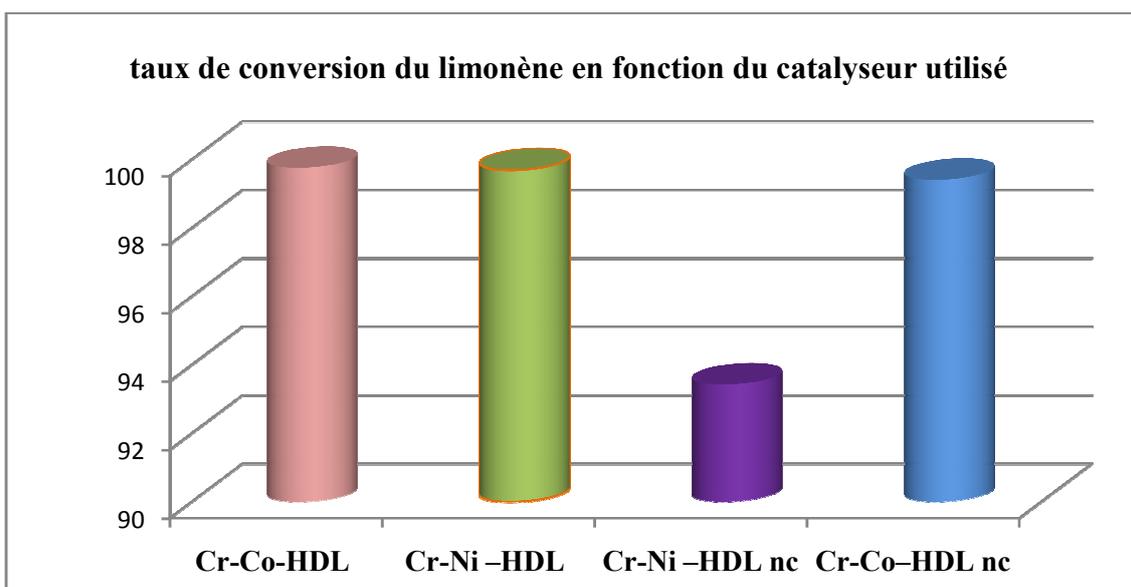


Figure. IV.6 : Histogramme de taux de conversion en fonction des catalyseurs

Le catalyseur Cr-Co-HDL calciné présente une conversion presque totale 99,75% qui s'explique par les nombreuses propriétés de ce catalyseur comme la formation d'un mélange d'oxydes et d'oxydes mixtes homogènes avec une taille cristalline très petite. Elle lui confère une surface spécifique élevée [30] et une bonne dispersion de la phase active et la basicité de la phase décomposée. La nature de la décomposition thermique des composés a un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en oxydation catalytique du limonène.

Le limonène est oxydé au niveau des sites actifs de catalyseur en présence de l'oxydant : l'eau oxygéné 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.

IV.4.3- Changement des paramètres :

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

IV.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 IV.3 :

Tableau IV.3 : Effet de la température sur la réaction d'oxydation du limonène

Température (°C)	45	60	80
Taux de conversion(%)	99,68	99,75	99,57

D'après ces résultats, nous constatons que le millieur taux de conversion est de 99,75% à $T=60^{\circ}C$. Donc la température optimale pour cette réaction d'oxydation est bien $60^{\circ}C$.

IV.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 IV.4 :

Tableau IV.4 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du limonène

Masse (g)	0.02	0.05	0.08
Taux de conversion (%)	94,75	99,75	99,40

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

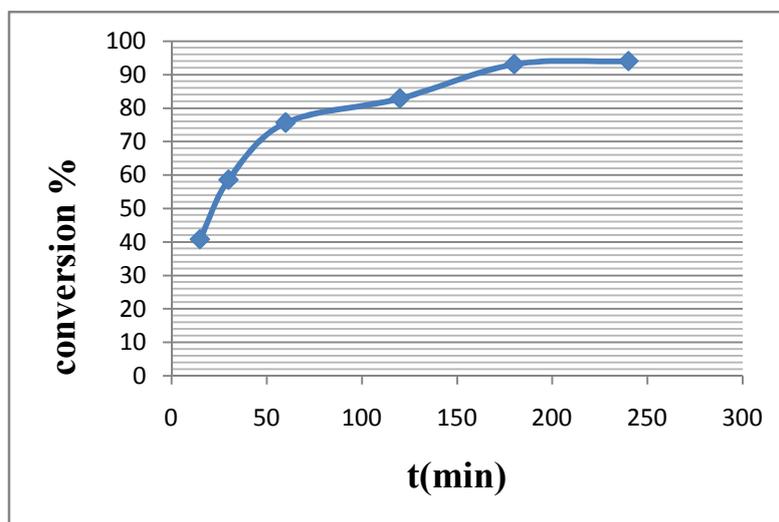
IV.4.4- Taux de conversion du limonène en fonction de temps pour différentes températures :

Figure IV.7 : Evolution du taux de conversion en fonction de temps à T=45°C

La Figure IV.7 montre que le taux de conversion du limonène augmente en fonction du temps dans l'intervalle de 30 à 120 minutes et atteint un taux de 82,87%, au-delà de 180 min nous constatons un palier du taux de conversion jusqu'à la fin de réaction avec une conversion final de 94 %.

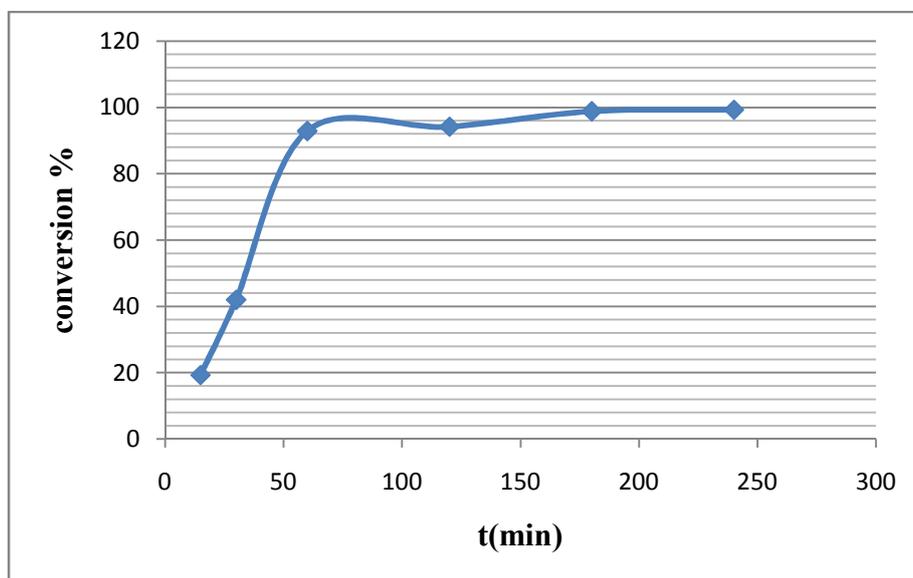


Figure IV.8 : l'évolution de taux de conversion en fonction de temps à T=60°C

La Figure IV.8 montre que le taux de conversion du limonène augmente en fonction du temps dans l'intervalle de 30 à 60 minutes et atteint un taux de 92,87%, au-delà de 120 min nous constatons un palier du taux de conversion jusqu'à la fin de réaction avec une conversion final de 99,24 %

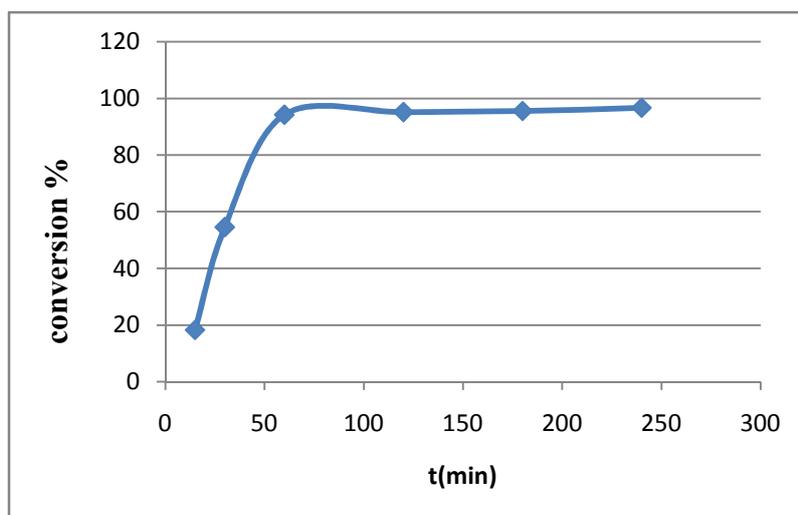


Figure IV.9 : l'évolution de taux de conversion en fonction de temps à T=80°C

La Figure IV.9 montre que le taux de conversion du limonène augmente en fonction du temps dans l'intervalle de 30 à 60 minutes et atteint un taux de 94,19%, au-delà de 120 min nous constatons un palier du taux de conversion jusqu'à la fin de réaction avec une conversion final de 97 %.

