

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saâd DAHLAB de Blida



Faculté des sciences

Département de Chimie

Mémoire Présenté par

KHELIFA Naima

En vue d'obtenir le diplôme de Master

Domaine Science de la matière
Filière Chimie
Option Chimie des substances naturelles

Titre

**OXYDATION CATALYTIQUE DU LIMONENE PAR UNE
ARGILE PONTEE AU FER ET AU FER-ALUMINIUM**

Soutenue le : 11 Octobre 2012

Dirigé par :

Mme Z.CHEMAT-DJENNI

Le président du jury: M^{me}: Y. Daghbouche

Les rapporteurs : 1- M^r: M. El. Hattab

2- M^{me}: Ayachi Nabila

MA-540-41-1



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*A ma très chère Mère « Kheira » qui ne cesse de me soutenir dans
tous les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi que ce travail
à toi maman je te dis mille fois merci.*

A mon très cher père : Mohamed.

A mes sœurs : Souhila et Amina.

A mon frère : Ali.

A ma petite nièce : Nessrine.

À toute ma belle famille...

Et À tous ceux que j'aime, et m'aiment.

REMERCIEMENTS



Tout d'abord je rend grâce à ALLAH créateur de l'univers et maître des destinées pour avoir permis à la mienne de suivre la bonne voie, celle de la foi et du savoir, et pour m'avoir guider et soutenu lors de l'élaboration de cet humble travail.

On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination. Les cinq années de maîtrise m'ont permis de bien comprendre la signification de cette phrase toute simple. Ce parcours, en effet, ne s'est pas réalisé sans défis et sans soulever de nombreuses questions pour lesquelles les réponses nécessitent de longues heures de travail.

Ce travail qui a été réalisé au laboratoire de Chimie des substances naturelles et au laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida. Je remercie vivement le directeur du laboratoire le professeur M. El hattab pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de ce laboratoire.

Je voudrais également exprimer mes remerciements à ma promotrice M^{me} Z. CHEMAT-DJENNI pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour avoir toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tout les moyens qu'elle a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Mr L. Benatallah pour son soutien scientifique précieux et tous les conseils qu'il a pu me fournir pendant toute la durée de ce modeste travail.

Mes remerciements sont destinés aussi aux membres de jury qui nous ont fait honneur en examinant ce travail.

Mes sentiments de reconnaissances et mes remerciements vont également à l'encontre de toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Je remercie mes collègues et mes amies pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Enfin, que tous ceux qui nous ont ouvert leur porte et offert leur amitié soient assurés de notre reconnaissance.



LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Différentes molécules présents dans l'huile essentielle d'orange.....	10
Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du limonène.....	16
Tableau II.1 : Historique des travaux sur la réaction d'oxydation du limonène.....	24
Tableau IV.1 : Composition de l'huile essentielle d'orange avant la déterpénation...	40
Tableau IV.2 : Etalonnage de limonène.....	43
Tableau IV.3 : Effet de la masse sur la réaction d'oxydation du limonène.....	47
Tableau IV.4 : Effet de la température sur la réaction d'oxydation du limonène.....	48
Tableau IV.5 : Comparaison des temps de rétention.....	48

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

HE : Huile essentielle.

IR-TF : 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.

BET : Modèle de Brunauer, Emmet et Teller.

Mont-Na : Montmorillonite sodique.

Mont- Fe : Montmorillonite intercalée au fer.

Mont- Fe- Al : Montmorillonite intercalée au fer-Aluminium.

% : Pourcentage.

°C : Degrés Celsius

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

AFNOR : Agence Française de Normalisation.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: (a) Coupe transversale schématique d'une orange et (b) détail.....	7
Figure I.2: L'orange.....	7
Figure I.3: Montage de l'hydrodistillation.....	9
Figure I.4: (a) Squelettes d'une unité isoprénique et (b) de l'isoprénique actif.....	12
Figure I.5: Classement des monoterpènes.....	13
Figure I.6: Mécanisme réactionnel d'ionisation-cyclisation du diphosphate de géranyle via de diphosphate de linalyl.....	14
Figure I.7: Limonène.....	15
Figure I.8: Les deux formes énantiomères du limonène.....	16
Figure II.1 : Mécanisme d'oxydation catalytique.....	21
Figure II.2 : Oxydation du limonène selon la position 3.....	22
Figure II.3: Oxydation du limonène selon la position 6.....	23
Figure II.4: Oxydation du limonène selon la position 7.....	23
Figure II.5 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.....	27
Figure II.6 : Schéma de principe de pontage d'une argile purifiée.....	29
Figure III.1 : Montage de déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'écorces d'orange..	33
Figure III.2 : l'huile essentielle d'orange.....	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 (CPG).....	36
Figure IV.1 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'orange (CPG) avant déterpénation.....	41
Figure IV.2 : CPG du limonène après la distillation.....	42
Figure IV.3: Courbe d'étalonnage du limonène.....	43
Figure IV.4: Histogramme de Taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé...	44
Figure IV.5 : Taux de conversion en fonction du temps.....	45

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	2
Chapitre I : limonène	
I.1 Introduction.....	5
I.2 Huile essentielle.....	5
I.2.1 Généralités sur les huiles essentielles.....	5
I.3 Les agrumes.....	6
I.3.1 Généralités sur les agrumes.....	6
I.4 Huile essentielle d'orange	7
I.4.1 L'orange.....	7
I.4.2 Huile essentielle d'écorce d'orange.....	8
I.4.2.1 Hydrodistillation.....	8
I.4.2.2 Expression a froid.....	9
I.5 Différentes molécules présents dans l'huile essentielle d'orange.....	10
I.6 Principales structures chimiques des huiles essentielles.....	11
I.6.1 Terpène.....	12
I.6.1.1 Monoterpènes.....	13
I.6.1.1.1 Monoterpène cycliques.....	14
I.7 Déterpénation de l'huile essentielle d'orange.....	15
I.8 Présentation du limonène.....	15
I.8.1 La molécule.....	15
I.8.2 Propriétés physico-chimiques du limonène.....	16
I.8.3 Utilisation du limonène.....	17
I.9 Aspects biologiques et toxicologie.....	17

Chapitre II: oxydation catalytique de limonène

II.1	Introduction.....	20
II.2	Oxydation catalytique	20
II.2.1	Oxydation catalytique du limonène	21
II.3	Analyse comparative des résultats de l'étude de la réaction d'oxydation catalytique de limonène par différents catalyseurs de 1951 à 2011.....	24
II.4	Les catalyseurs d'oxydations.....	25
II.4. 1	Catalyse homogène.....	26
II.4. 2	Catalyse hétérogène.....	26
II.5	Généralités sur les argiles pontées.....	27
II.5.1	Préparation des argiles pontées.....	28
II.6	Caractérisation des catalyseurs.....	30
II.7	Les différentes réactions d'oxydation sur argiles pontées.....	30

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1	Introduction.....	33
III.2	Déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'orange.....	33
III.4.3	Réaction d'oxydation catalytique du limonène par l'argile pontée.....	34
III.4.3.1	Conduite de la réaction.....	34
III.4.3.2	Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gazeuse.....	35
III.4.3.3	Appareillages et conditions opératoires.....	36
III.5	Préparations et caractérisations des catalyseurs.....	37
III.5.1	Préparation des catalyseurs.....	37
III.5.2	Caractérisation des catalyseurs.....	37
III. 5. 2. 1	Techniques de caractérisations des catalyseurs.....	37
III. 5 .2. 1. 1	Analyse par spectroscopie Infra Rouge à transformé de Fourier.....	37

III. 5. 2. 1. 2	Mesure de surface spécifique par la méthode B.E.T.....	38
III. 5. 2. 1. 3	Analyse par diffraction des rayons X.....	38

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1	Déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'orange.....	40
IV.2	Résultats de caractérisation des catalyseurs.....	42
IV.3	Oxydation catalytique	42
IV.3.1	Taux de conversion du limonène.....	44
IV.3.2	Comparaison des taux de conversions du limonène en fonction des catalyseurs utilisé.....	44
IV.3.2.1	Taux de conversion du limonène en fonction du temps avec le catalyseur Mont Fe- Al.....	46
IV.3.2.2	Effet de la masse du catalyseur sur le taux de conversion du limonène...46	
IV.3.2.3	Effet de la température sur le taux de conversion du limonène.....	47
IV.4.	Les produits finals de la réaction d'oxydation catalytique du limonène par Mont-Fe et Mont-Fe-Al.....	48
	Conclusion.....	51

Annexes

Bibliographie

Résumé:

Le but principale de notre travail est d'utiliser un solvant vert « Limonène » qui est issu des déchets de l'industrie agro-alimentaire, afin de tester nos deux catalyseurs Mont-Fe et Mont-Fe-Al, par une réaction d'oxydation catalytique de limonène. Le limonène est un monoterpène cyclique issu des déchets d'agrumes avec une précieuse odeur fruitée.

Le procédé de déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'orange nous a mené à extraire le limonène dont la concentration en limonène passe de 90,4% dans l'huile essentielle brute à 97 % dans le distillat.

L'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs Mont-Fe et Mont-Fe-Al, donne des taux de conversion respectivement 66,29 %, 99,17%. Ceci confirme que le fer oxyde efficacement le limonène et la présence d'aluminium améliore sensiblement la conversion, qui le rend plus accessible et lui permet d'augmenter convenablement son activité. Cela a permis de synthétiser les composés suivant : cis-oxyde de linalol, Alpha- Terpinoléne, Epoxyllinalol en présence de Mont-Fe-Al, ainsi que le limonène époxyde en présence de Mont-Fe.

Mots clés : limonène, oxydation catalytique, Mont-Fe, Mont-Fer-Al, cis-oxyde de linalol, Alpha- Terpinoléne, Epoxyllinalol, limonène époxyde.

Abstract:

The main goal of our work is to use a solvent green "Limonene" that is descended of the garbage of the agro-food industry, in order to tested our two Mount-Fes catalysts and Mount-Fe-Al, by a reaction of catalytic oxidation of limonene. The limonene is a cyclic monoterpène descended of the garbage of citrus fruits with a precious fruity odor.

The process of déterpénation by distillation of the essential oil of orange led us has extract the limonene of which the concentration in limonene passes 90, 4% in the raw essential oil to 97% in the distillate.

The catalytic oxidation of the limonène by the Mont-Fe catalysts and Mont-Fe-Al, give rates of conversion 66, 29% respectively, 99, 17%. It confirms that iron oxide the limonene efficiently and the presence of aluminum improves the conversion, which makes it more accessible appreciably and allows it to increase his activity convenably. It permitted to synthesize the following compounds: cis-oxide of linalol, Alpha-Terpinoéne, Epoxyllinalol in presence of Mont-Fe-Al, as well as the limonène époxyde in presence of Mont-Fe.

Key words: limonene, oxidation, Mont-Fe, Mont-Fer-Al, cis-oxyde de linalol, Alpha-Terpinoléne, Epoxyllinalol, limonène époxyde.

المخلص :

الهدف الرئيسي لعملنا هو استعمال مذييب اخضر "الليمونين" الذي يتم استخلاصه من بقايا المصانع

للمواد الغذائية لدراسة الأوكسدة الانتقائية "الليمونين" بواسطة الحوافز : Mont-Fe, Mont-Fe-Al.

الليمونين هو تربين حلقي مستخلص من الحمضيات مع رائحة فواكه منعشة

أدت بنا عملية تقطير زيت البرتقال إلى استخراج الليمونيين النقي وتركيزه يرتفع من 90.4% في الزيت الأساسي للبرتقال إلى 97% من نتائج التقطير

9،17.99%

الأوكسدة الحفزية للليمونين بواسطة : Mont-Fe, Mont-Fe-Al يعطي معادلات التحويل على التوالي، 66.29% بالحوافز للليمونين

هذا يؤكد إن الحديد قام بأوكسدة الليمونيين بشكل فعال وبمشاركة الاليمنيوم يحسن بشكل ظاهر هذا التحويل ذلك

يلخص ليمونيين ايبوكسيد بوجود Mont-Fe-Al وكذلك تربينلن بوجود ألفا-Mont-Fe

Introduction générale

La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses et toxiques. Une chimie « pensée autrement », accompagnant des changements de concepts et de pratiques, permettra de contribuer à un développement économiquement efficace et durable. Par conséquent, les nouveaux procédés de synthèse doivent inclure une composante écologique. Une partie des activités de la chimie pour le développement durable consiste à diminuer la quantité de sous-produits des réactions chimiques et les déchets toxiques. Les solvants de réactions, qui sont généralement utilisés en grande quantité, entrent dans cette catégorie [1].

De nombreux solvants organiques sont nocifs du point de vue de l'écologie et de la santé publique, et dangereux car souvent volatils et inflammables [2].

Dans notre travail nous nous intéressons à ce volet de chimie verte, qui substitue un solvant organique pétrochimique toxique à un solvant "vert" qui est issu des déchets de l'industrie agro-alimentaires, dans l'objectif de valoriser les déchets industriels.

Le limonène est un hydrocarbure liquide sans couleur aux températures ambiantes avec une odeur extrêmement forte d'orange, il est extrait à partir d'écorces d'orange avec une très grande teneur 97%, ce composé constitue, en général, des intermédiaires intéressants. Au cours de la préparation de plusieurs composés comme, les arômes alimentaires et les produits cosmétiques, le limonène est utilisé aussi dans de nombreuses applications telles que dans l'industrie agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique pour parfumer les médicaments et autant qu'un réactif dans des réactions d'oxydation catalytique.

Cette dernière décennie, La réaction d'oxydation catalytique du limonène est largement utilisée pour la transformation des composés organiques avec plusieurs catalyseurs telle que : chlorure de nitrosyle et une base, $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}$ [3], Fe-FSM 16 [4]...etc., afin de synthétiser des dérivés oxygénés du limonène comme : 1,2-époxy limonène, 8,9-époxy limonène, carvéol et carvone, cis-oxyde de linalol...etc., qui sont des matières premières clés pour une grande variété de produits comme les produits pharmaceutiques, les parfums et les additifs alimentaire.

Dans notre travail, nous avons choisi, un catalyseur d'origine naturelle qui est l'argile d'Algérie. Il s'agit de la bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite. Cette dernière a été largement utilisée comme catalyseur et comme support dans plusieurs réactions chimiques: les réactions d'oxydation et réduction....etc. Les catalyseurs à base d'argile sont souvent obtenus par des modifications avec des métaux de transitions par l'intercalation. L'utilisation continue d'un catalyseur nécessite un certain nombre de propriétés, on cite principalement l'activité élevée, la bonne sélectivité [5].

Ce mémoire est présenté en trois parties. La première partie représente la synthèse bibliographique du limonène ainsi que l'oxydation catalytique du limonène.

La seconde partie c'est la partie expérimentale qui se divise en deux volets principaux : la déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'écorces d'oranges afin de récupérer le limonène pure et les tests catalytiques des catalyseurs : argile pontée au fer, Argile pontée au fer-Aluminium par l'oxydation catalytique du limonène.

La dernière partie est consacrée aux résultats obtenus lors des différents tests catalytiques du limonène.

Chapitre I

Le limonène

I.1- Introduction :

Les plantes aromatiques et médicinales constituent une richesse naturelle très importante dont la valorisation, demande une parfaite connaissance des propriétés à mettre en valeur. Les propriétés médicinales de ces plantes dépendent de la présence d'agents bioactifs variés et appartenant à différentes classes chimiques [6].