IV.5- Produits de la réaction d'oxydation catalytique du limonène par Cr-Ni-HDL 600°C et Cr-Co-HDL 600°C :

Pour la détermination des produits finals de notre réaction d'oxydation catalytique par les deux catalyseurs Cr-Ni-HDL 600°C et Cr-Co-HDL 600°C. Nous avons fait une comparaison de temps de rétention des résultats d'analyse par CPG de notre réaction avec les temps de rétention des résultats d'analyse des travaux qui sont déjà fait sur l'oxydation du limonène où nous avons travaillé avec les mêmes conditions .[53] Les résultats sont regroupés sur le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Produits final d'oxydation obtenu par Cr-Ni-HDL 600°C et Cr-Co-HDL 600°C en fonction des temps de rétention.

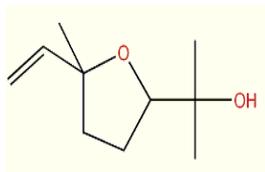
Catalyseur	Tr (min)	Tr (min) [53]	Produits
Cr-Ni-HDL 600°C	7,925	7,11	Cis-4-décénal
	6,92	6,86	Epoxylinolol
Cr-Co-HDL 600°C	4,52	4,00	Cis-oxyde de linalol

D'après les résultats du tableau IV.5, nous remarquons que les temps de rétention sont presque identiques, donc nous pouvons dire que les produits finaux de notre réaction sont : Cis-oxyde de linalol, Epoxylinolol, Cis-4-décénal qui sont des dérivés oxygénés qui 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 :

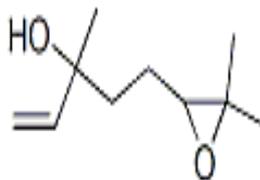
Le Cis-oxyde de linalol est un composé organique qui appartient à la famille des oxydes terpéniques de formule brute $C_{10}H_{18}O_2$ et de masse molaire 170,25 g/mol. Il est très utile pour sa

capacité à donner une importance supplémentaire à l'harmonie florale. Il a également une qualité nouvelle terreuse qui le rend précieux dans les huiles reconstituées.



Cis-oxyde de linalol.

L'Epoxy est un groupement chimique qui donne son nom à des molécules R-O-R', l'Epoxy limonène de formule brute C₁₀H₁₈O₂ et de masse molaire 170,25 g/mol, il est utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande ...



Epoxylinalol

Bibliographie

- [1] Erwan GERAUD , Salah RAFQAH , Mohammed SARAKHAb , Claude FORANO , Vanessa PREVOT , Fabrice LEROUX « Les Hydroxydes Doubles Lamellaires Macroporeux » : Obtention et Performances. « MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France ».
- [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] C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, *J. Power Sources*, 36 (1991) 497.
- [4] L.Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *J. Electrochem.Soc.*, 141 (1994) 713.
- [5] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1007.
- [6] F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [7] L. Bigey, C. Depège, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, Colloque C(1997) 949.
- [8] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1043.24. A. De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311 (1998) 173.
- [9] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1835.
- [10] C. S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishing House, New Delhi (1996).
- [11] A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
- [12] S. Carlino, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 73.
- [13] B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.
- [14] A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.

- [15] B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 358.
- [16] A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.
- [17] V. Prevot, Thesis, University of Blaise Pascal (1999).
- [18] T. V. Hughes et C. R. Chambers, U. S. Patent 405, (1889) 480.
- [19] J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, 85 (1984) 31.
- [20] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56.
- [21] K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev.–Sci. Eng.*, 42 (2000) 481.
- [22] P. Serp, M. Corrias, P. Kalk, *Appl. Catal. A*, 253 (2003) 337.
- [23] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L. J. Charbonniere, R. Ziessel, M. J. Ledoux, *J. Mol. Catal. A*, 170 (2001) 155.
- [24] M. L. Toebes, J. H. Bitter, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, *Catal. Today*, 76 (2002) 33.
- [25] K. J. D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada, *Therm. Acta*, 327 (1999) 103.
- [26] T. Mimani, *All. And Comp.*, 315 (2001) 123.
- [27] Inacio J., Taviot-Gueho C., Forano C., Besse J.P., sous presse, adsorption of MCPA pesticide by MgAl- layered double hydroxydes, *Applied Clay Science*.
- [28] THESE Présentée à L'UNIVERSITE D'EVRY VAL D'ESSONNE ,U.F.R de sciences fondamentale et appliquées Pour obtenir le grade de DOCTEUR en CHIMIE Par Ibtissem BEN ASSAKER
- [29] Nathalie Tanchoux et al ; Contrôle des propriétés de catalyseurs Pd supportés obtenus à partir de précurseurs HDL pour l'hydrogénation sélective et la synthèse one-pot ; MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France
- [30] 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) .

application dans la réaction d'hydrogénation du BENZALDEHYDE.
Laboratoire de Chimie de Gaz Naturel, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B ;2010.

[31] K. DEBBAH ;Thèse la réaction de conversion du gaz à l'eau sur des matériaux poreux ;U.S.T.H.B ;20011.

[32] Andrés Pena ; Santiago Veiga, Laboratoire de physico-chimie de Superficies (Montevideo, Uruguay) ,2012.

[33] S. Antoniotti, cours de catalyse homogene, 2007-2008.

[34] Khedher; A. Ghorbel; J.M. Fraile; A. J. Mayoral; J. Mol, Catal. A- Chem, 92-255, 2006.

.[35] A Sylvain, « COURS DE CATALYSE HOMOGENE », LCMBA UMR 6001 CNRS, Bat. Recherche Chimie, FRANCE 2007-2008

[36] Byrne C.M., Allen S.D., Lobkovsky E.B., Coates G.W. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 11404

[37] L. Hadj khelifa, Application de la photodégradation catalytique sur l'oxydation des polluants phenoliques en présence de TiO₂ et Ti-Bentonite pontée, 2009.

[38] M. Prettre, Catalyse et Catalyseurs, 1946.

[39] J Bessière, « FORMATION DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS NATURELS: FILLIATIONS STRUCTURALES », Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive (CEFE) Montpellier, Janvier 2008.

[40] Histoire des huiles essentielles: <http://agoranet21.tripod.com/histoire.html>

[41] G Wagner, « cavone. Chemische Berichte », J. Org. Chim, 27, 2270, 1894.

Zhiri A, Baudoux D. *Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies*. Édition Inspir Developpement Luxembourg 2009.

[42] C. Bordenca, K. R. Allison, P. H. Dirstine, Ind. Eng. Chem, 43-1196, 1951.

[43] H. Robert and K. M. G. Waterman Peter, Volatile Oil Crops, Their Biology Biochemistry and Production, 185, 1993.

[44] G Wagner, « cavone. Chemische Berichte », J. Org. Chim, 27, 2270, 1894.

[45] D Alexander, Silva, wacker PdCl₂-Cl₂, « catalytic oxidation process oxidation of limonene », Days of catalysis communication 3, 435-440, 2002.

[46] Bussi, A López, « Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites », Applied Catalysis A: General 253, 177–189, 2003.

[47] article; 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering
4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering

[48] José Ailton Gonçalves, Elena V. Gusevskaya; « Palladium catalyzed oxidation of monoterpenes: multistep electron transfer catalytic systems Pd(OAc)₂/benzoquinone/M(OAc)₂ (M = Cu,Co or Mn) for the allylic oxidation of limonene with dioxygen»; Applied Catalysis A: General 258 (2004) 93–98.

[49] Byrne C.M., Allen S.D., Lobkovsky E.B., Coates G.W. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 11404

[50] 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.

[51] M Cagrollo, « silylation effect on the activity and selectivity the limonene oxidation with H₂O₂ », days of Catalysis Today ,107, 397-403, 2005.

[52] 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.

[53] Boukhari Radia , le cadre du projet de fin d'étude d'ingéniorat , université de blida 2011

[54] Arab Walid, le cadre de mémoire de Master ,université de blida 2011

[55] A.V.M. Nunes, M.N. da Ponte / *J. of Supercritical Fluids* 66 (2012) 23– 28.

Annexes N°02

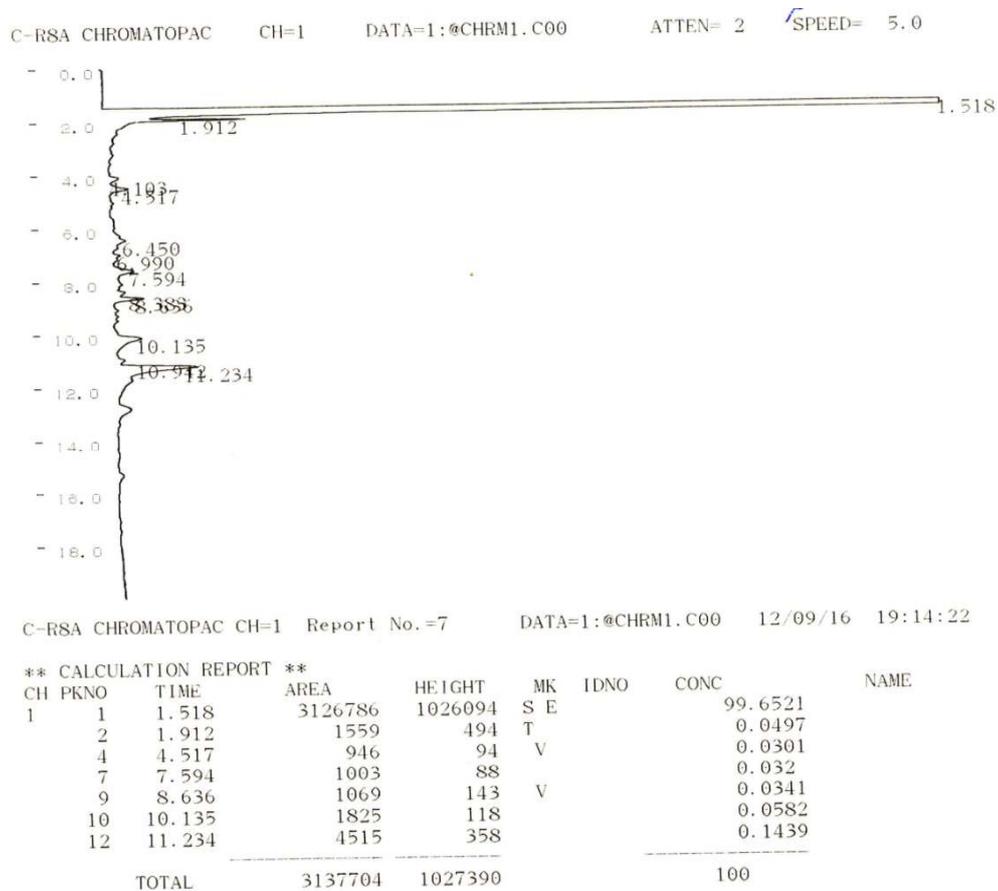
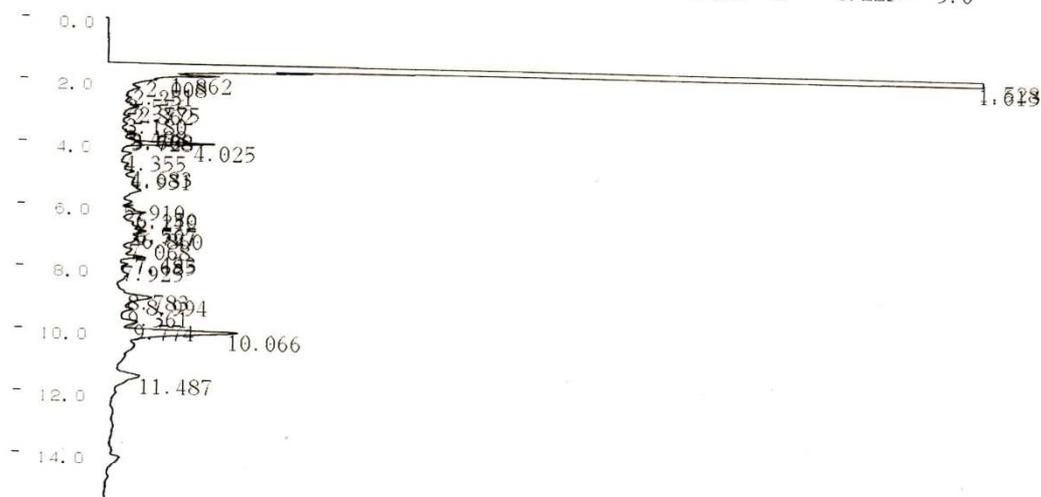


Figure 1: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné

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

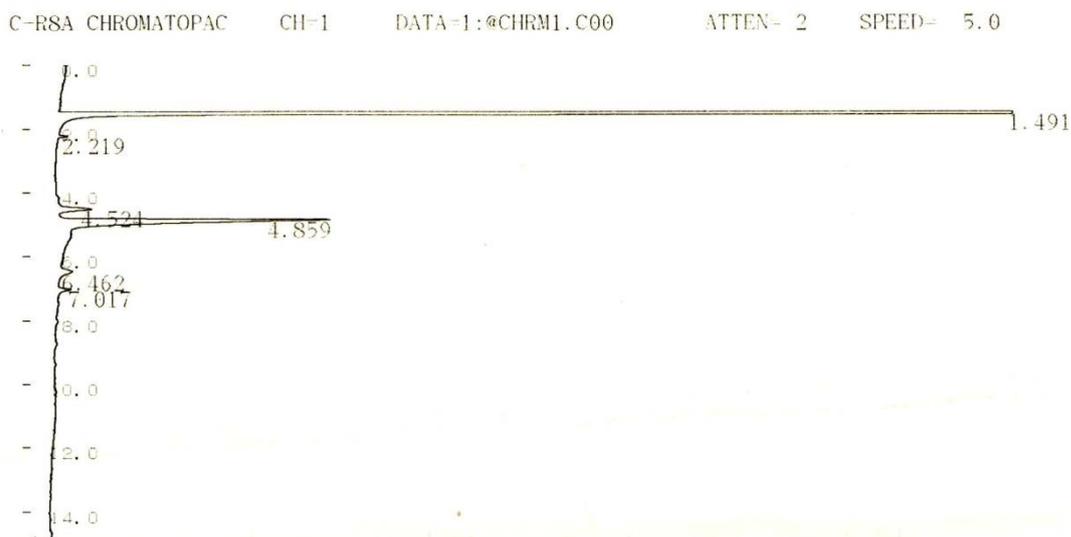


C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=10 DATA=1:@CHRM1.C00 12/09/25 19:33:46

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.528	2356171	1031423	E		95.6458	
	2	1.613	77562	36912	V		3.1485	
	3	1.862	3341	502	V		0.1356	
	4	2.008	1697	207	V		0.0689	
	5	2.251	1535	126	V		0.0623	
	6	2.576	1060	81	V		0.043	
	7	2.775	509	78	V		0.0207	
	8	2.862	1004	109	V		0.0408	
	9	3.18	553	65	V		0.0224	
	10	3.408	533	43	V		0.0216	
	11	3.608	163	33	V		0.0066	
	12	3.728	524	77	V		0.0213	
	13	4.025	2787	430	V		0.1131	
	14	4.355	254	44	V		0.0103	
	15	4.683	208	30	V		0.0084	
	16	4.931	242	44	V		0.0098	
	17	5.91	260	37	V		0.0106	
	18	6.15	357	50	V		0.0145	
	19	6.249	567	103	V		0.023	
	20	6.567	486	48	V		0.0197	
	21	6.727	447	74	V		0.0181	
	22	6.86	890	112	V		0.0361	
	23	7.068	1075	68	V		0.0436	
	24	7.433	539	47	V		0.0219	
	25	7.685	604	102	V		0.0245	
	26	7.925	139	33	V		0.0056	
	27	8.783	137	23	V		0.0055	
	28	8.994	1900	144	V		0.0771	
	29	9.361	370	50	V		0.015	
	30	9.774	571	66	V		0.0232	
	31	10.066	5249	511	V		0.2131	
	32	11.487	1706	105	V		0.0692	
TOTAL			2463434	1071775			100	