Ces substances actives sont utilisées en pharmacie humaine et vétérinaire, en cosmétologie, ainsi que dans la confection des boissons [7]. On les retrouve dans la fraction d'huile essentielle ou d'extrait contenu dans les plantes [8].

Nous allons ici nous intéresser à l'huile essentielle d'orange et au limonène qui est issu des déchets de l'industrie agroalimentaire. Nous verrons qu'en plus de son agréable parfum fruité, Cette molécule possède de nombreuses applications : réactif en synthèse organique, application en thérapie anticancéreuse, solvant industriel [9].

I.2- Huile essentielle :

I.2.1- Généralités sur les huiles essentielles :

Les huiles essentielles, sont des substances odorantes volatiles contenues dans les végétaux. Elles peuvent être localisées aussi bien dans les fleurs, les feuilles, les fruits et dans les écorces et dans toutes les régions climatiques du globe, L'obtention des huiles essentielles se fait soit par entraînement par la vapeur d'eau dans une opération de distillation, soit par distillation sèche, soit par pression à froid (zestes). Dans ce dernier cas, une certaine ambiguïté existe sur la dénomination d'huile essentielle. Selon l'AFNOR, il faut utiliser le terme d'essence alors que la Pharmacopée française et la Pharmacopée européenne utilisent le terme d'huile essentielle [10].

Les huiles essentielles peuvent être extraites de différentes parties de la plante :

- fleurs (pétales de rose),
- écorces de fruits (citron, bergamote, orange),
- graines (anis),
- feuilles (eucalyptus),

- baies (genévrier),
- boutons floraux (clou de girofle),
- fruits (persil),
- bois (santal).

En principe, toutes les parties d'une plante contiennent ces huiles essentielles, mais elles sont souvent majoritairement dans l'une d'elles. La composition peut varier selon la localisation dans la plante.

La composition des huiles essentielles est très complexe, elles peuvent renfermer jusqu'à plusieurs centaines de substances chimiques différentes. Les plus fréquemment rencontrés sont les alcools (phénols et sesquiterpénols), les cétones, les aldéhydes terpéniques, les esters, les éthers, les terpènes et les oxydes [11].

Aujourd'hui, après un essor constaté à partir des années 1960 [12]. On observe que les huiles essentielles sont de plus en plus utilisées par les particuliers, soit en soin thérapeutique, soit en "bien-être". Il est de plus en plus fréquent que les industriels ajoutent des huiles essentielles pour parfumer leurs produits manufacturés : savons, détergents, mais aussi désodorisants ou parfums d'intérieur, ou encore denrées alimentaires.

I.3- Agrumes :

I.3.1- Généralités sur les agrumes :

Les agrumes sont des arbustes de couleur verte de longueurs variant de 3 à 6 m et dont le bois est très dur. Les fruits sont de couleur vive, généralement jaune ou orange, leur chair est composée de vésicules à jus ou pulpe [13].

Les Rutacées donnent des fruits qui sont parmi les plus consommés. Tous ces fruits ont une structure semblable à la figure I.1 : un épicarpe coloré (le zeste) contenant de nombreuses glandes à essences odorantes, un mésocarpe blanchâtre et la chair divisée en quartiers juteux. Le "jus" est contenu dans des poils formé par l'endocarpe qui constitue la "peau" des quartiers. Chaque quartier correspond à la loge d'un carpelle contenant les graines (pépins) en position axile. De nombreuses

variétés, parthénocarpiques, ne contiennent pas de pépins. Le jus des différents agrumes est sucré et acide car très riche en vitamine C.

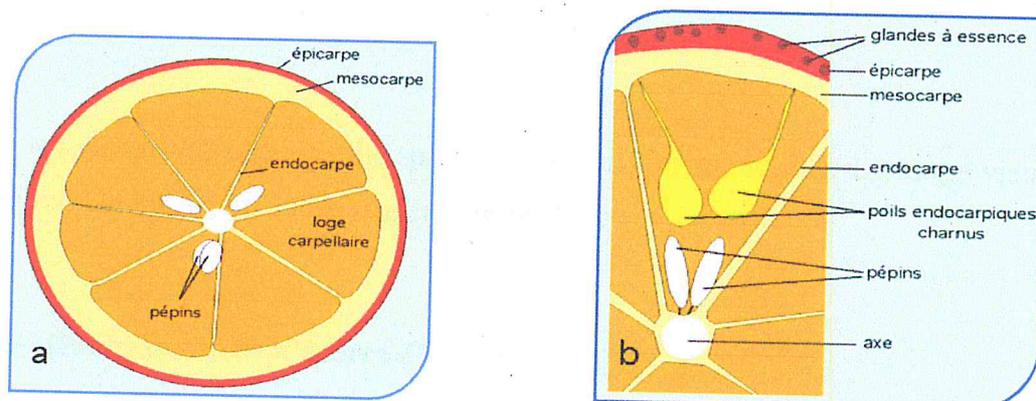


Figure I.1 : Coupe transversale schématique d'une orange (a) et détail (b).

Les agrumes occupent aujourd'hui la seconde place dans les échanges mondiaux des produits végétaux avec environ 105 millions de tonnes, sur la période 2000-2005. Les oranges constituent plus de la moitié (58%) de la production d'agrumes à titre d'exemple, nous reportons les tonnages respectifs pour l'année 2005 :

- les oranges : 57.9 millions de tonnes
- les mandarines, les clémentines et les tangerines : 15.9 millions de tonnes
- les citrons : 9.3 millions de tonnes [13].

I.4- Huile essentielle d'orange :

I.4.1- L'orange :

L'oranger est un petit arbre de 3 à 6 m et dont le bois est très dur, cultivé dans les pays méditerranéens et dans les régions chaudes. Son fruit est rond à peau généralement jaune ou orange, parfois veinée de rouge, dont la pulpe juteuse et acidulée, est divisée en quartiers, avec ou sans pépins. L'oranger (*Citrus aurantium-sinensis*), de la famille des



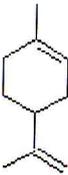
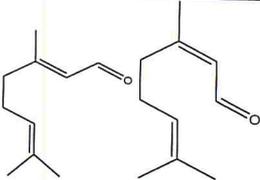
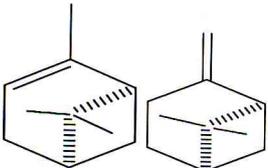
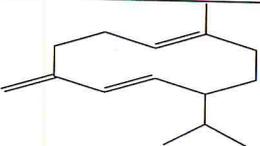
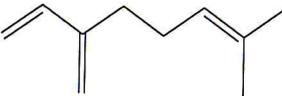
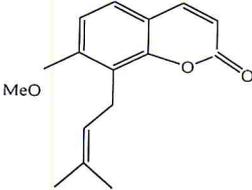
comme **Figure I.2** : *Citrus aurantium-sinensis* (L'oranger).

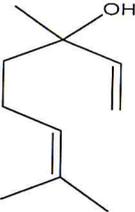
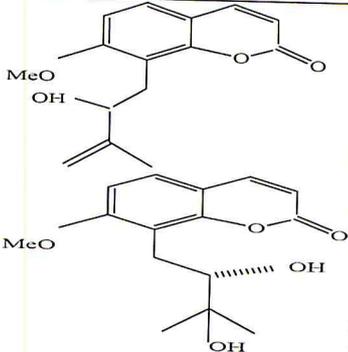
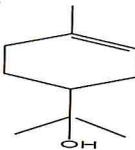
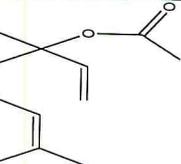
avec d'autres traitements thermiques) mais malheureusement son rendement est bas. C'est par ce système que l'on peut également extraire de l'eau qui, par-là, va être séparée par la méthode de centrifugation. Le produit obtenu est généralement appelé « essence » [18].

I.5- Différentes molécules présentes dans l'huile essentielle d'orange :

Les monoterpènes sont les plus simples constituants des terpènes dont la majorité est rencontrée dans les huiles essentielles pour leurs nombreuses propriétés thérapeutiques (plus de 90 % des HE sont des monoterpènes) et constitue donc une source naturelle intéressante de ce composé. Cependant, il a été identifié par CG-SM, 14 composés dans l'huile d'orange [19]. Le tableau I.1 montre différentes molécules présentes dans l'huile essentielle d'orange :

Tableau I.1 : Différentes molécules présentes dans l'huile essentielle d'orange.

Limonène de 91 à 97 %		Néral et Géraniol (< 0, 2 %).	
α et β pinènes (< 2 %).		Germacrène D (< 0, 5 %).	
β-myrcène (< 2 %).		Osthole + Aurapténol +	
Octanal (<0,2%).			

<p>Linalol (<1%).</p>		<p>Méranzanine (< 1 %).</p>	
<p>α-terpinéol (<1%).</p>		<p>Acétate de linalyle (< 0,5 %).</p>	
<p>Décanal (< 0,5 %).</p>			

Depuis quelques dizaines d'années, il a pu être trouvé de nombreuses utilisations au l'huile essentielle d'orange elle est utilisée pour ajouter un aromatisé des produits tels que les boissons, les glaces, les chocolats, les désodorisants, les parfums et les produits de beauté. Elle a une forte efficacité sur le traitement des troubles digestifs, ses qualités antiseptique en font une l'huile privilégiée pour le traitement par nébulisation, des infections des voies aériennes à type de rhumes ou de bronchites. Elle renforce le système immunitaire aidant le corps à lutter contre les accès de fièvre ou les aphtes. Elle est également utilisé pour ses propriétés germicides, antioxydants et anticancéreuses [20].

I.6- Principales structures chimiques des huiles essentielles :

Les huiles essentielles sont constituées principalement de deux groupes de composés odorants distincts selon la voie métabolique utilisée. Il s'agit des terpènes, prépondérants dans la plupart des essences, et des dérivés du phénylpropane, retrouvé en tant que composé majoritaire dans quelque unes, telles que les essences d'anis, de cannelle, de girofle, etc.... Divers autres constituants minoritaire leurs sont

associés. De nombreux dérivés porteurs de fonctions diverses sont également considérés comme des composés terpéniques [21].

I.6.1- Terpène :

Dans le monde végétal, les terpènes sont connus comme principe odorant des végétaux. Leurs odeurs délicates sont dues à la volatilité de ces molécules. Outre cette propriété odorante, les terpènes sont les molécules les plus répandues et connues dans les huiles essentielles pour leurs nombreuses propriétés thérapeutiques.

Isoprénoides ou terpénoides constituent une vaste famille de substances naturelles dont le squelette carboné est composé d'un élément de commun à cinq atomes de carbone et dérivé de l'isoprène (C₅).

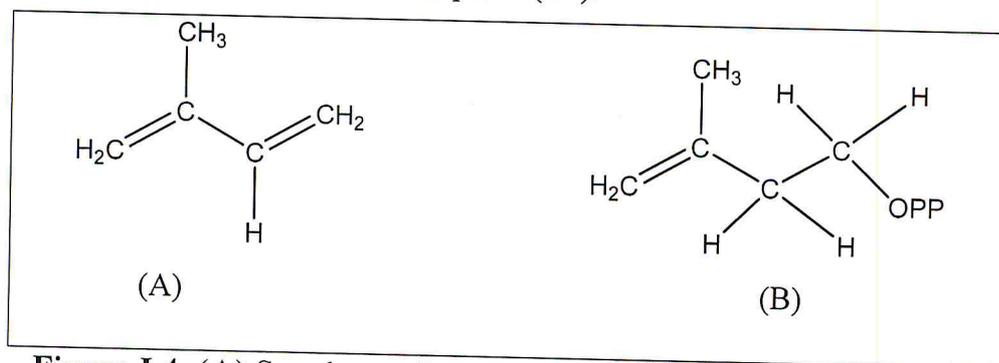


Figure I.4: (A) Squelettes d'une unité isoprénique et (B) de l'isoprénique Actif.

Leur particularité structurale la plus importante est la présence dans leur squelette d'une unité isoprénique (C₅H₈)_n ramifiées dérivées du 2-méthylbutadiène. Selon la figure I.3-A. Cet isoprène est à la base du concept de la "règle isoprénique". Cette règle considère le diphosphate d'isopentényle (B), désigné sous le nom d'isoprène actif, comme le véritable précurseur de la molécule terpénique ; d'où le nom d'isoprénoides sous lequel on les désigne également.

Le classement de ses composés se base sur le nombre d'unités isopréniques engagées dans leur formation. On distingue ainsi les hémiterpène (C₅), les monoterpènes (C₁₀), les sesquiterpènes (C₁₅), les diterpènes (C₂₀), les sesterterpènes (C₂₅), les triterpènes (C₃₀), les tétraterpènes (C₄₀), et les polyterpènes (C₅)_n.

Les isoprénoides sont présents chez tous les organismes vivants et possèdent des structures, des propriétés physiques et chimiques, et des activités biologiques très diverses. Plus de 22.000 composés isopréniques ont été répertoriés [22]. Un seul petit pourcentage d'entre eux a été étudié dans la perspective d'évaluer leurs rôles fonctionnels [23].

I.6.1.1- Monoterpènes :

Les monoterpènes sont, avec les sesquiterpènes, un des éléments principaux des essences végétales aromatiques appelées huiles essentielles sont les plus simples constituants des terpènes dont la majorité est rencontrée dans les huiles essentielles. Les monoterpènes sont émis dans les plantes. On peut en trouver dans plus de deux milles plantes de soixante familles différentes (90 % des huiles essentielles sont des monoterpènes).

Ces terpènes proprement dits sont des hydrocarbures en C_{10} et sont issus du couplage de deux unités isopréniques, selon le mode de couplage « tête à queue » [24]. Ils peuvent être acycliques, monocyclique ou bicycliques.

A ces terpènes se rattachent un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales, surtout alcool et aldéhyde, cétones, esters, éthers, peroxydes [25]. L'arrangement de leur squelette peut être Acyclique, Monocyclique, Bicyclique et Tricyclique [26]. Comme le montre la figure I.4.

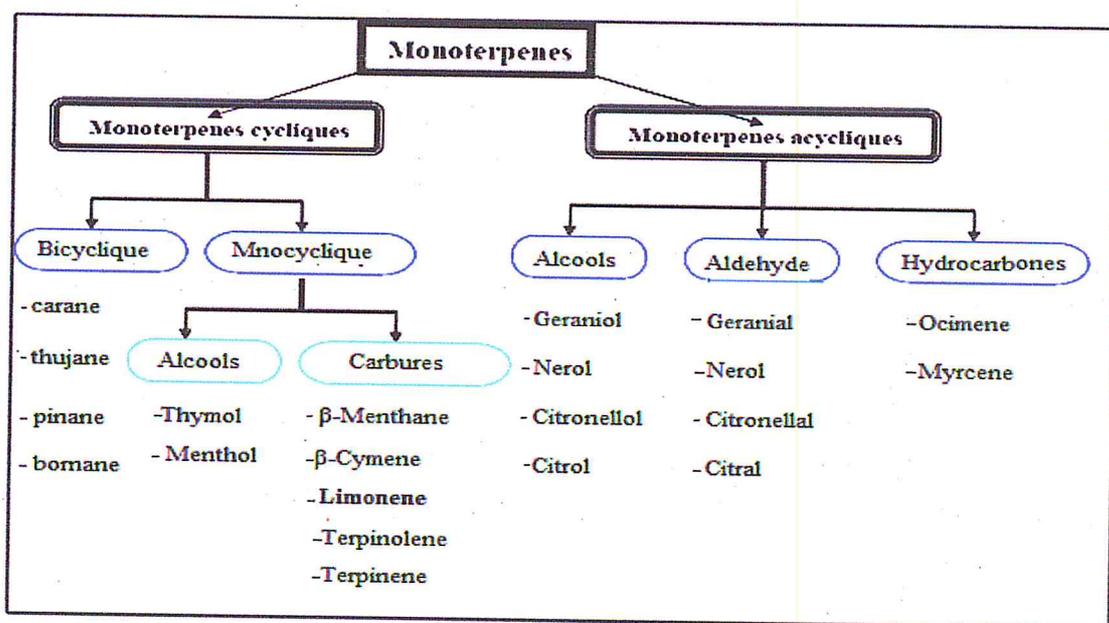


Figure I. 5 : Classement des monoterpènes [27].

I.6.1.1.1- Monoterpènes cycliques :

Les monoterpènes cycliques dérivent d'un même mécanisme réactionnel électrophile selon la figure I.5, ionisation en carbocation géranyle puis réarrangement avec migration du groupement diphosphate et isomérisation. Cette étape ionisation-isomérisation conduit en fonction de la stéréospécificité de l'enzyme au (-)-3R ou au (+)-3S-LPP [28]. Le LPP subit ensuite une rotation C2-C3 suivie par une ionisation donnant naissance au cation linalyle. Ce dernier régénère après sa cyclisation en C6-C1 son correspondant monocyclique, le carbocation (4R) ou (4S) - α -terpényle [29]. Il s'agit d'un cation terpényle-8, véritable plaque tournante dans la biogénèse des monoterpènes cycliques [30].

En effet, on peut concevoir facilement qu'il soit à l'origine du limonène, du terpinolène et de l' α -terpinéol. Il peut également donner le cation terpényle-4, précurseur immédiat commun de l' α - et du γ -terpinène ainsi que du terpinène-4-ol [31].

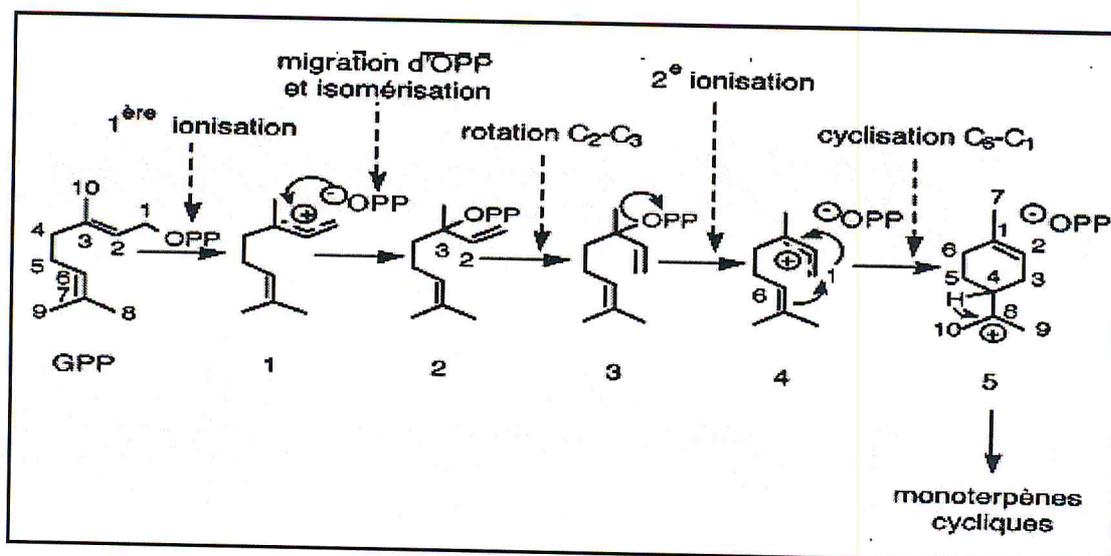


Figure I.6 : Mécanisme réactionnel d'ionisation-cyclisation du diphosphate de géranyle via de diphosphate de linalyl [32].

1 : carbocation géranyle, 2 : forme trans du LPP, 3 : diphosphate de linalyle, 4 : cation linalyle, 5 : carbocation α -terpényle (cation terpényle-8)

I.7- Déterpination de l'huile essentielle d'orange :

Le limonène représente entre 90 et 95% d'huile essentielle d'orange, on peut alors obtenir le limonène pur par une déterpination.

La déterpination c'est une méthode de distillation qui consiste à récupérer l'essence de ces composés terpéniques comme dans notre cas : le limonène. Ce procédé de déterpination nous a permis d'obtenir un distillat, qui contient que du d-limonène. La distillation du limonène consiste à porter cette huile à ébullition par chauffage à la température qui correspond à l'ébullition du limonène (à pression atmosphérique). Les points d'ébullition des terpènes varient dans la plupart des cas entre 150 et 180 °C à la pression atmosphérique [33]. Le mélange s'évapore pour être condensé dans un condensateur (réfrigérant). On recueille ensuite le distillat (limonène) dans un béccher à la sortie du tube réfrigérant. Ce dernier sera utilisé comme réactif dans la réaction d'oxydation catalytique du limonène [34].

I.8- Présentation du limonène :

I.8.1- La molécule :

Le limonène est un hydrocarbure liquide sans couleur aux températures ambiantes avec une odeur extrêmement forte d'orange, l'écorce d'orange, contient des quantités considérables de ce composé chimique, qui est responsable de beaucoup de leur odeur. Le limonène est un monoterpène et l'on retrouve facilement les deux unités isoprénique selon la Figure I.6 :



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

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* dextrogyre. 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 [35]. Selon la (Figure I.7).

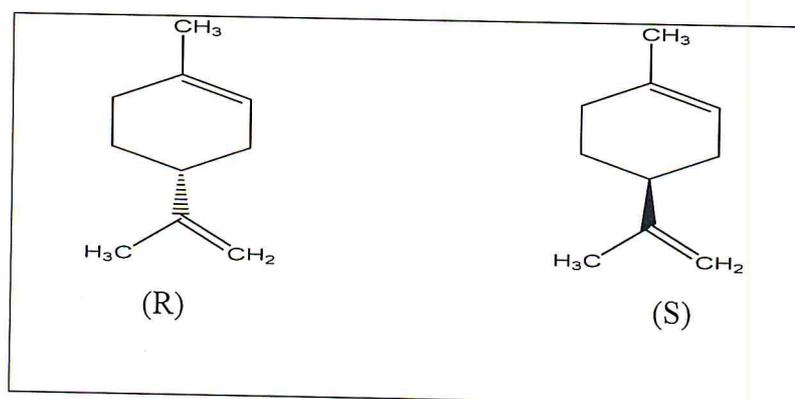


Figure I.8 : Les deux formes énantiomères du limonène.

I.8.2- Propriétés physico-chimiques du limonène :

Dans la plupart des cas, l'huile essentielle d'une plante ne se limite pas à une seule propriété. Cette multiplicité des actions possibles provient essentiellement de la composition complexe des huiles, rarement identique d'une huile essentielle à l'autre. Le tableau I.2 résume quelques propriétés physico-chimiques du limonène :

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques du limonène.

Nom chimique selon les règles de nomenclature officielle (IUPAC), le limonène est le	1- méthyl-4-(prop-1-èn-2-yl) cyclohex-1-ène.
Formule moléculaire	C ₁₀ H ₁₆
Masse moléculaire	136,23
Couleur et état physique	Liquide incolore à jaune clair
Odeur	caractéristique de l'orange et des agrumes
Point d'ébullition	178°C
Point de fusion	-74 ,35°C
Point d'inflammation	43°C
Densité	0.841 g/ml à 20 °C
Solubilité	Immiscible avec de l'eau

À température ambiante, le limonène est un liquide incolore possédant une odeur caractéristique des agrumes. Ce terpène combustible est soluble dans les solvants organiques et la plupart des huiles mais pratiquement insoluble dans l'eau. Le limonène s'oxyde lentement en présence d'air.

I.8.3- Utilisation du limonène :

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 au limonène du domaine médical à la fabrication de plastiques. En 1951, il est rapporté la préparation de L-carvone (à odeur de menthe) à partir du d-limonène avec un rendement de 35 % [36]. Le limonène par contact direct est utilisé dans l'industrie agroalimentaire ainsi que dans l'industrie pharmaceutique pour parfumer les médicaments, notamment les alcaloïdes amers. En effet, cette molécule est obtenue

comme sous-produit par « l'industrie des jus de fruit » à plus de 5000 tonnes par an [37]. Le limonène est utilisé depuis un demi-siècle comme arôme dans les parfums, savons, crèmes, lotions et détergents et comme flaveur dans les aliments et boissons. Il servirait comme matière première dans la synthèse de résines terpéniques, pour la production de succédanés d'huiles essentielles et pour la fabrication d'édulcorants [16].

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'utilisation du limonène est très fréquente dans les produits cosmétiques.

I.9- Aspects biologiques et toxicologie :

Le limonène et ses produits d'oxydation en grande concentration sont irritants pour la peau. Le 1,2- dihydroxylimonene (forme par simple oxydation à l'air) est connu comme sensibilisateur pour la peau. La plupart des cas d'irritation ont été signalés chez des personnes exposées à long terme en milieu industriel au composé pur (par exemple, lors d'opération de dégraissage avant mise en peinture). Toutefois une étude de patients présentant des dermatites a montré que 3 % d'entre eux avaient été sensibilisés par du limonène [38]. Le d-limonène est facilement absorbé par les poumons. Un taux d'absorption variant de 63 à 68 % a été mesuré chez des volontaires suite à l'inhalation de concentrations de 10, 225 et 450 mg/m³ pendant 2 heures au cours d'un effort léger [39].

Bien qu'on ait un moment pensé qu'il pouvait être la cause de cancers du rein chez le rat, le limonène est aujourd'hui connu comme étant un agent anticancéreux avec une valeur potentielle comme outil anticancéreux diététique chez les humains [40]. Suite à l'administration orale, le d-limonène est rapidement et presque complètement absorbé, aussi bien chez l'homme que chez l'animal [41].

Chapitre II
Oxydation catalytique
du limonène

II.1- Introduction :

L'oxydation en phase liquide est largement appliquée dans l'industrie chimique pour la synthèse des intermédiaires et la production de produits chimiques et pharmaceutiques [42]. L'importance de l'oxydation des hydrocarbures dans l'industrie est liée à l'intérêt des produits issus de cette réaction : alcools, époxydes, cétones, aldéhydes, intermédiaires pour la synthèse organique, la synthèse des solvants et de monomères, ce qui conduit à une valorisation des produits chimiques.

L'oxydation consiste en une perte d'électron(s), elle ne peut se faire qu'en présence d'un accepteur d'électrons qui devra donc être présent en quantité stœchiométrique ou en excès [43].

Limonène est disponible et bon marché que ses produits oxydés. Par conséquent, l'oxydation sélective du limonène a attiré l'attention comme un procédé prometteur pour la production de composés d'une valeur plus élevée du marché. Ces composés constituent, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les parfums les vitamines et les médicaments. Le limonène par oxydation catalytique se transforme en plusieurs dérivés oxygénés (aldéhydes, cétone...etc.), avec des rendements qui varient en fonction du catalyseur adopté.

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique regroupant les différents travaux ultérieurs sur oxydation catalytique du limonène par différentes matrices de catalyseurs puis nous développons notre catalyseur d'oxydation à base d'argiles pontées.

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. 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 [44].

L'oxydation catalytique est donc l'utilisation de catalyseur comme agent de transfert des électrons entre le substrat organique et l'oxydant terminal, qui sera le plus souvent O₂, H₂O₂ ou NaOCl selon la figure II.1. La présence du catalyseur va permettre d'activer ces oxydants terminaux et d'obtenir une bonne sélectivité dans les produits d'oxydation.

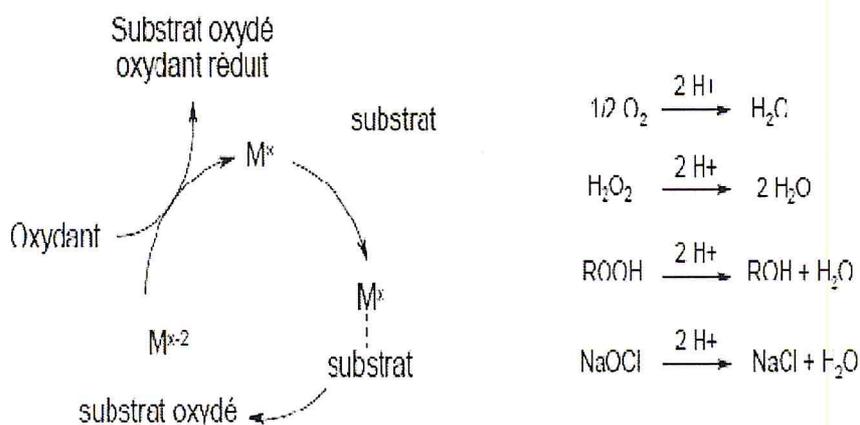


Figure II.1 : Mécanisme d'oxydation catalytique [45].

II.2.1- Oxydation catalytique du limonène :

Le composé R- (+) limonène est disponible et bon marché que ses produits oxydés. Par conséquent, l'oxydation sélective du R-(+) limonène a attiré l'attention comme un procédé prometteur pour la production de composés d'une valeur plus élevée du marché, tels que cis/trans-1,2-limoneneoxide, cis / trans-carvéol et / ou de la carvone [46].

Le limonène par oxydation catalytique se transforme en plusieurs 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.2, la Figure II.3 et la Figure II.4 [47].

❖ Oxydation en position 3:

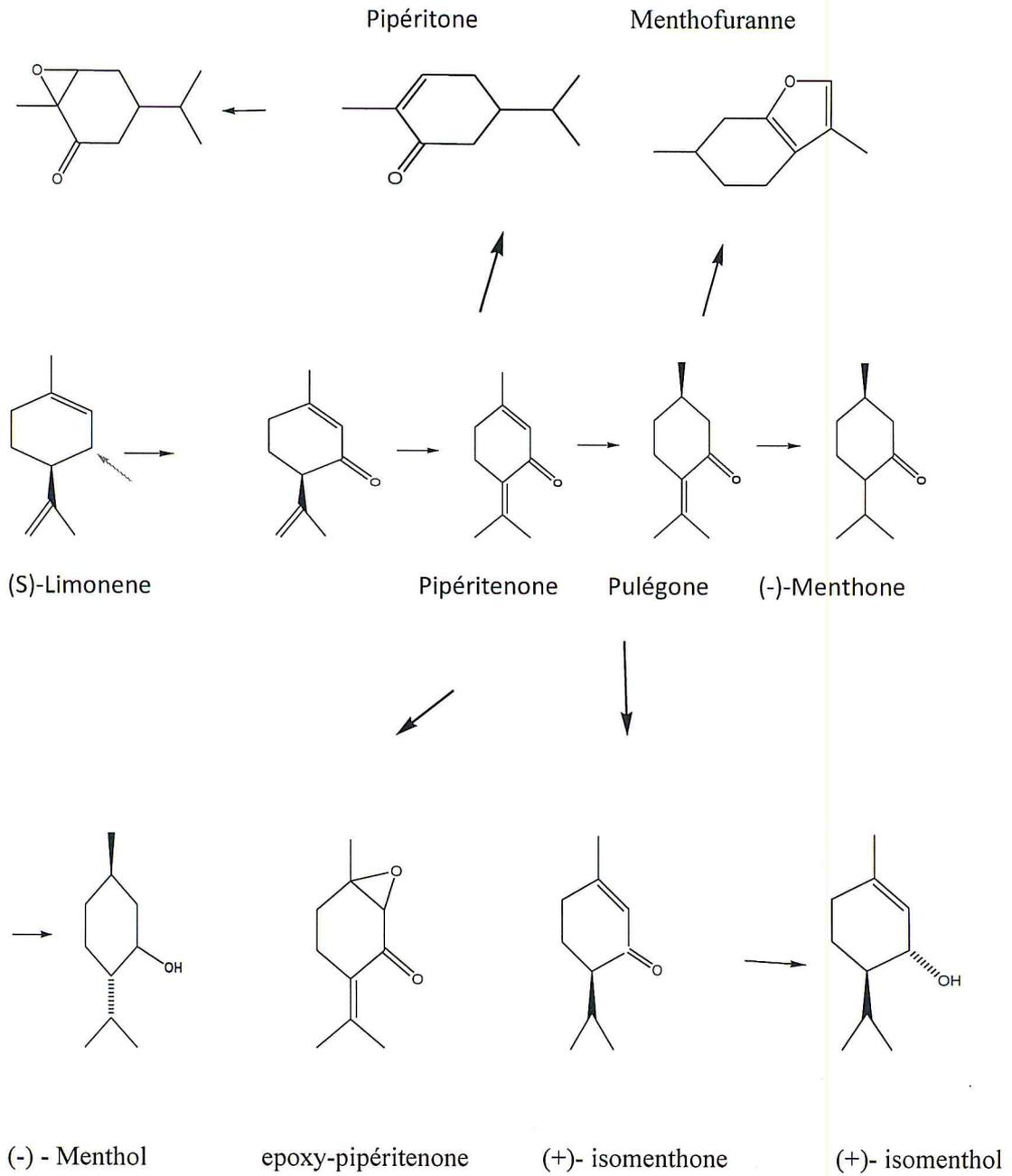


Figure II.2 : Oxydation du limonène selon la position 3 [47].