Figure 1: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Ni-HDL calciné

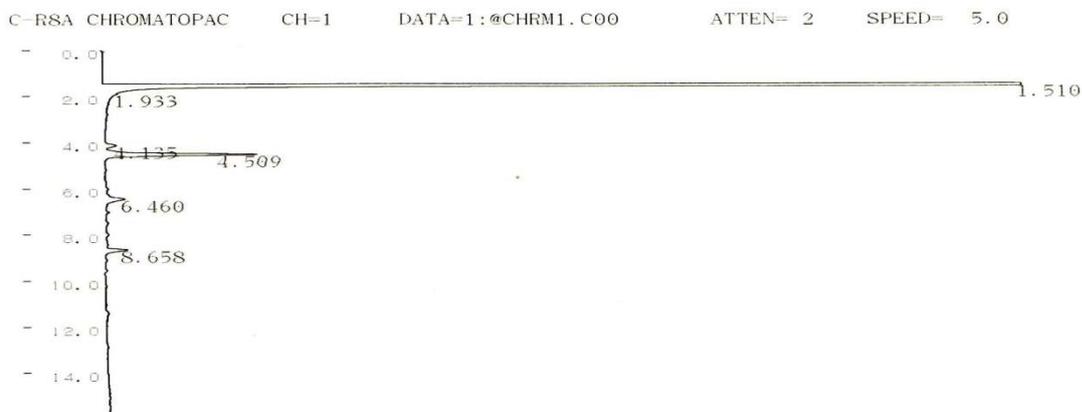


C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=1 DATA=1:@CHRM1.C00 12/09/16 17:40:14

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.491	335487	114942			96.8624	
	3	4.524	998	142			0.2881	
	4	4.859	9365	1191			2.704	
	5	6.462	504	54			0.1455	
TOTAL			346355	116328			100	

Figure 2: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL non calciné



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=9 DATA=1:@CHRM1.C00 12/09/16 19:40:34

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.51	1652236	970455	S E		99.6044	
	4	4.509	5093	674	V		0.307	
	5	6.46	726	77			0.0438	
	6	8.658	742	97			0.0447	
TOTAL			1658798	971302			100	