❖ Oxydation en position 6

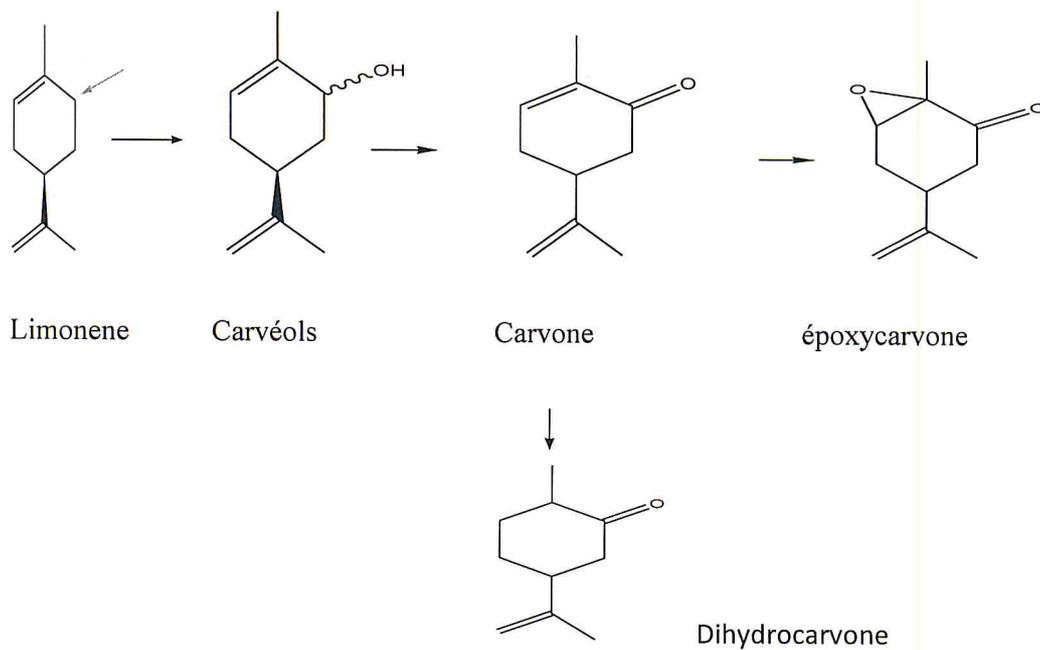


Figure II.3: Oxydation du limonène selon la position 6 [47].

❖ Oxydation en position 7

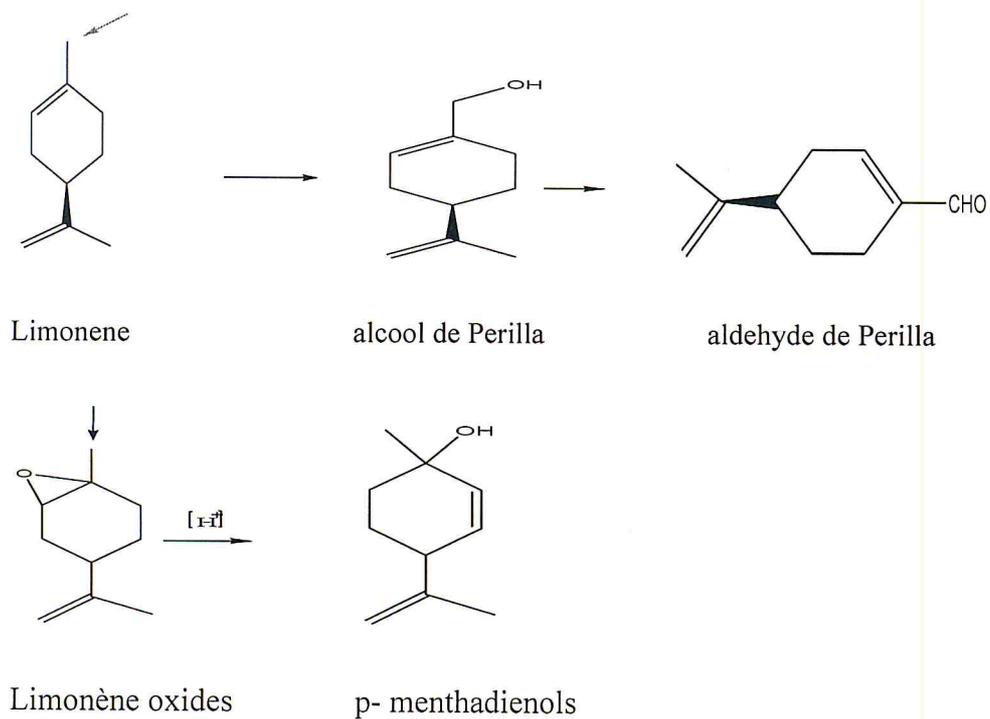


Figure II.4: Oxydation du limonène selon la position 7 [47].

II.3- analyse comparative des résultats de l'étude de la réaction d'oxydation catalytique de limonène par différents catalyseurs de 1951 à 2011 :

Les recherches dans la chimie du solide ne cessent de progresser ces dernières années, afin de développer de nouveaux matériaux catalytiques actifs, sélectifs et stables d'une part, économiques et écologiques, d'autre part. Le tableau II.1 résume les différents travaux récents de la réaction d'oxydation catalytique du limonène avec différents catalyseurs :

Tableau II.1 : Historique des travaux sur la réaction d'oxydation du limonène.

Catalyseur	année	Sélectivité	Conversion %	Références
chlorure de nitrosyle et une base.	1951	-	90	C. Bordenca et al [48].
Mn ^{III} (salen) Cl. H ₂ O	1995	30% cis-1,2-époxy limonene. 16,7%trans-1,2-epoxy limonene. 20%1- <i>p</i> -menthen-9-al. 10%carvone.	60	M.F.T.Gomes et O.A.C. Antunes [49].
PdCl ₂ , CuCl ₂ , LiCl	2002	50% en carvone	90	D. Alexandre et al [50].
PdCl ₂ - CuCl ₂	2003	9% en 1,2-époxy limonene. 11% en 8,9-époxy limonene. 12%en carvéol et carvone.	70	J. Bussi et A. López [3].
Cobalt acétylacétonate supporté sur charbon actif	2005	11,3% Carvone 7,8% Carvéole	95	P. Oliveira, A. M. Ramos [51].
Ti-MCM 41	2005	12% en Carvone 11%en Carvéol	78	M. V. Cagrolio et al [52].
Pd	2006	-	95-98	J. Ailton,c.Aline,V. Gusevskaya [53].

V ₂ O ₅ /TiO ₂	2006	11,6% en glycol limonène 5,3% Carvone	97,8	Oliveira et M.L. R.Crevantes et A.M. Ramos [54].
SBA-15-pr-SO ₃	2006	3,7% en carvéol 3,7% en carvone 2,6% en 1,2-diepoxyde de limonène 8% en 8,9-Epoxyde de limonène 82% en 1,2-Epoxyde de limonène	90	L. Saikia et D. Srinivas [55].
Fer supporté sur des différents supports catalytiques (Fe-FSM 16, Fe-SBA 15, Fe-HDL)	2011	Fe-FSM 16 : 34,99 % en cis-oxyde de linalol 22,25 % en Epoxy linalol	99,76	R. Boukhari [4].
		Fe-SBA 15: 23,86 % en cyclohexanone. 22,78 % en Glycocyanidine 17,10 % en cis-oxyde de linalol	99,87	
		Fe-HDL : 57,90% en alpha-terpinolène. 14,59 % en 1,3,8-para-Menthatriène.	99,80	
CO ₂ à haute pression	2011	-	-	A.V.M. Nunes, M. Nunes da Ponte [56]

II.4- Les catalyseurs d'oxydations :

Un catalyseur est une substance qui peut augmenter la vitesse d'une transformation chimique sans en modifier le rendement, et qui se retrouve intacte dans les produits finaux de la réaction, quelle que soit la quantité formée de ces produits [57], qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, s'il est séparable facilement du milieu réactionnel, ce qui est le cas des catalyseurs hétérogènes, il est utilisé en théorie indéfiniment. Différents types de catalyses peuvent être distingués selon la nature du catalyseur :

II.4. 1- Catalyse homogène:

Dans ce type de catalyse, le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase : gazeuse ou liquide.

Les catalyseurs homogènes ont l'inconvénient d'exiger une étape de séparation difficile ou parfois impossible pour leur récupération et/ ou élimination à la fin de la réaction.

II.4. 2- Catalyse hétérogène:

Dans ce cas le catalyseur et les constituants de la réaction ne sont pas dans la même phase. Le catalyseur est en général solide (Platine, nickel, fer...), une simple filtration suffit.

Dans les réactions de catalyse hétérogène, les réactifs vont réagir à la surface active du catalyseur.

Les produits de la réaction repartent ensuite de la surface catalytique vers le fluide. Simultanément, la chaleur de réaction se transmet à l'intérieur et l'extérieur du solide. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes placées en série :

- 1- Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide.
- 2- Diffusion à l'intérieure du solide poreux (transfert interne).
- 3- Adsorption des réactifs.
- 4- Réaction chimique proprement dite en phase adsorbée.
- 5- Désorption des produits en franchissant les mêmes étapes en sens inverse [58].

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

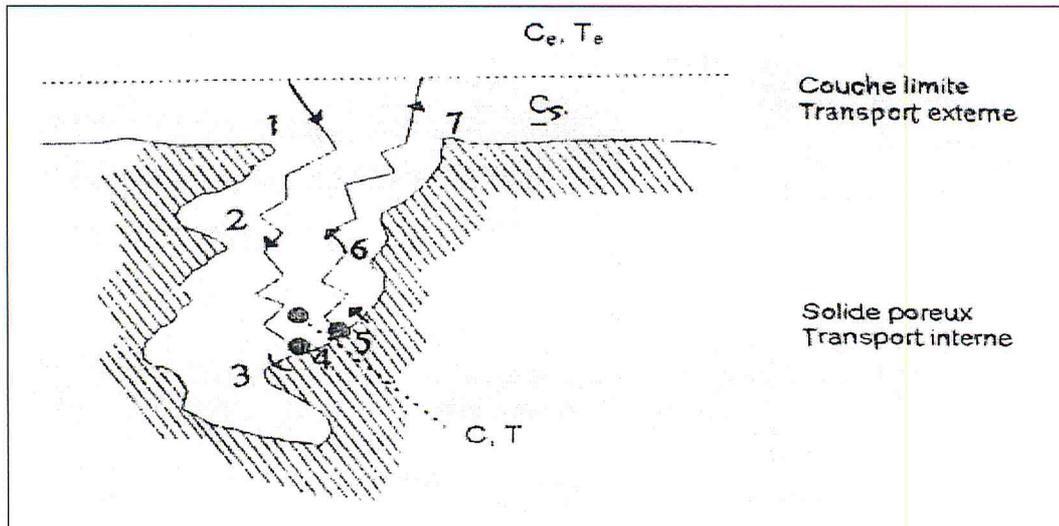


Figure II.5 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [59].

II.5- Généralités sur les argiles pontées :

Avant de développer le concept d'argiles pontées, il s'avère nécessaire de présenter quelques notions de base sur la structure des minéraux argileux [60].

C'est la transformation naturelle hydrothermale des cendres volcaniques riches en verres qui entraîne la formation des minéraux argileux. Ces roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elles contiennent plus de 85% de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillonite, dans le département de la Vienne (France).

Les argiles sont utilisées depuis la plus haute antiquité dans beaucoup d'industries (la céramique, le papier, l'industrie pétrolière). Elles sont généralement, un mélange de phases solides de compositions diverses et de niveaux argileux responsables de ses propriétés [61].

- La grande plasticité
- La capacité d'échange cationique (CEC)
- Le pouvoir gonflant dans l'eau [62].

Notre choix s'est porté sur cette argile, remarquable par ses propriétés: fixer diverses substances, sa disponibilité et son faible prix de revient et enfin son utilisation facile.

Les argiles pontées sont de nouvelles familles de solides microporeux à porosités contrôlés. Elles sont largement développées et étudiées dans la technologie moléculaire [63]. Le pontage des argiles réside dans l'intercalation, entre leurs feuillets, de polycations métalliques simples ou mixtes pour obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [64]. La présence de cette nouvelle structure poreuse et l'incorporation de nouveaux emplacements actifs, présentent plusieurs avantages [65].

II.5.1- Préparation des argiles pontées :

La préparation des argiles pontées avec des polycations métalliques, a été réalisée pour la première fois il y'a une trentaine d'années [66].

Le principe consiste en l'introduction des polycations hydroxymétalliques entre les feuillets de l'argile par échange cationique. Les espèces intercalées sont converties après le traitement thermique en faisceaux d'oxydes métalliques par déshydratation et deshydroxylation selon la figure I.6. Ces faisceaux d'oxydes, appelés piliers, maintiennent les feuillets séparés de manière permanente, empêchant son effondrement et donnent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse importante. L'efficacité du pontage dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on peut citer :

- La nature de l'espèce utilisée.
- La solution intercalant (temps et température d'hydrolyse, concentration, Vieillessement).
- Le lavage, le séchage, les conditions de calcination, et la suspension argileuse.

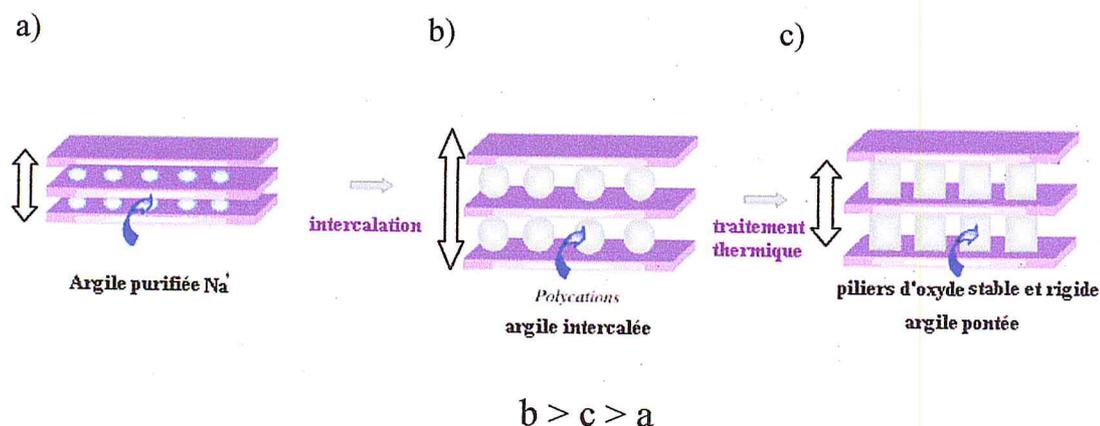


Figure II.6 : Schéma de principe de pontage d'une argile purifiée.

Le pontage de la montmorillonite avec les polycations de Fer est la plus employée, parce que la chimie de Fer est très bien connue et sa polymérisation mieux comprise que celle des autres cations [67].

En effet, l'intercalation de l'argile avec des polymères de fer a été étudiée par l'analyse DRX [68]. Elle a donné des espacements basaux de l'ordre de 18 Å à température ambiante [69].

Carriazo [70] a utilisé deux argiles de Colombie. L'effet du rapport (Fe-argile) a été étudié. Les argiles ont été séchées à 80°C et calcinées à 400°C. Cet auteur a obtenu des solides avec des espacements basaux de 10-15 Å et une surface spécifique de 149-160m²/g.

Dans un autre travail mené par Bakas et al [71] ont préparé une montmorillonite pontée au Fer/Al en utilisant une solution intercalant contenant des quantités égales de fer et d'aluminium Fe/Al = 1. La distance basale résultant 12,6 Å. Une valeur maximale de la surface spécifique de 127 m².g⁻¹ est atteinte.

La préparation des solides à piliers mixte a été largement étudiée. En effet, Lenard et al [72]. Ils ont réalisés la préparation des solides à piliers Fe-Al par l'hydrolyse des deux cations. Divers rapports de Fe-Al, sont considérés, ils ont montré des espacements basaux entre 17.5-19 Å et des surfaces spécifiques de 176-240 m².g⁻¹.

Une montmorillonite pontée au Fe- Al à différents rapports Al/Fe de 0,1 à 2 étudiée et caractérisée, par Zhao et coll [73] présente les distances basales 15,5 à 19,8 Å et des surfaces spécifiques de 170-237m².g⁻¹.

II.6- Caractérisation des catalyseurs :

L'intérêt principal des caractérisations physiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés. Toutefois, l'établissement de corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les performances d'un catalyseur demandent l'utilisation de techniques de caractérisation in situ permettant de se rapprocher des conditions de la réaction. Comme techniques de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs, on cite :

- la diffraction des rayons X (DRX) : cette technique permet la détermination de la distance basale.

- L'analyse par spectroscopie Infra Rouge à transformé de Fourier (IR-TF) : cette technique nous permet d'obtenir des renseignements (structure, pontage ...) concernant les argiles utilisées.

II.7- Les différentes réactions d'oxydation sur argiles pontées :

La montmorillonite imprégnée par des ions Fe³⁺, a été utilisés comme catalyseur hétérogène pour l'oxydation d'une série d'alcool par H₂O₂, à température proche de l'ambiante. Des rendements de (9 à 47%) ont été obtenus lors de l'oxydation du cyclopentanol dans divers solvants (MeOH, MeCN) [74].

La montmorillonite algérienne modifiée, a été utilisée dans la réaction d'oxydation de l'hexanol-1 en présence du système montmorillonite-chrome ou chrome-aluminium/ TBHP, la sélectivité en hexanal atteint 50%. Le même alcool donne une conversion de 95% en présence des catalyseurs pontés mixte aluminium-chrome [75]. Avec une sélectivité de 75% en aldéhyde, la présence de précurseurs intercalés (non calciné) mène à des conversions de l'ordre de 80% de l'alcool avec

une sélectivité moins importante de 40%. Cette baisse de sélectivité peut s'expliquer par l'acidité plus élevée pour les échantillons non calcinés.

La réaction d'oxydation de l'octanol-2 en présence du système "Mont-Fe/oxygène moléculaire", a permis d'obtenir l'octanone-2 avec une sélectivité de 100% et de très faible taux de conversion de 7% [76].

La réaction d'oxydation du phényl-1-propanol-1 en propiophenone par Mont-Fe des rapports 10 et 20 avec des conversions respectivement de 98%, 97% et par Mont-Fe-Al des rapports 0,2 et 2,0 avec des conversions respectivement de 92%, 95%. Ces résultats montrent que la conversion de phényl-1propanol-1 est réussite avec une bonne performance, le taux de conversion avoisine la valeur de 95% avec une sélectivité de 100% en cétone correspondante. Le phényl-1propanol-1 en propiophenone. Il est à noter, que l'environnement du fer n'a pas d'effet remarquable sur la réaction d'oxydation du phényl-1 propanol-1 [77].

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1- Introduction :

Dans cette partie, nous avons distillé le limonène qui est le produit majoritaire de l'huile essentielle d'écorces d'orange afin de le purifier, puis nous l'avons utilisé comme un réactif dans la réaction d'oxydation catalytique afin de tester les deux catalyseurs : Mont- Fer et Mont-Fer-Al.

L'objectif de cette réaction est de voir l'efficacité des ces catalyseurs pour l'obtention des divers produits d'oxydations à grande valeur ajoutée.

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

Nous avons obtenu notre l'huile brute de l'unité de Zidane production des huiles essentielles, des concentrés de jus et des engrais biologiques situé à Bouderbala willaya de Bouira.

Afin de purifier notre l'huile d'orange et augmenter sa concentration en limonène nous avons procédé à la déterpénation par distillation fractionné à la température de 173°C pour récupérer du limonène pure, selon le dispositif représenté sur la figure III.1.

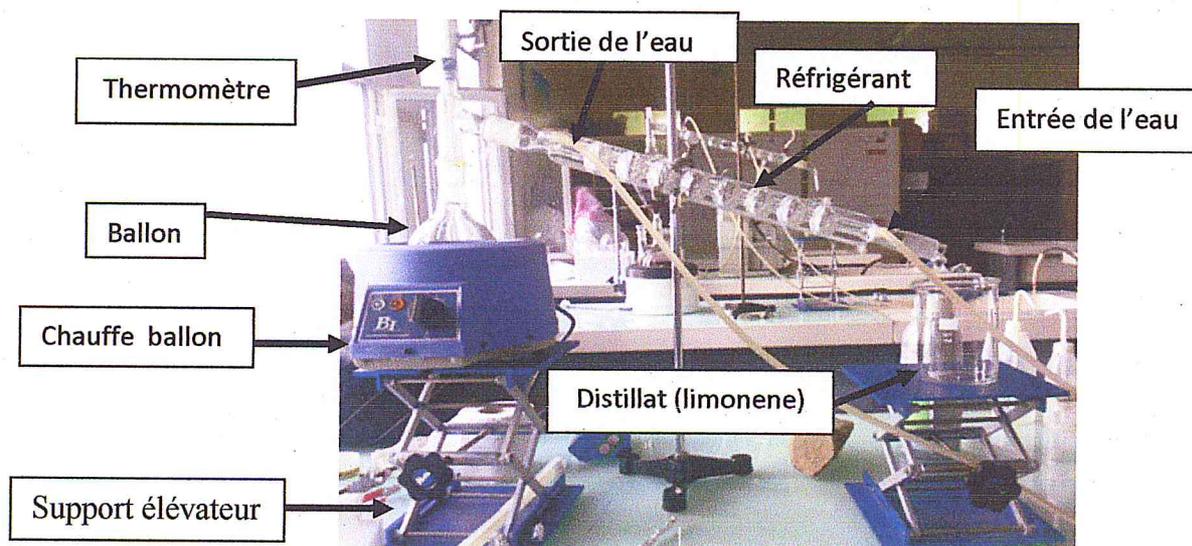


Figure III.1 : Montage de déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'écorces d'orange.

Nous avons introduit 250 ml de l'huile essentielle d'écorces d'orange dans un ballon maintenu en dessus d'un chauffe ballon, et nous l'avons chauffé jusqu'à atteindre la température 173 °C qui correspond à la température d'ébullition du limonène afin de récupérer le limonène pur. Puis nous avons récupéré notre distillat dans un bécher.



a) Avant déterpénation.



b) Après déterpénation.

Figure III.2 : l'huile essentielle d'orange.

Les produits initiales et finales sont analysés par CPG pour déterminer en concentration la composition de notre l'huile essentielle d'orange.

III.4.3- Réaction d'oxydation catalytique du limonène par l'argile pontée :

III.4.3.1- Conduite de la réaction :

Quand la température a atteint 60 °C et à l'aide du thermocouple qui l'a maintenue constante durant la réaction. Nous avons introduit 50mg de catalyseur dans le réacteur à un volume de limonène égale à 2,3 ml, fixé au moyen d'un bain d'huile, sous agitation magnétique continue et subit un barbotage sous un flux d'azote qui assure l'élimination totale de l'air atmosphérique.

Nous avons ajouté au mélange précédent le 10 ml d' H₂O₂, un volume de 12,7ml de solvant éthanol. Puis, le mélange réactionnel est gardé à température fixé sous une faible agitation pendant le temps de la réaction (04h). L'oxydation

catalytique du limonène par l'argile pontée au Fer et au Fer\ Al, est réalisée avec le dispositif montré sur la figure III.3.

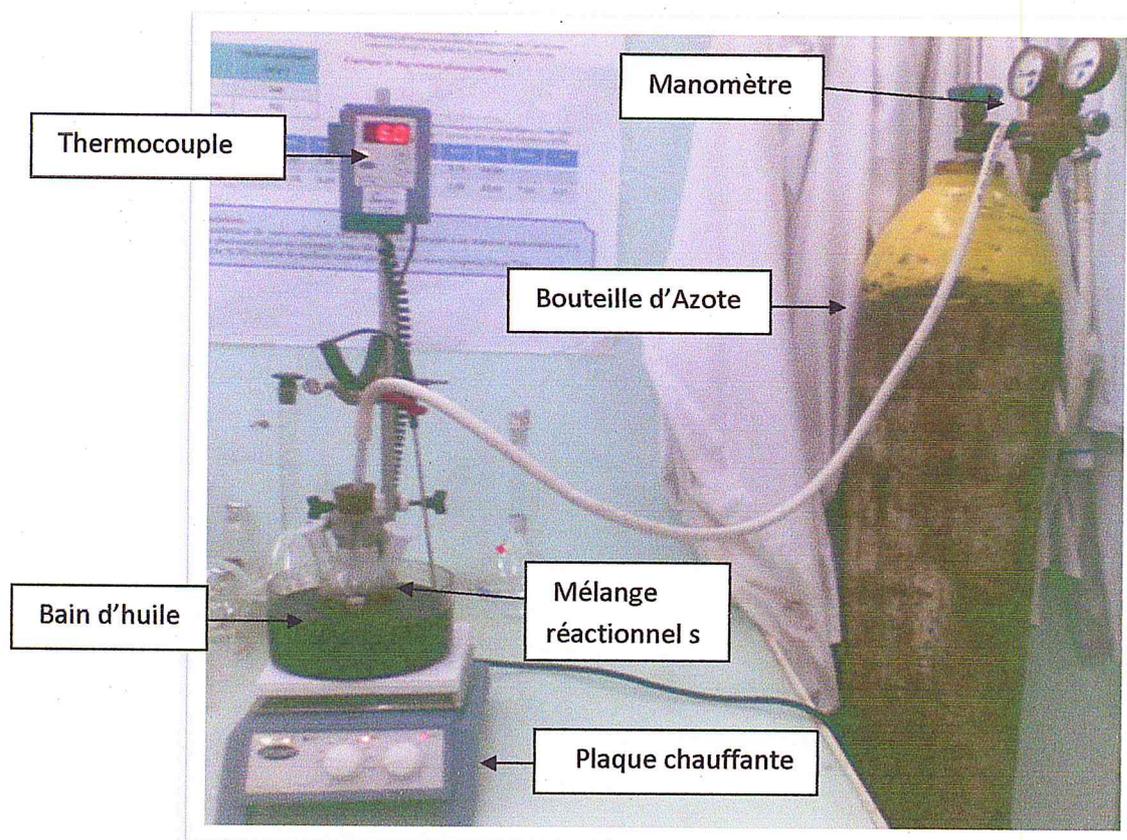


Figure III.3: Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène.

- A fin de la réaction, nous avons réalisé une filtration à l'aide d'une pompe à vide pour récupérer le filtrat. les produits compris dans ce filtrat sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

III.4.3.2- Analyse des échantillons par Chromatographie en Phase Gazeuse :

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 filtrat.

III.4.3.3 Appareillages et conditions opératoires :

L'analyse chromatographique a été effectuée au laboratoire de méthode d'analyse physique, au niveau du département de chimie industrielle. L'appareil utilisé est un chromatographe de marque SCHIMADZU.GC.17A.

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

- La Colonne est de type Apolaire SE30.
- Gaz vecteur : Azote (N_2).
- Température de la colonne 70 à 200 °C /min, isotherme a 200 °C /min pendant 2 min avec une vitesse de 5°C/min.
- le débit de la phase mobile est de 18 ml/min avec une pression de 80 KPa.
- Température de l'injecteur 260°C.
- Température du détecteur 280°C.
- Le temps d'analyse est de 28 min.
- Atténuation égale à 2 avec une sensibilité de 1400. La figure 6 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.

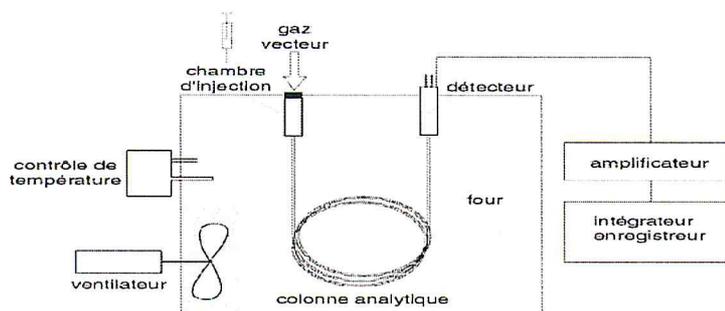


Figure III.4 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG).

III.5- Préparations et caractérisations des catalyseurs :

III.5.1- Préparation des catalyseurs :

La préparation des catalyseurs Mont-fer et le Mont-Fe-Al, demande le protocole suivant :

- Purification de la bentonite.
- Préparation des solutions intercalantes.
- Pontage de l'argile par le fer et le fer- aluminium.

Cette partie a pour but de modifier la structure de la montmorillonite, en intercalant des polycations hydroxymétalyques, pour espacer le plus possible les feuillets de l'argile et augmenter leur distance basale d_{001} . (Voir annexe I)

III.5.2- Caractérisation des catalyseurs :

L'intérêt principal des caractérisations physiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés. Comme techniques de caractérisations physico-chimiques, on cite : la diffraction des rayons X (DRX), mesure de surface spécifique par la méthode (BET), analyse par spectroscopie Infra Rouge à transformé de Fourier (IR-TF).