Figure 3: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Ni-HDL non calciné

Annexes N°04

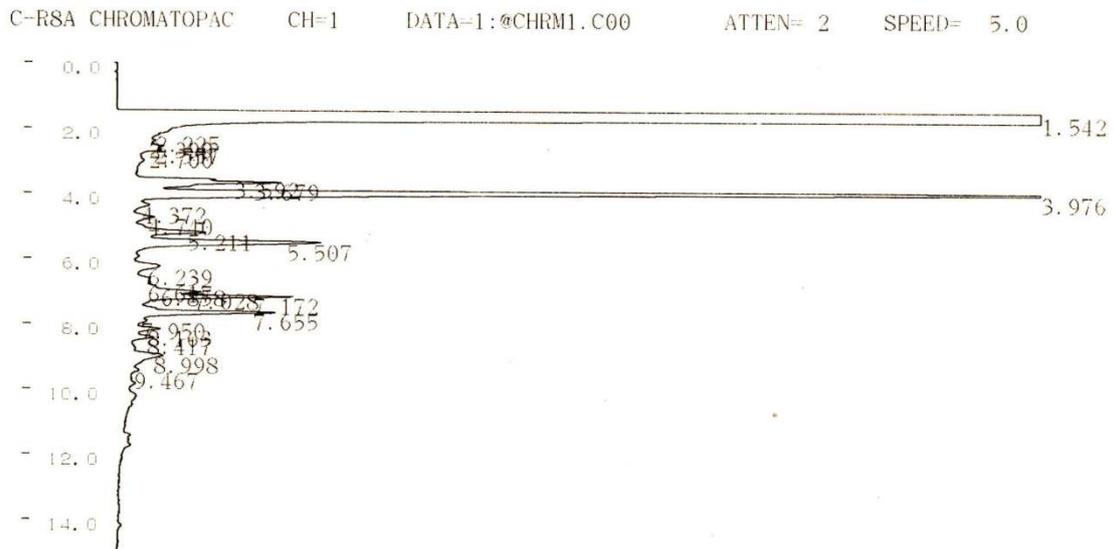


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 15 min et T=45°C

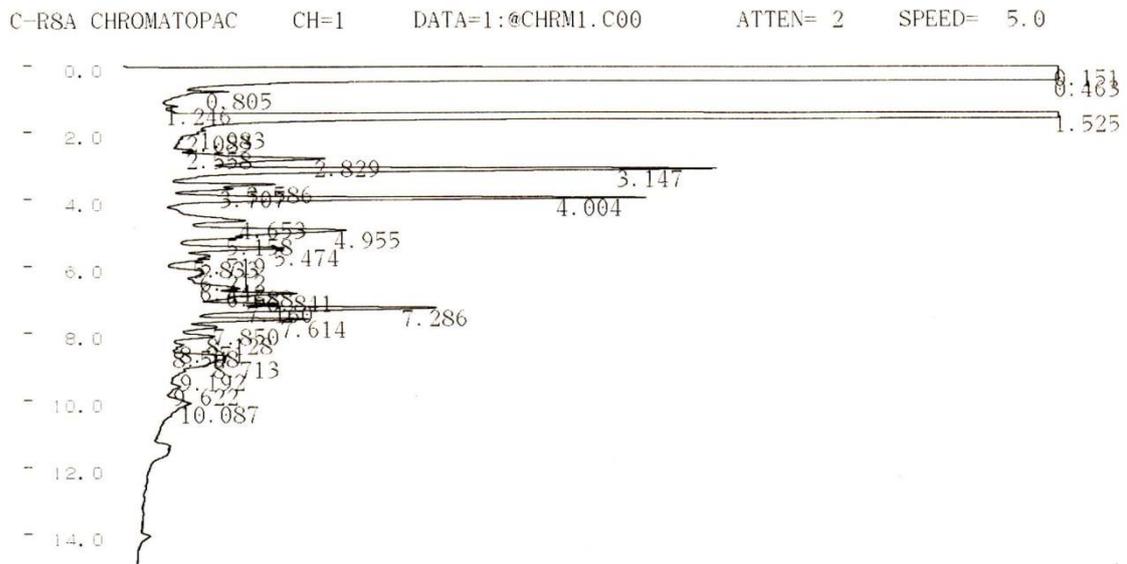


Figure 7: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 30 min et T=45°C

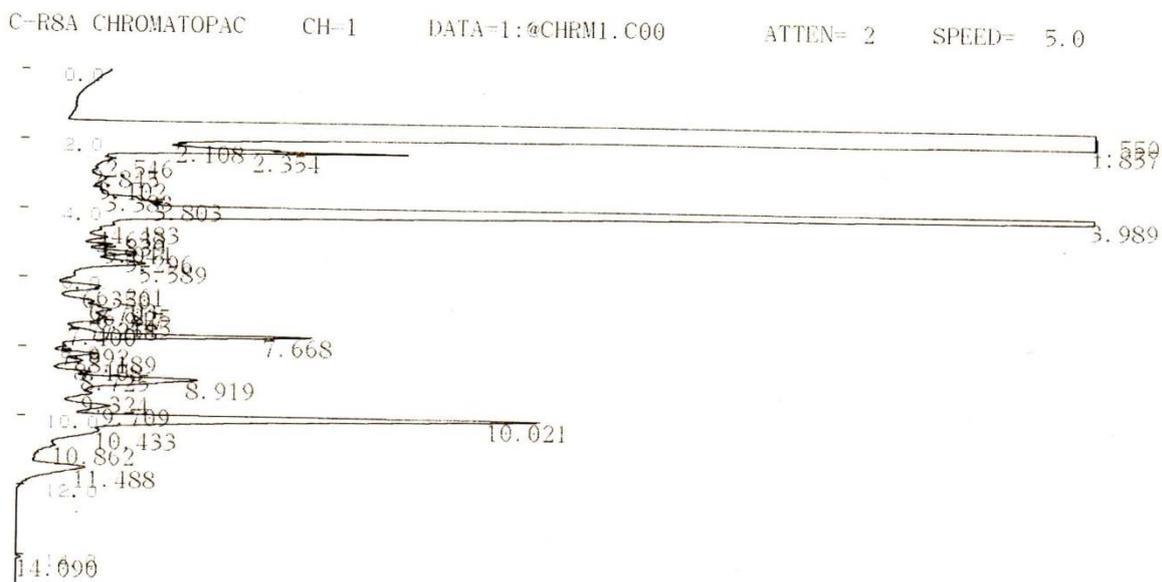


Figure 7: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 60 min et T=45°C

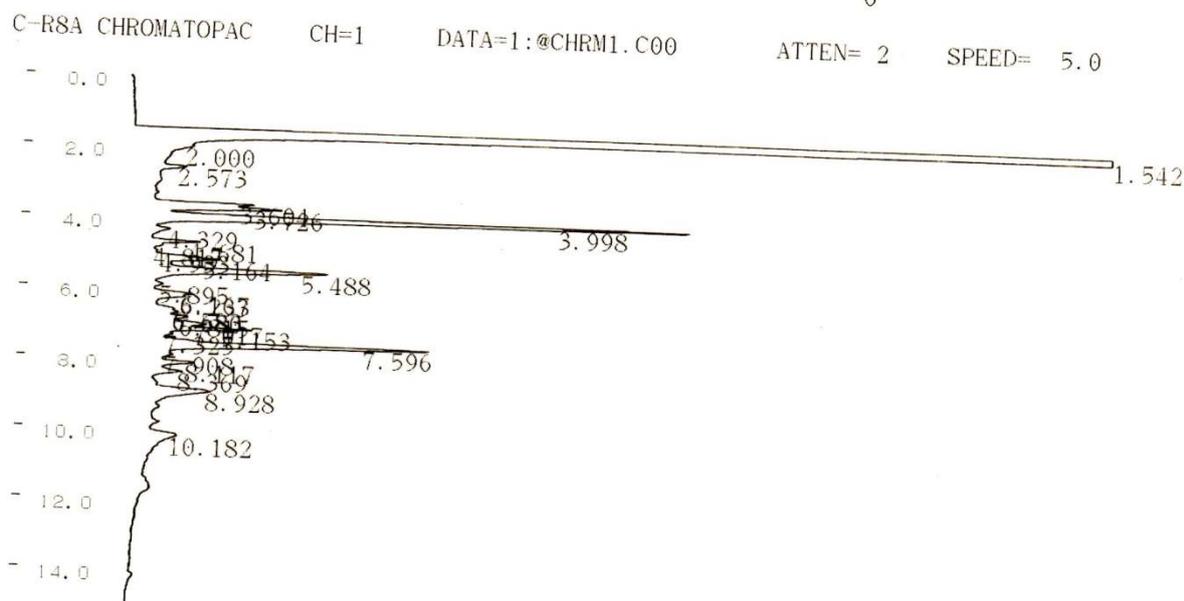


Figure 7: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 120 min et T=45°C

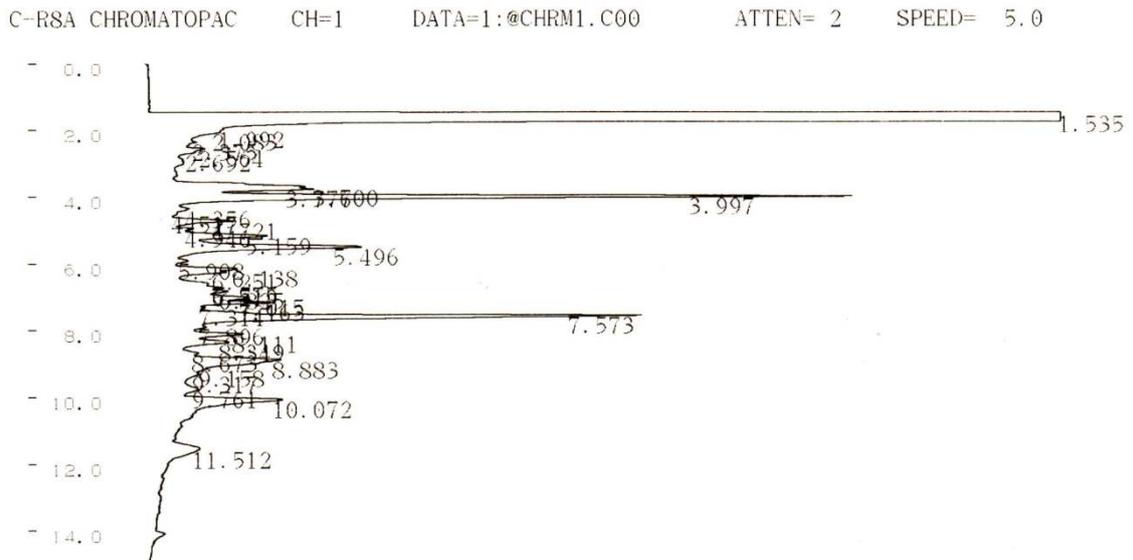


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 180 min à T=45°C

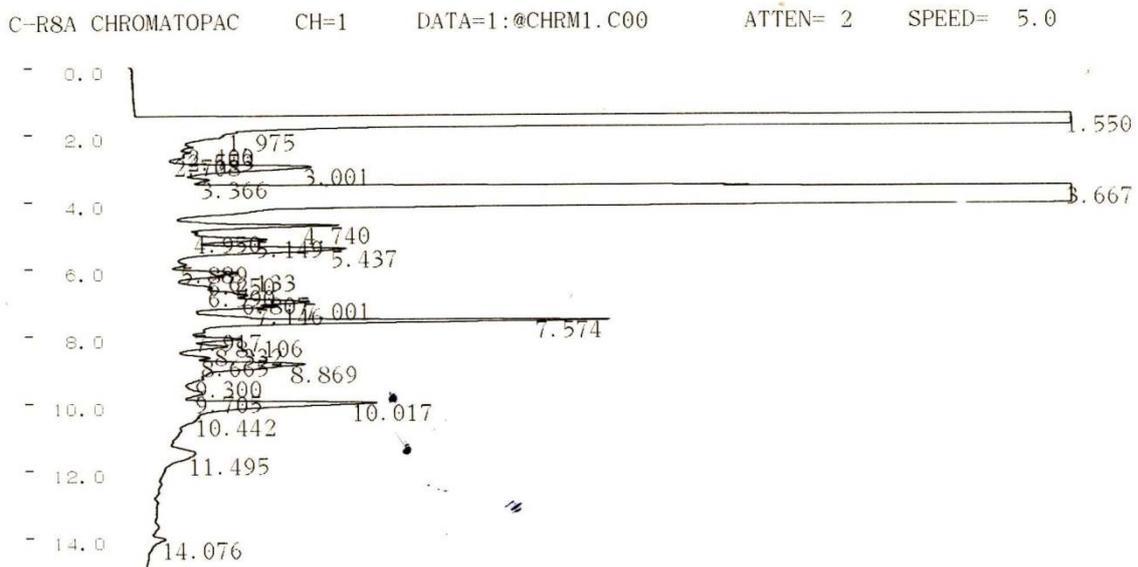


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 240 min à T=45°C

Annexes N°05

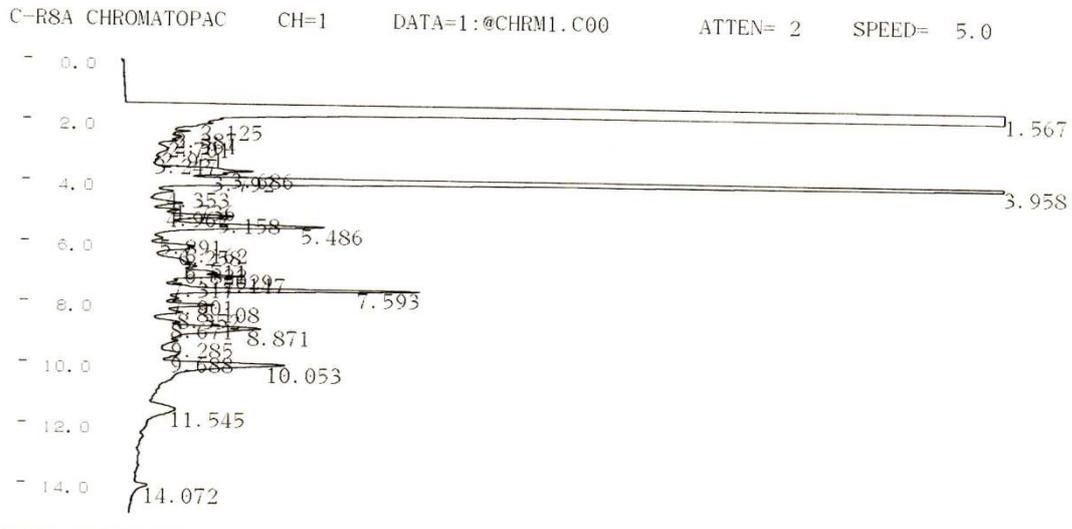


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné
à t= 15 min à T=60°C

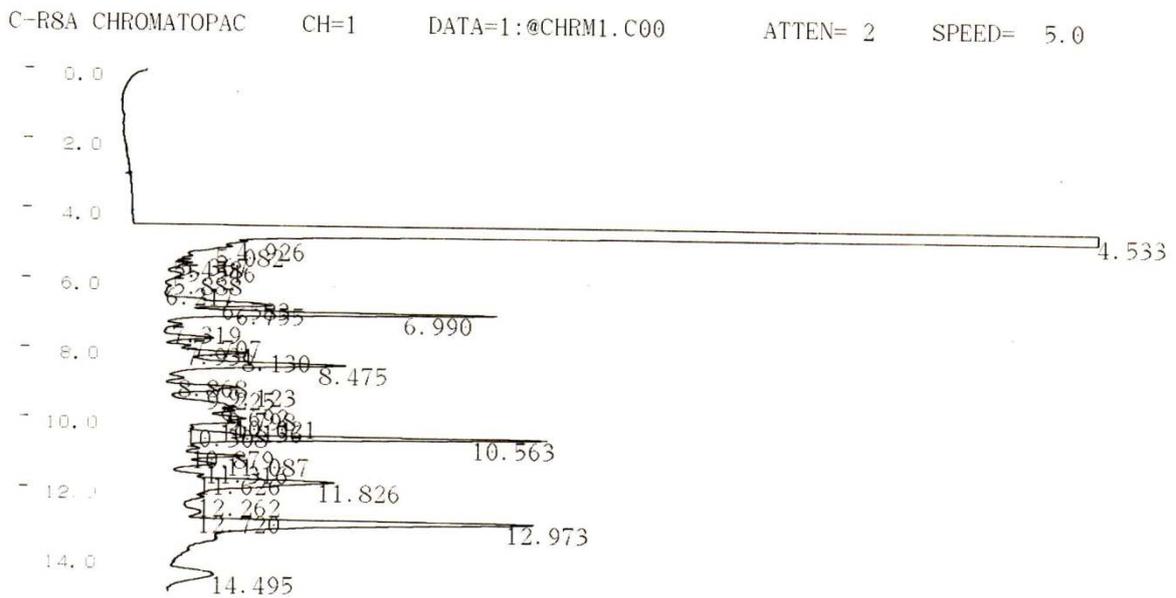


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné
à t= 30 min à T=60°C

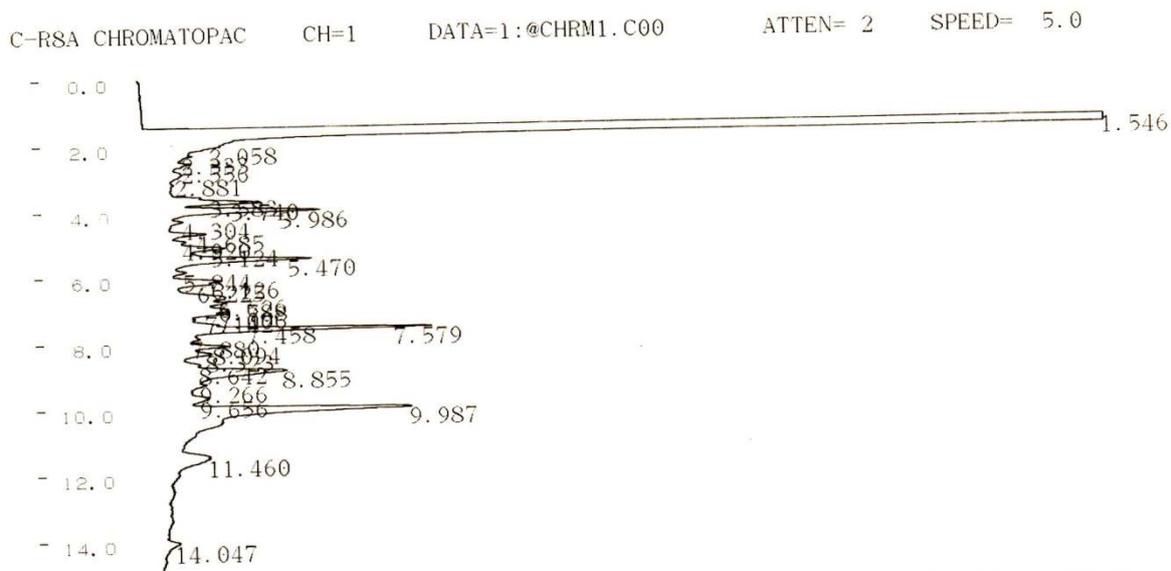


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 60 min à T=60°C

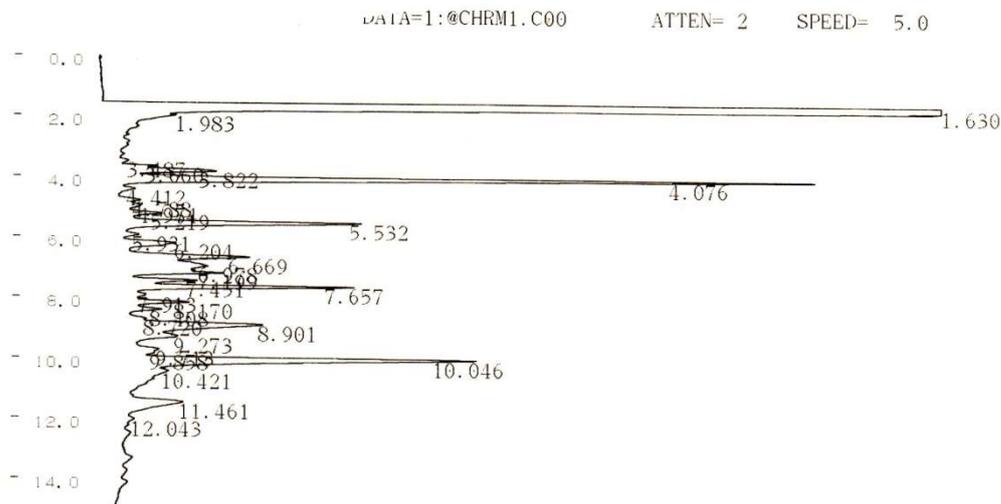


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 120 min à T=60°C