III. 5. 2. 1- Techniques de caractérisations des catalyseurs :

III. 5 .2. 1. 1- Analyse par (IR-TF) :

Cette technique nous permet d'obtenir des renseignements (structure, pontage ...) concernant les argiles utilisées.

- **Principe :**

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.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil (FTIR 8900, Shimadzu, logiciel IPER-IR). Les échantillons ont été conditionnés sous la forme solide dans une pastille de KBr préparée dans une proportion (1/200 (m/m)).

III. 5. 2. 1. 2- Mesure de surface spécifique par la méthode B.E.T :

- **Principe :**

Le modèle B.E.T permet la détermination des aires spécifiques des catalyseurs solides par adsorption d'azote à **-196°C**. Les molécules adsorbées sont continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. A l'équilibre, sous une pression donnée, lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, la surface du solide est partiellement ou complètement recouverte de molécules adsorbées.

III. 5. 2. 1. 3- Analyse par diffraction des rayons X :

- **Principe :**

La méthode consiste en la diffraction, par un cristal, d'un faisceau de rayons **X** de longueur d'onde λ et d'angle d'incidence θ , dans le but de déterminer la distance d_{hkl} entre les plans réticulaires selon l'expression de la loi fondamentale de la radiocristallographie (ou loi de Bragg):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Où d : distance réticulaire.

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

θ : l'angle de diffraction exprimé en degré.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1- Déterpénation par distillation de l'huile essentielle d'orange :

Les résultats de l'analyse CG-MS de la composition de notre l'huile essentielle d'orange avant déterpénation sont représentés dans le tableau IV.1.

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

(Fiche technique donné par le fournisseur)

Constituants principaux	Concentration 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.1 montre que l'huile essentielle d'orange contient 16 composés mais le pic majoritaire est celui du limonène avec un pourcentage de 90,4 %.

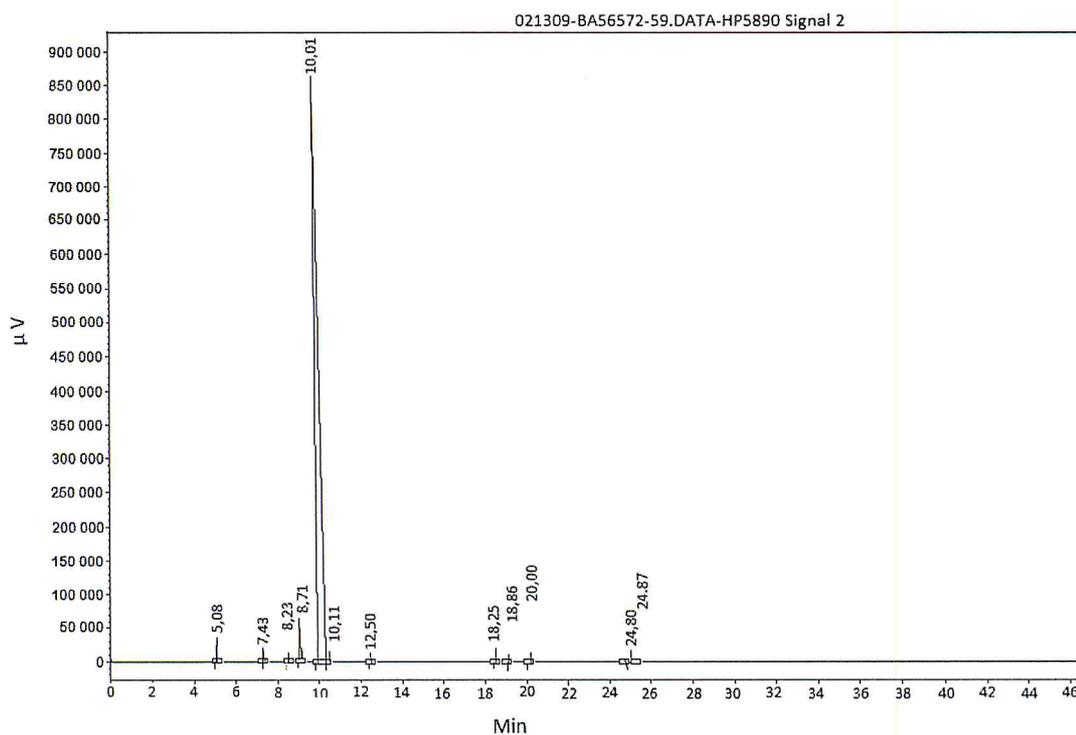


Figure IV.1 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'orange (CPG) avant déterpénération.

Les résultats de l'analyse CPG de notre l'huile essentielle d'orange après déterpénération sont regroupés dans le tableau IV.1. Ces résultats montrent que la concentration en limonène passe de 90,4 % dans l'huile essentielle pure à 96,93 % dans le distillat. Le procédé de déterpénération, nous a permis d'obtenir une l'huile essentielle qui contient que du d-limonène. Le Chromatogramme (CPG) représentés sur la figure IV.1 montre que de manière générale le limonène est le composé majoritaire dans l'huile essentielle de l'écorces d'orange.

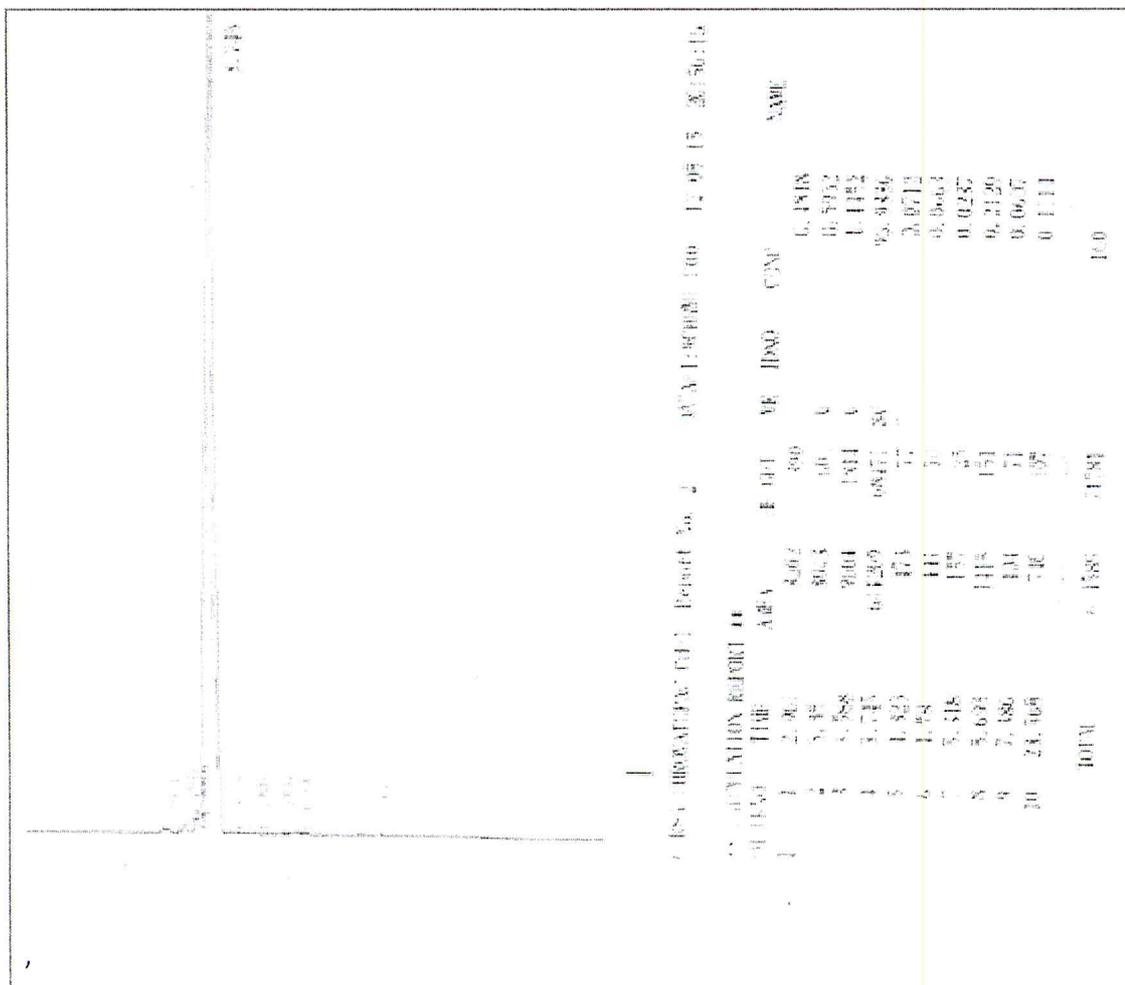


Figure IV.2 : CPG du limonène après la distillation.

IV.2- Résultats de caractérisation des catalyseurs : (voir annexe II)

IV.3- Oxydation catalytique :

Afin de tester nos deux catalyseurs Mont-Fe et Mont-Fe-Al, Nous avons effectué des analyses CPG (voir les annexes N° : III, IV) des échantillons, qui sont prélevés périodiquement. Cela nous a permis lequel des deux catalyseurs présent le meilleur taux de conversion du limonène.

Pour déterminer le taux de conversion du limonène, nous avons tracé la courbe d'étalonnage de la concentration en limonène en fonction de l'air des pics $C = f(S)$, selon la figure IV.9.

Tableau IV.2 : Etalonnage de limonène.

[C] mol/l	0.000905	0.00181	0.00362	0.0905	0.0181	0.0362	0.0905	0.181
S	1506	1756	1804	3552	7345	12539	30411	64478

Avec :

C : concentration du limonène.

S : l'air des pics.

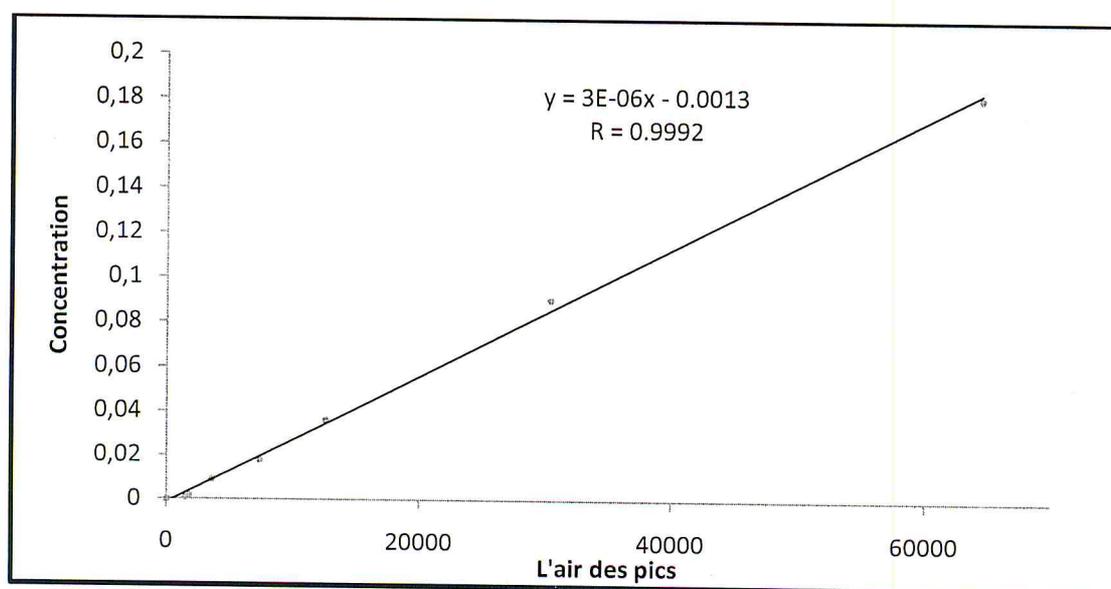


Figure IV. 3: Courbe d'étalonnage du limonène.

Ces résultats de la courbe d'étalonnage montrent une bonne linéarité avec un très bon coefficient de corrélation.

IV.3.1- Taux de conversion du limonène :

Le taux de conversion d'une réaction est le pourcentage du réactif ayant réagi (C_i) par rapport à sa quantité initiale (C_{i0}). Le taux de conversion renseigne uniquement sur le pourcentage de réactif qui a disparu, mais pas sur la quantité de produit formé car cela dépend uniquement de la sélectivité.

A partir des aires des pics du limonène de la courbe d'étalonnage, nous avons calculé :

- La concentration du limonène restant après réaction C_i .
- Puis la concentration du limonène qui est transformé ($C_{i0} - C_i$).
- Et enfin le taux de conversion x_i

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

$$x_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \times 100$$

IV.3.2- Comparaison des taux de conversions du limonène en fonction des catalyseurs utilisé :

Les résultats d'analyse CPG des échantillons prélevés lors des tests catalytiques (voire annexe : III, IV), nous ont permis d'étudier la conversion du limonène en fonction du type et de la composition du catalyseur utilisé. Les profils de conversion du limonène sont différents pour les deux tests catalytiques qui ont été réalisés avec les mêmes conditions opératoires et les mêmes proportions des composés initiaux mais avec des catalyseurs différents.

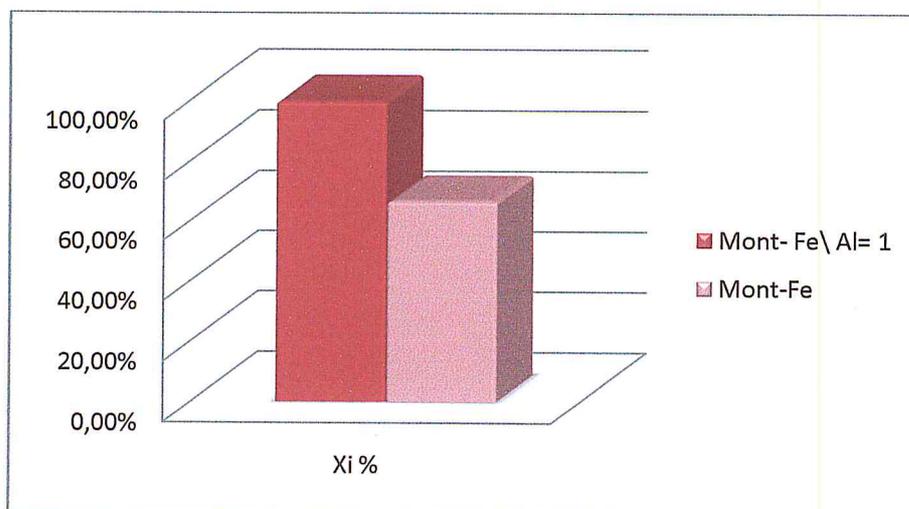


Figure IV. 4: Histogramme des Taux de conversion du limonène en fonction du catalyseur utilisé.

D'après les résultats de la figure IV.10, nous constatons que :

Le catalyseur ponté mixte Mont-Fe-Al est plus performant que celui de Mont-Fe. La conversion est de 66% en présence de Mont-Fe, lorsqu'on change ce catalyseur par le catalyseur mixte la conversion passe à 99%. Ceci confirme que le Fer oxyde efficacement le limonène et la présence d'aluminium améliore sensiblement la conversion, qui le rend plus accessible et lui permet d'augmenter efficacement son activité. La surface spécifique d'un catalyseur est un facteur très important dans ce type de réaction. Pour nos deux catalyseurs Mont-Fe et Mont-Fe-Al, nous remarquons que la surface spécifique est respectivement $(146-147,3) \text{ m}^2/\text{g}$. Ce qui nous conduit à dire que les ions de Fer dans le catalyseur ponté mixte sont bien distribués par rapport à celui ponté avec le fer simple est cela probablement due à la présence de l'aluminium.