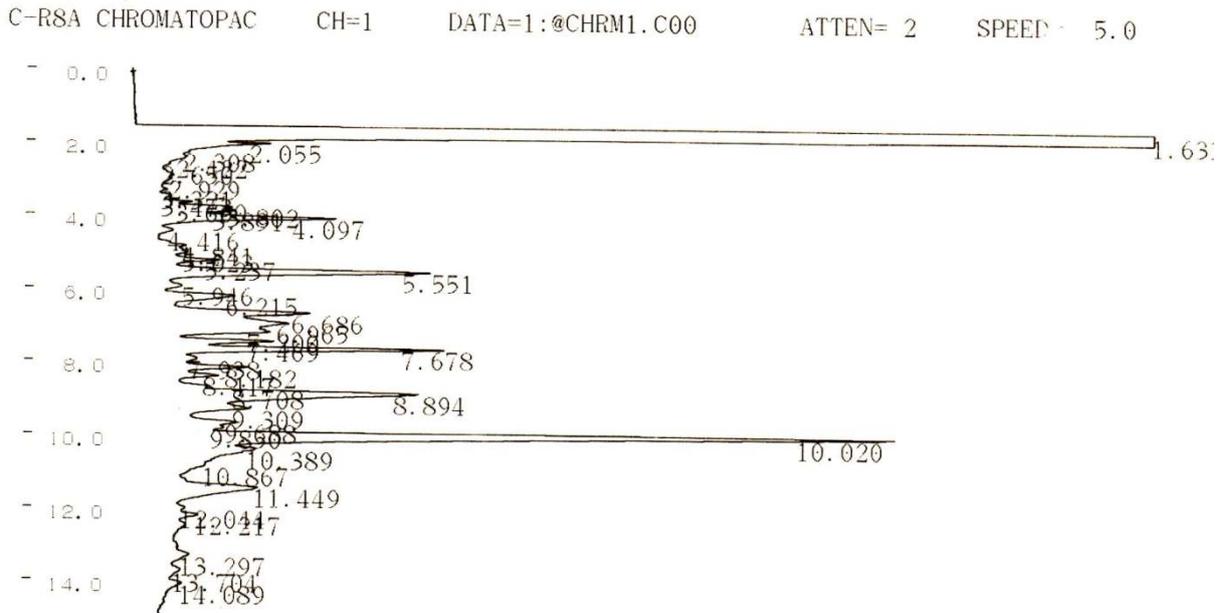


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 180 min à T=60°C

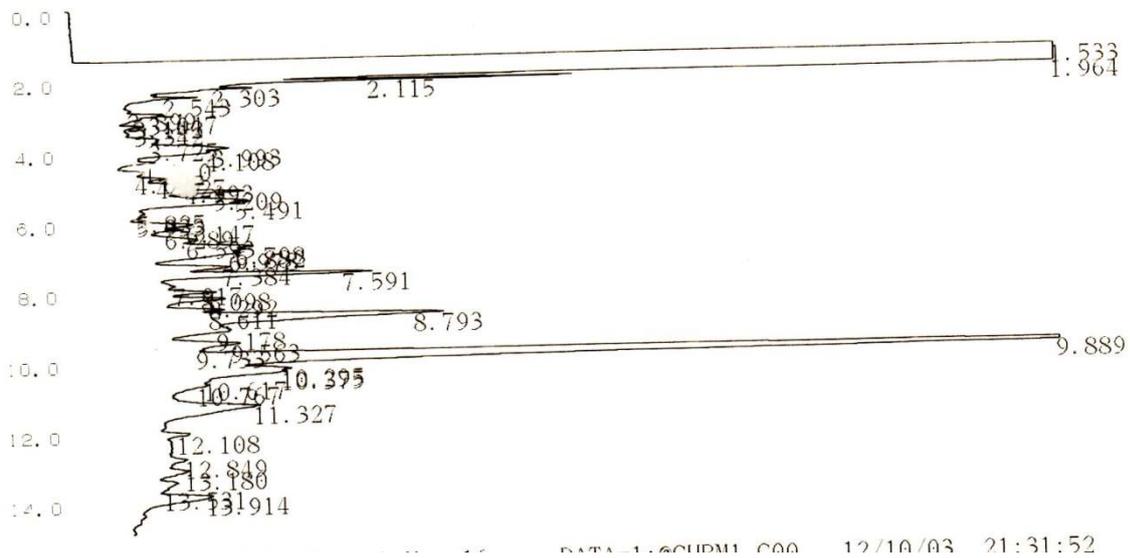


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 240 min à T=60°C

Annexes N°06

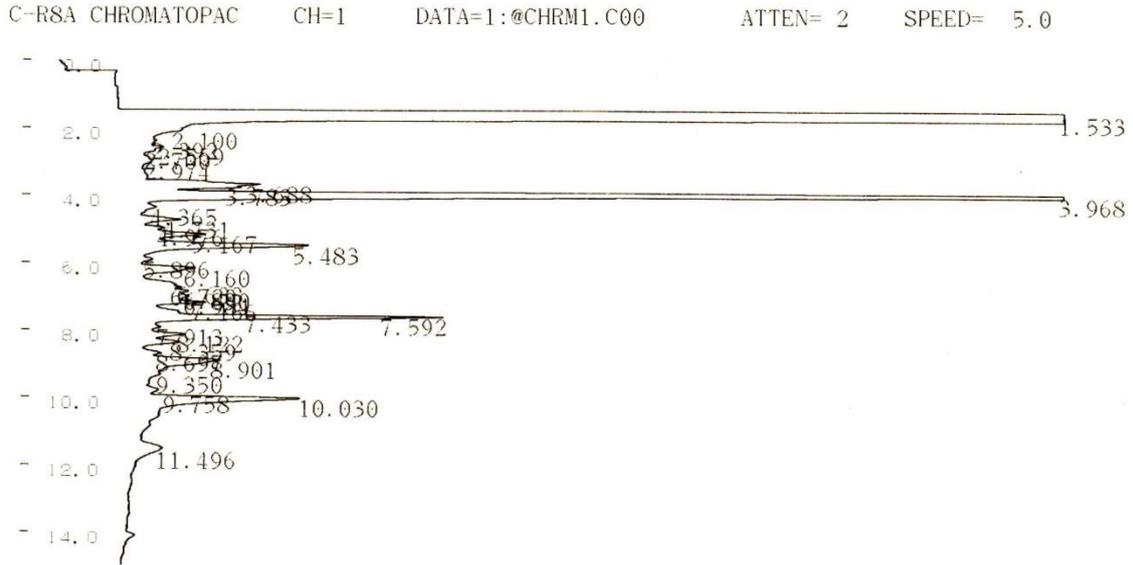


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à $t = 15$ min à $T = 80^\circ\text{C}$

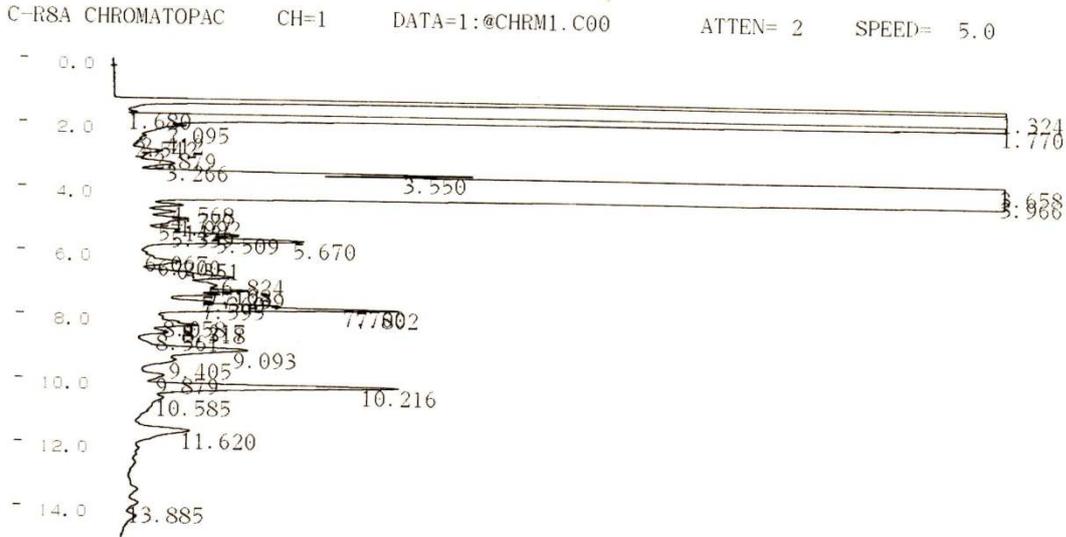


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à $t = 30$ min à $T = 80^\circ\text{C}$

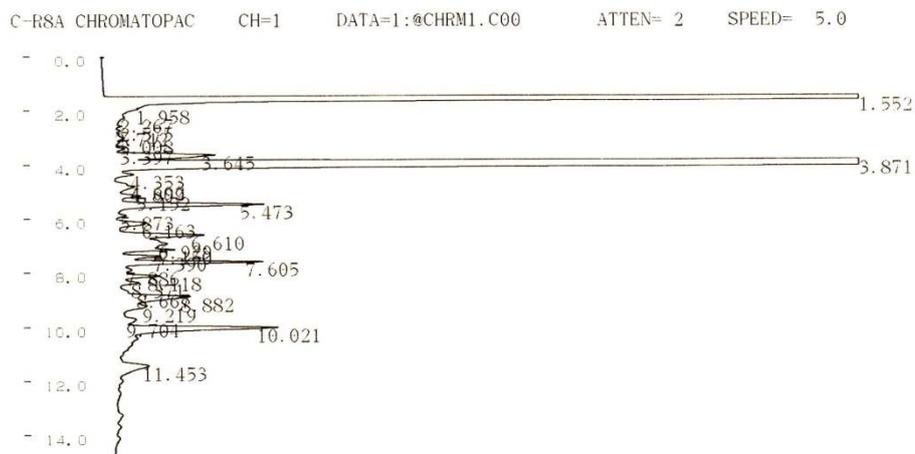


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à $t = 60 \text{ min}$ à $T = 80^\circ\text{C}$