Le limonène est oxydé au niveau des sites actifs de Fer en présence de l'oxydant : l'eau oxygénée H_2O_2 , les produits résultant de l'oxydation sont désorbés et transportés par le solvant ou bien ré-oxydé à leur tour pour donner d'autres produits

d'oxydations. Cela se traduit par la diminution des sélectivités de ces produits d'oxydation puisque certaines de ces quantités ont été transformées en autres produits.

IV.3.2.1- Taux de conversion du limonène en fonction du temps avec le catalyseur Mont Fe- Al :

Le taux de conversion du limonène augmente en fonction du temps comme le montre la figure IV.11. Les chromatographes de CPG des produits de la réaction sont représentés dans les annexes N° V, VI, VII, VIII, IX, X.

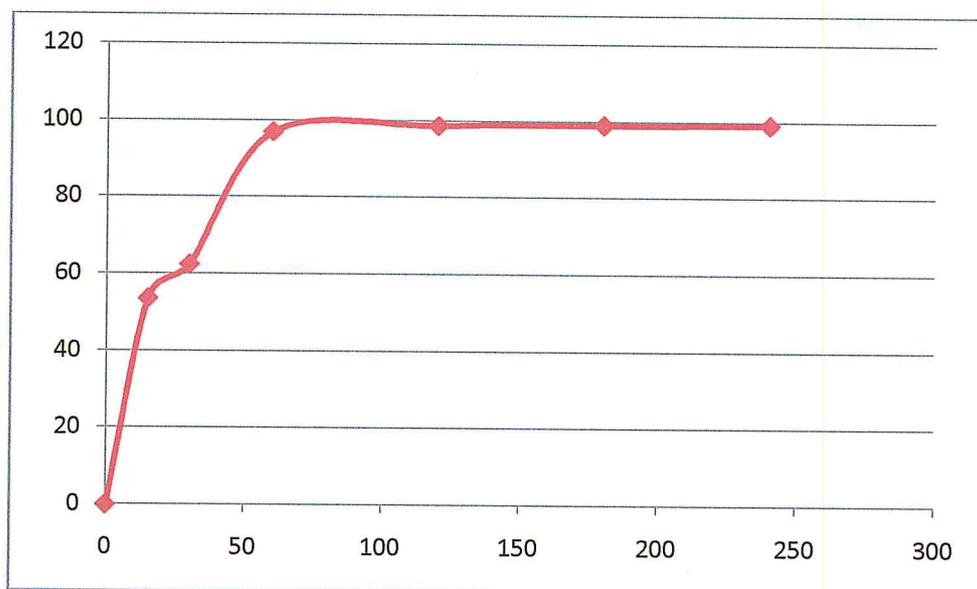


Figure IV.5 : Taux de conversion du limonène en fonction du temps.

Nous constatons qu'au bout de 60 minutes, le taux de conversion a atteint 96,96% et au-delà de 60 min, nous remarquons que le taux de conversion a évolué jusqu'à la fin de réaction pour atteindre une conversion finale de 99,17 % au bout de 180 minutes et au-delà de 180 minutes, nous enregistrons un palier.

IV.3.2.2- Effet de la masse du catalyseur sur le taux de conversion du limonène :

Afin de vérifier l'influence de la masse du catalyseur/ substrat, sur la réaction d'oxydation. Nous avons opéré avec différentes masses du catalyseur Mont-

Fe/Al (0,01g, 0,05g, 0,08g). Les autres paramètres opératoires étant fixés, puis nous avons effectué des analyses CPG pour les 3 échantillons (voir les annexes N° : XI, XII, XIII), Les résultats de l'analyse chromatographique sont regroupés dans le tableau IV.3. Nous avons indiqué les taux de conversion de la réaction d'oxydation du limonène pour les différentes masses.

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

La masse de catalyseur Mont-Fe/Al (g)	Conversion%
0,01	94,75
0,05	99,17
0,08	98,12

La masse de catalyseur est étudié pour voir son influence sur la conversion. Pour cela, l'échantillon Fe-Al-1 a été testé.

D'après les résultats du tableau IV.3, nous constatons que la conversion dans cette gamme des masses est presque constante et reste toujours supérieur à 95%. Mais le meilleur taux de conversion est celui de 0,05g avec une de conversion 99,17%. Ceci confirme, que le fer oxyde efficacement le limonène à cette valeur de masse de catalyseur.

A la fin on peut dire que La présence d'une masse de catalyseur égale à 0,05g est largement suffisante pour l'oxydation totale du limonène.

IV.3.2.3- Effet de la température sur le taux de conversion du limonène :

Afin de vérifier l'influence de la température, sur la réaction d'oxydation de limonène par Mont-Fe-Al. Nous avons opéré avec différentes températures (45°C, 60°C et 80°C). Les autres paramètres opératoires étant identiques au précédent, puis nous avons effectué des analyses CPG pour les 3 échantillons (voir les annexes N° : XIV, IV, XV). Les résultats de l'analyse chromatographique sont regroupés dans le tableau IV.6. Nous avons indiqué les taux de conversion de la réaction d'oxydation du limonène pour différents températures.

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

Température °C	Conversion%
45	80,66
60	99,17
80	66,40

D'après les résultats du tableau IV.4, nous remarquons que la conversion dans cette série de température est presque constante et reste toujours supérieur à 80%. Mais le meilleur taux de conversion est celui de 60°C avec une conversion en limonène de 99,17%.

IV.4- Produits de la réaction d'oxydation catalytique du limonène par Mont-Fe et Mont-Fe-Al :

Pour la détermination des produits finals de notre réaction d'oxydation catalytique par les deux catalyseurs Mont-Fe et Mont-Fe-Al. Nous avons fait une comparaison des temps de rétention de résultats d'analyse par CPG de notre réaction avec les résultats de CG-SM des travaux qui sont déjà fait sur l'oxydation du limonène où nous avons travaillé avec les mêmes conditions [4]. Les résultats sont regroupés sur le tableau IV.5.

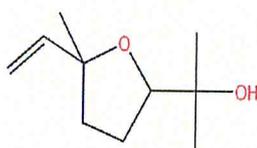
Tableau IV.5 : Produits final d'oxydation obtenu par Mont-Fe et Mont-Fe-Al en fonction des temps de rétention.

Catalyseur	Tr (min)	Tr (min) [4]	Produits
Mont-Fe	3,98	4,11	Cis-oxyde de linalol
	6,92	6,86	Epoxyllinalol
	11,59	11,88	Limonène époxyde
Mont-Fe-Al	3,98	4,00	Cis-oxyde de linalol
	4,44	5,02	Alpha- Terpinoléne
	6,92	6,89	Epoxyllinalol

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, Epoxylylinalol, limonène époxyde, 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.

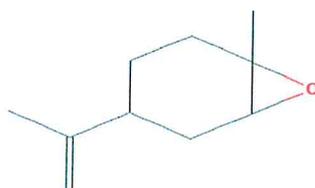
Nous notons que :

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.



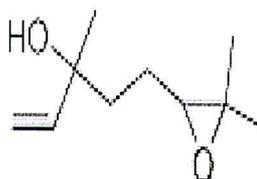
Cis-oxyde de linalol.

L'Époxyde c'est un groupement chimique qui donne son nom à des molécules R-O-R' de formule brute $C_{10}H_{16}O$, limonène époxyde est une matière première clé dans la synthèse de produits pharmaceutiques, les parfums et les additifs alimentaires. Les époxydes de limonène peuvent être employés en tant que réactifs diluants dans des applications du remède cationiques et UV.



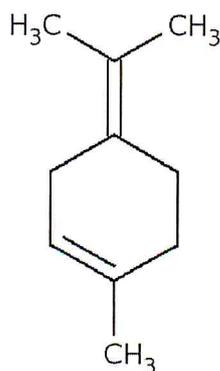
Limonène époxyde

L'Epoxy est un groupement chimique qui donne son nom à des molécules R-O-R', l'Epoxy linalol de formule brute $C_{10}H_{18}O_2$ et de masse molaire 170,25 g/mol, il est utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande ...



Epoxy linalol

L'Alpha- Terpinolène est un hydrocarbure monoterpénique cyclique de source végétale (Huile essentielle d'orange) en même temps c'est un liquide clair incolore et légèrement jaune, il est utilisé comme un antioxydant et comme insecticide (insectes du bois de pin maritime). Il est utilisé aussi dans la synthèse des arômes alimentaires, parfumerie, et comme un dégraissant.



Alpha-Terpinolène

Conclusion générale

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 au limonène du domaine médical à la fabrication de plastiques.

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

L'importante conversion du limonène obtenu à la fin de la réaction est due aux bonnes propriétés physico-chimiques du catalyseur utilisé, qui explique la transformation presque totale du limonène pour le catalyseur Mont-Fe-Al. Le Fer est connu par ces propriétés redox élevées, le support et l'environnement du Fer dans le catalyseur utilisé ainsi que la bonne distribution des sites actifs (du Fer) sur la surface interne et externe des ports qui facilite le contact entre les molécules de limonène et du Fer (oxydes de Fer en état d'oxydation final), sont des paramètres très importants qui peuvent orienter ces propriétés et par conséquent influer sur le rendement du catalyseur.

Notre étude catalytique, nous amène à conclure que l'oxydation du limonène par l'argile pontée au Fer et au Fer-Al, a réussi avec des conversions de 66,29% et 99,17%. Cela a permis de synthétiser le cis-oxyde de linalol, l'Alpha-Terpinoène et l'Époxylylinalol en présence de Mont-Fe-Al, Ainsi que le limonène époxyde en présence de Mont-Fe. Ces composés organiques sont des dérivés oxygénés qui représentent une gamme très importante de matières premières clés pour de très vastes applications industrielles tels que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, les parfums et les produits cosmétiques.

Annexes

Annexe I : Préparation des catalyseurs

Purification de la bentonite

- Dispersion de 500g de bentonite naturelles dans un récipient contenant six litres d'eau distillé, suivi d'une agitation pendant huit heures.
- Traitement successifs de la bentonite dispersée à l'aide d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1M) à fin d'assuré le remplacement complet des cations échangeable, cette opération et répété 5 fois.
- Elimination de l'excès d'ions de chlorure par lavage de suspension argileuse avec de l'eau distillé, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.
- Mettre la suspension argileuse dans des éprouvettes. On procède à la récupération de la fraction de particules ayant le diamètre $< 2 \mu\text{m}$.
- Récupération de la suspension argileuse par centrifugation.

Préparation de l'argile à pontée au fer (Mont-Fe) :

Le principe de pontage est basé sur une procédure qui fait appel à un échange cationique entre la montmorillonite sodique et la solution polymérique. 2g de montmorillonite sodique de concentration généralement égale à 0,5 % est dispersé dans de l'eau distillé, et laissée sous agitation, pendant 24h, a fin de bien homogénéisé. Cette dernière est dosée avec la solution polymérique goutte à goutte avec une agitation rapide et permanente. A la fin de la titration, le mélange ainsi obtenu est laissé pendant 4h à fin d'assurer un bon échange cationique. Ensuite le mélange est séparé par filtration sous vide. Puis soumise à plusieurs lavages pour enlever l'excès des sels. La phase solide récupérée est séchée dans une étuve à 50°C pendant trois jours. Le traitement thermique se déroule à 200°C avec une montée de 5°C /min, un flux d'air de 5l/min, suivi d'un plateau de 2h à cette température.

Préparation de l'argile pontée au fer –aluminium (Mont-Fe-Al=1)

1,5g d'argile dispersée dans l'eau distillée par agitation mécanique. La suspension argileuse est dosée ensuite avec la solution polymérique goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation (usuellement 1-2heurs).Le mélange est laissé au repos en contact avec la solution pendant 4h.le produit précipité est à ce moment la séparé de la solution par filtration sous vide, lavé à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit débarrassé des chlorures, puis séché à l'air a 60C°, puis traité la montmorillonite intercalée à 300C° avec une montée de température faible d'environ 5C°/min, sous un flux d'oxygène 5 l/h.

Traitement thermique

Le traitement thermique consiste à calciné la montmorillonite intercalée aux polycations jusqu'a une température 300C°avec une montée de température faible, sous un flux d'oxygène 5l/h. Cette calcination permet d'éliminer l'eau constitue l'argile, et les groupements OH restants et d'éliminer certains puretés (carbonates) [77].

Annexe II : Caractérisation des catalyseurs

Caractérisation de l'argile brut et l'argile purifiée par FTIR [74]

Cette technique nous renseigne sur les différentes transformations s'effectuant dans la structure de l'argile, durant le processus de pontage. Les formules structurales de l'argile font apparaître des liaisons de type Si-O, Si-OM, M-OH (M soit Al, Mg ou Fe). La caractérisation d'argile (brute, purifiée, pontée au fer, pontée au aluminium) par FTIR a montré que :

- la présence d'une large bande, située à entre 900-1200 et centrée à 1037 cm^{-1} est attribuée au Si-O structurale de la montmorillonite cette bande passe à 1042 après la purification de la bentonite brute.
- Un pic caractéristique situé à 788 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison Si-O du quartz ce pic est disparu dans le spectre de la montmorillonite pure.

- La bande Si-O de 1042 cm^{-1} est déplacée après le pontage par le fer seul ou mixte avec Al vers 1048 et 1054 cm^{-1} respectivement. Ce déplacement est dû aux forces exercées par les piliers insérés entre les feuillets sur la couche tétraédrique.

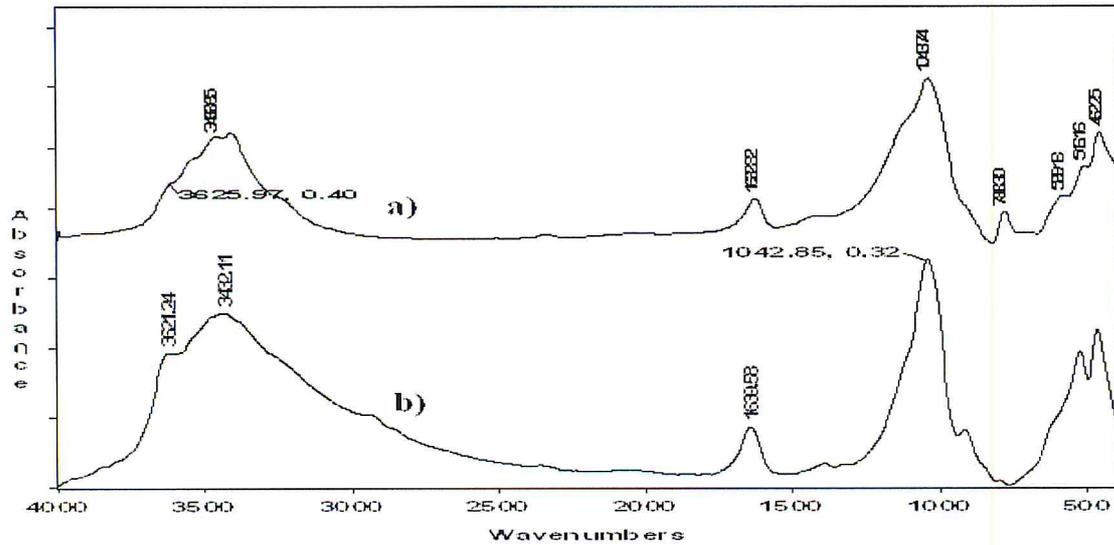


Figure 1 : Spectre IR-TF de l'argile a)Brute b) Purifiée

Tableau 1 : Principales bande de vibration de l'argile brute.