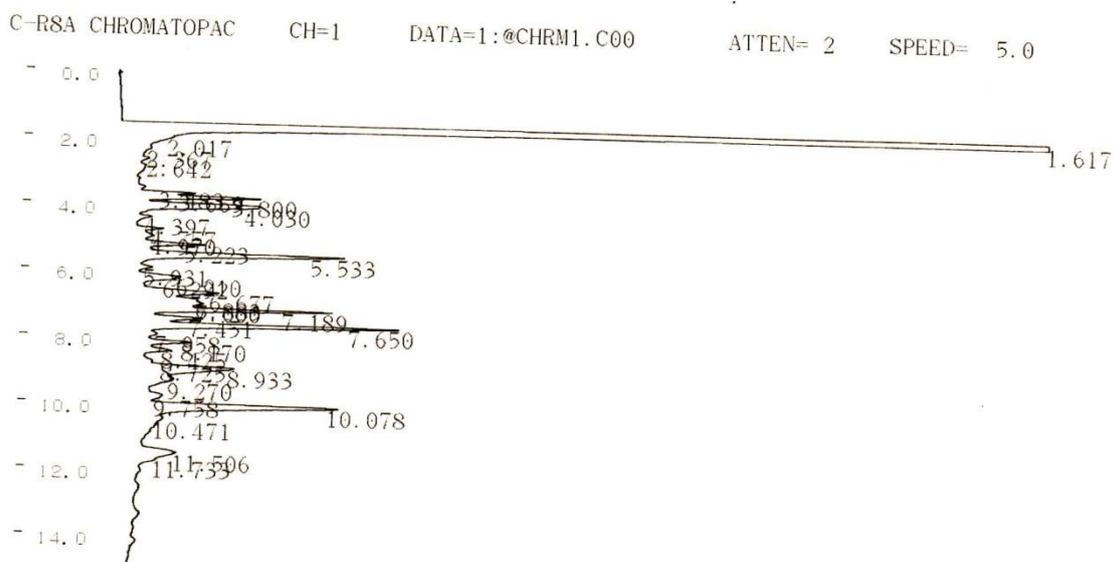


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à $t = 120 \text{ min}$ à $T = 80^\circ\text{C}$

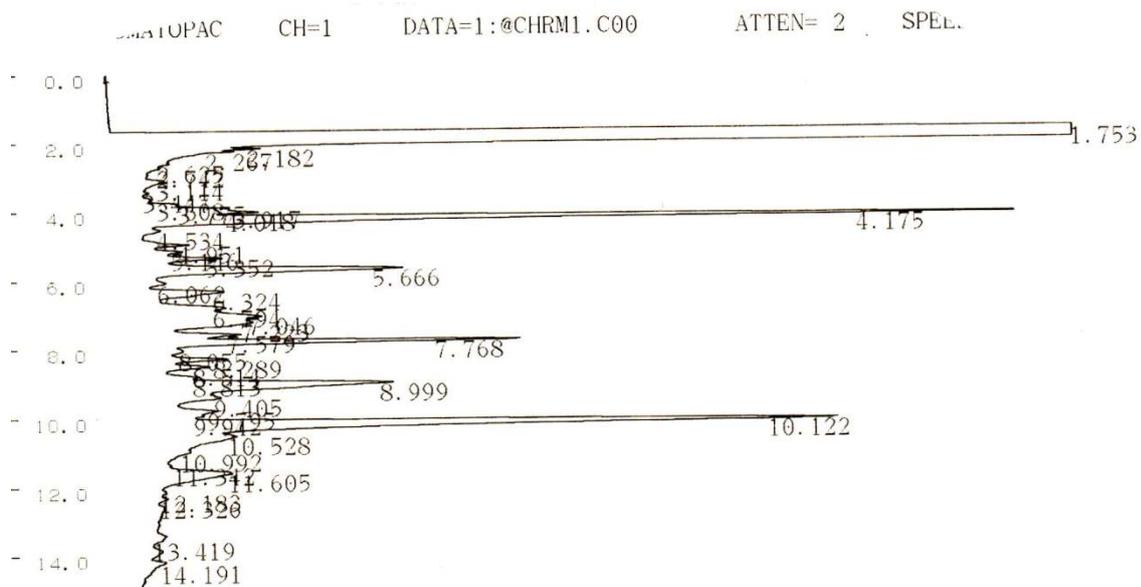


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 180 min à T=80°C

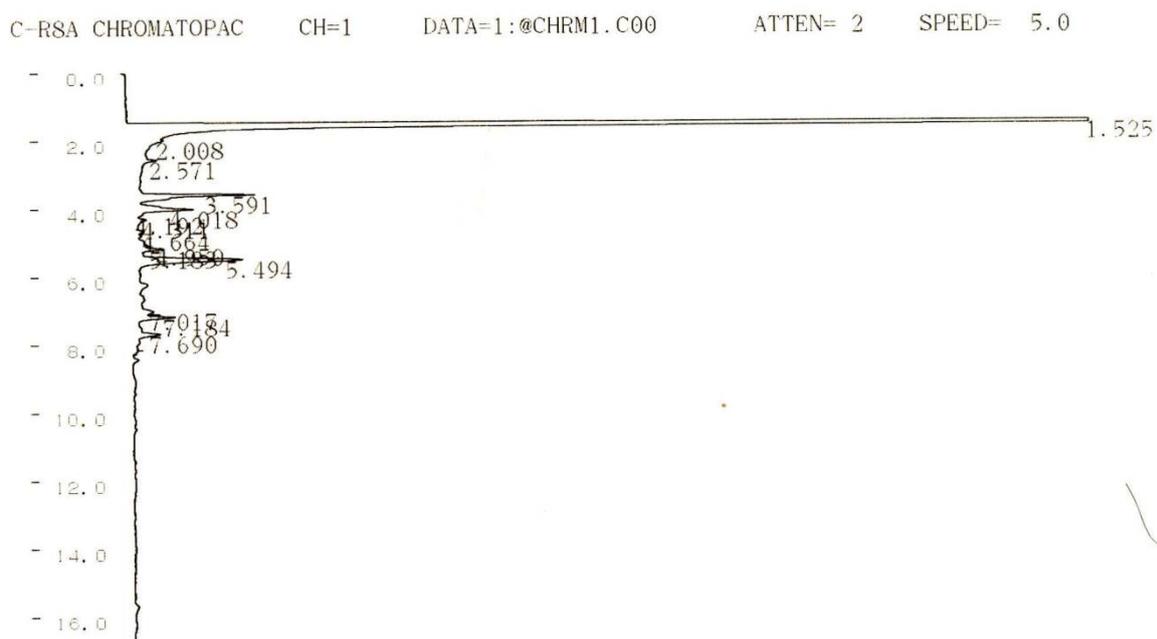


Figure 6: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Cr-Co-HDL calciné à t= 240 min à T=80°C

Annexes N°01

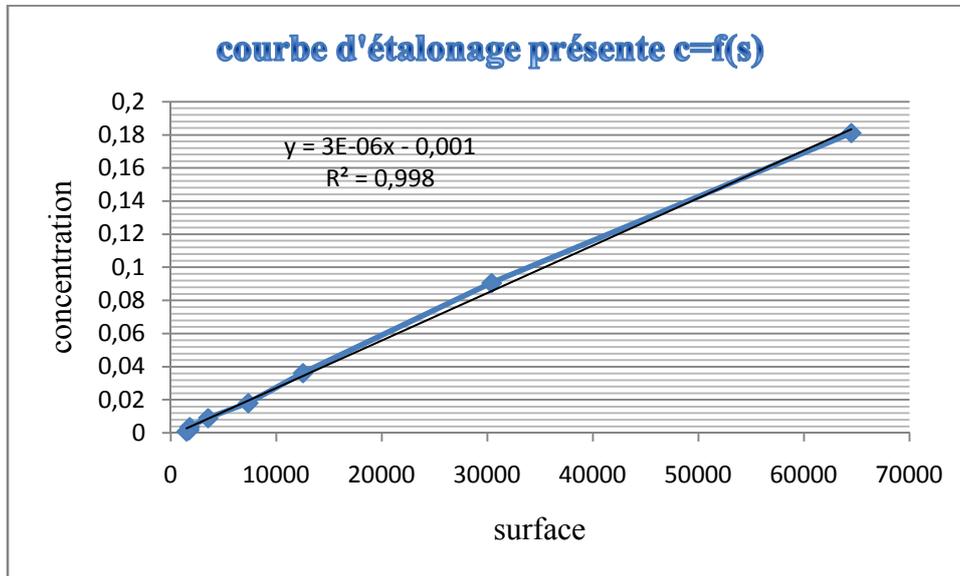


Figure. IV.5 : Courbe d'étalonnage du limonène

Avec :

C : concentration du limonène.

S : la surface des pics