Liaison	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
(OH) groupement d'eau	3617
	3446
	1640
(Si-O)	1034
(SiO ₂) quartz	788
(SiO-Mg)	462
(SiO-Fe)	419

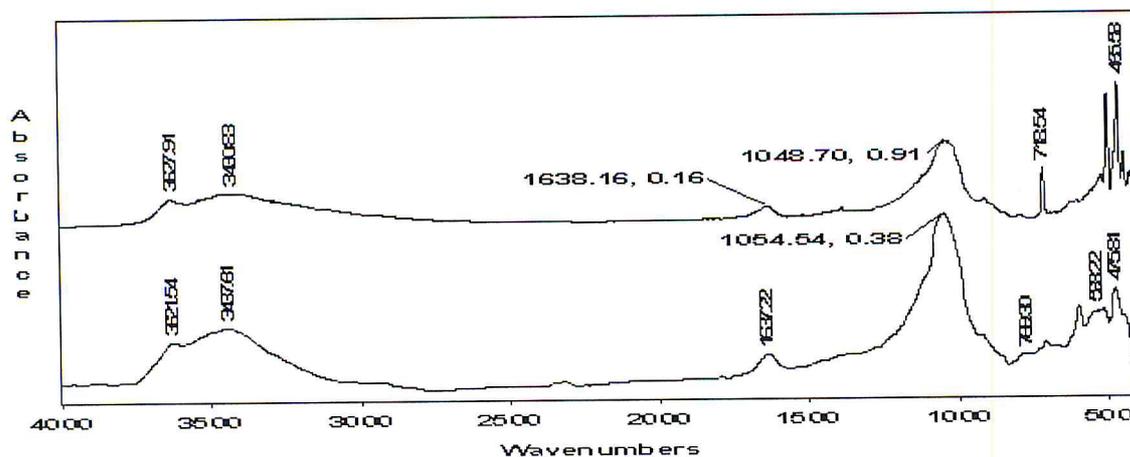


Figure 2 : Spectre IR-TF de Mont-Fe et Mont-Fe-Al

Caractérisation par B.E.T [77]

Les surfaces spécifiques de l'argile pontée par des polycations simples Fe ou mixtes Fe/ Al, sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77°K. Les résultats de DRX a montré que la surface spécifique de l'argile pontée au fer et au fer-Aluminium est variée entre (146-147,3 m²/g). Ces valeurs sont en accord avec les résultats des analyses par diffraction des rayons X.

En effet, Le pontage de l'argile par les espèces polymériques, augmente sensiblement l'espace interfoliaire, entraînant une meilleure accessibilité de l'azote dans cet espace et donc une augmentation de la surface spécifique (trois fois plus de celle de la Mont-Na).

Tableau 2 : Les valeurs de S_{BET} pour (Mont-Na, Mont-Fe, Mont-Fe-Al=1).

Information	S _{BET} (m ² /g)
Echantillon	
Mont-Na	51,2
Mont-Fe	146
Mont- Fe- Al=1	147,3

Caractérisation par diffraction des rayons x

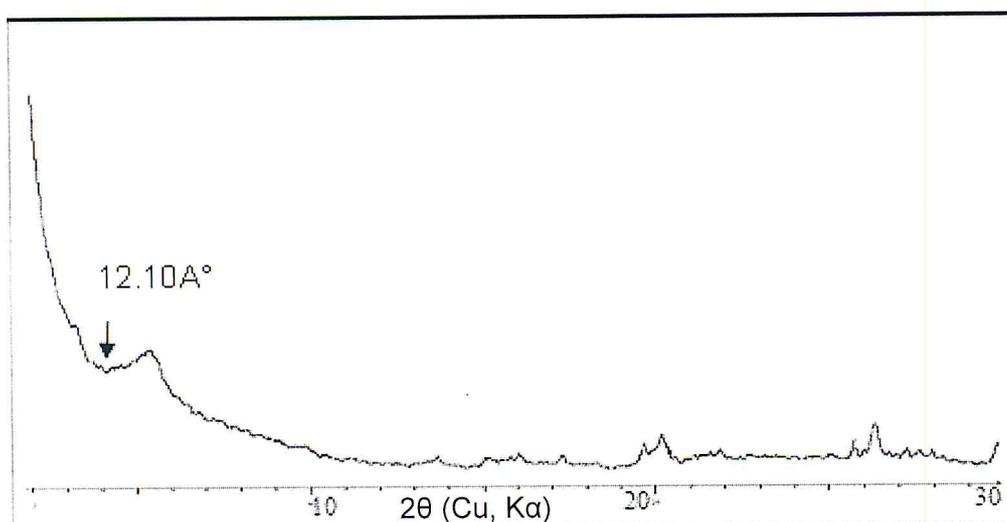
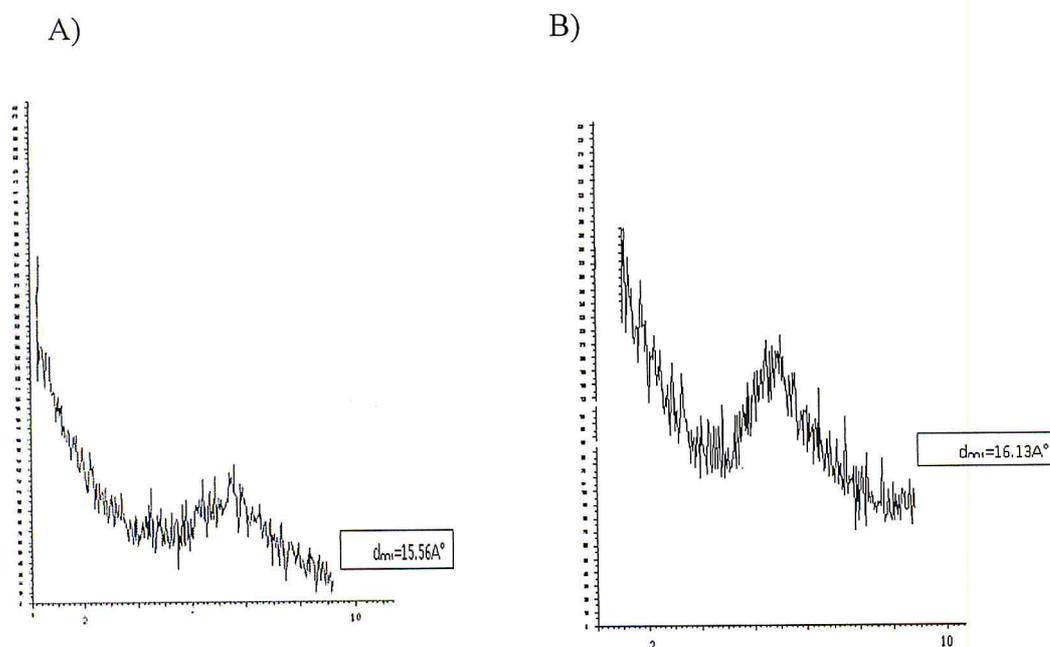


Figure 3 : Spectre DRX d'argile purifiée.



A) Argile ponté au Fer.

B) Argile ponté au Fer-Al=1.

Les résultats d'analyses par DRX montrent que l'intercalation de l'argile par le fer simple ou mixte avec l'aluminium, conduit à l'élévation de la distance basale de l'argile de 12 à 16 \AA environ. Ceci confirme le phénomène d'intercalation. La distance basale du catalyseur préparé à l'aide d'une solution pontante simple et ponté avec le de rapport (Fe/Al = 1 mmole/mmole) est de 15,68 et 16,13 \AA respectivement [78].

Annexe III :

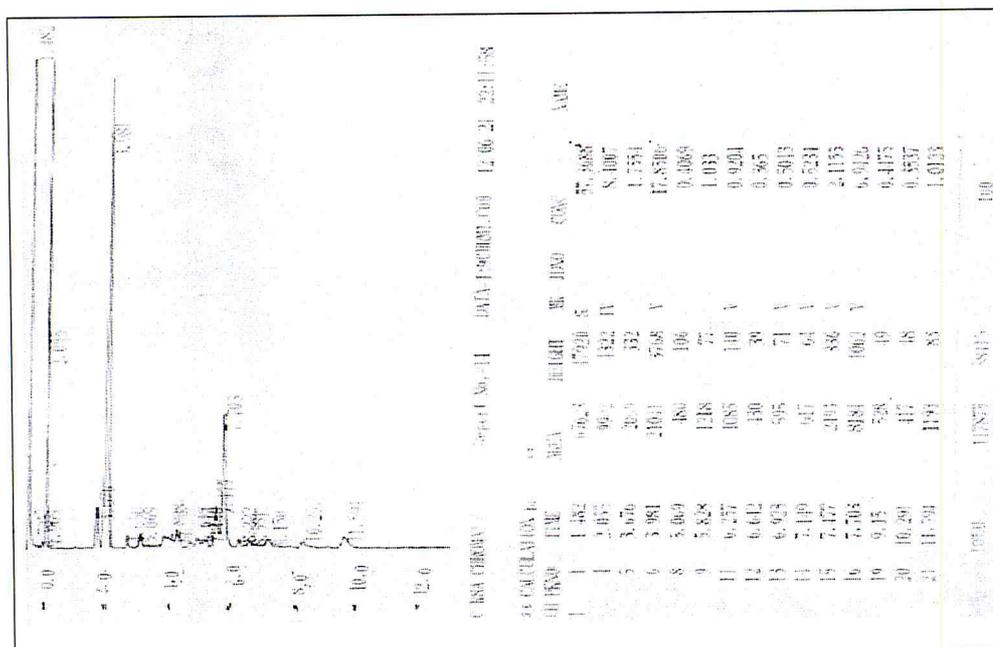
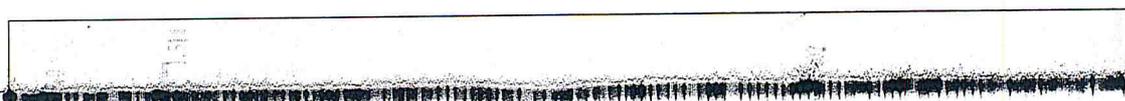


Figure 4: CPG du mélange réactionnel d'oxydation du limonène par Mont-Fe

Annexe N° IV:



Annexe N° V:

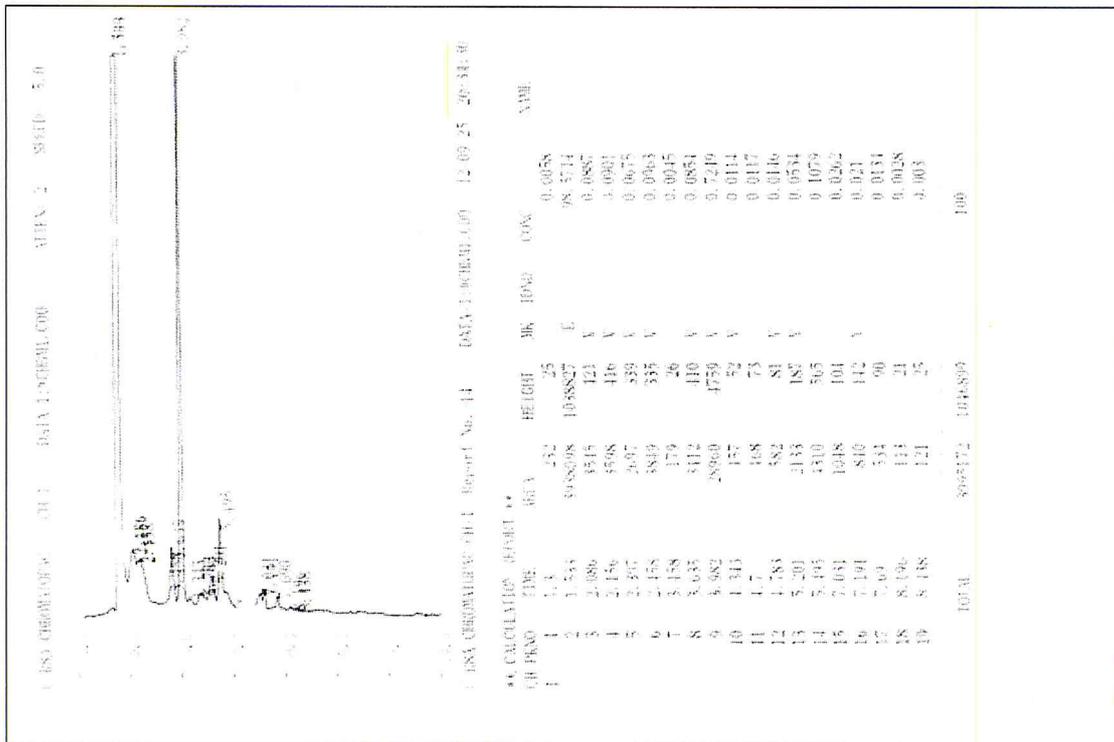


Figure 6: CPG du mélange réaction el d'oxydation du limonène par Mont-Fe prie à t= 15 min.

Annexe N° VI:

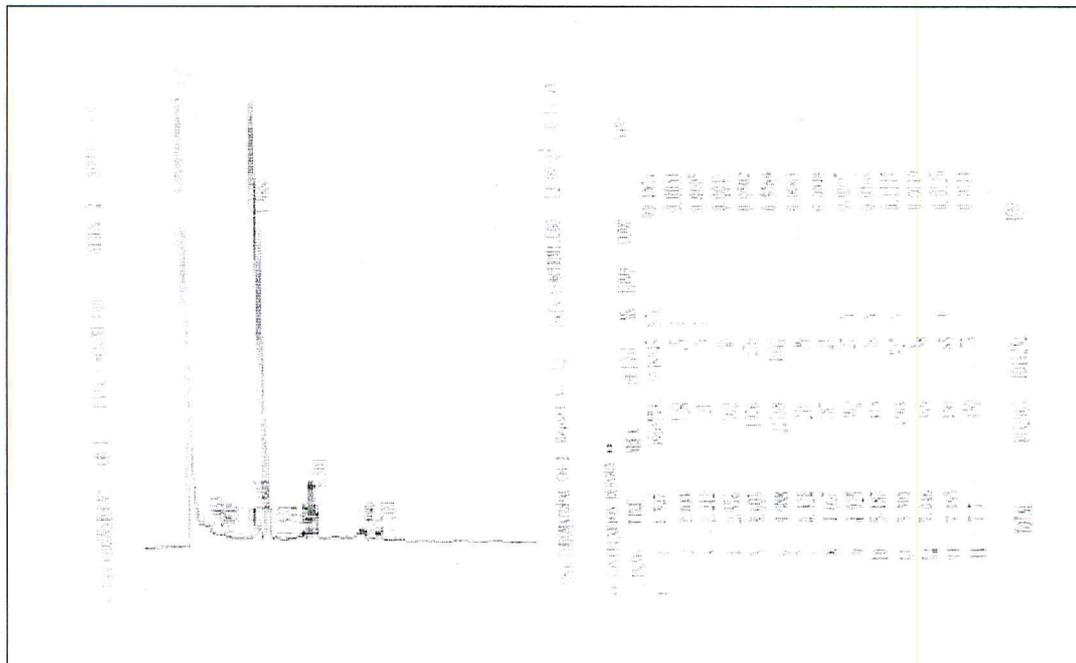


Figure 7: CPG du mélange réaction el d'oxydation du limonène par Mont-Fe prie à t= 30 min.

Annexe N° VII:

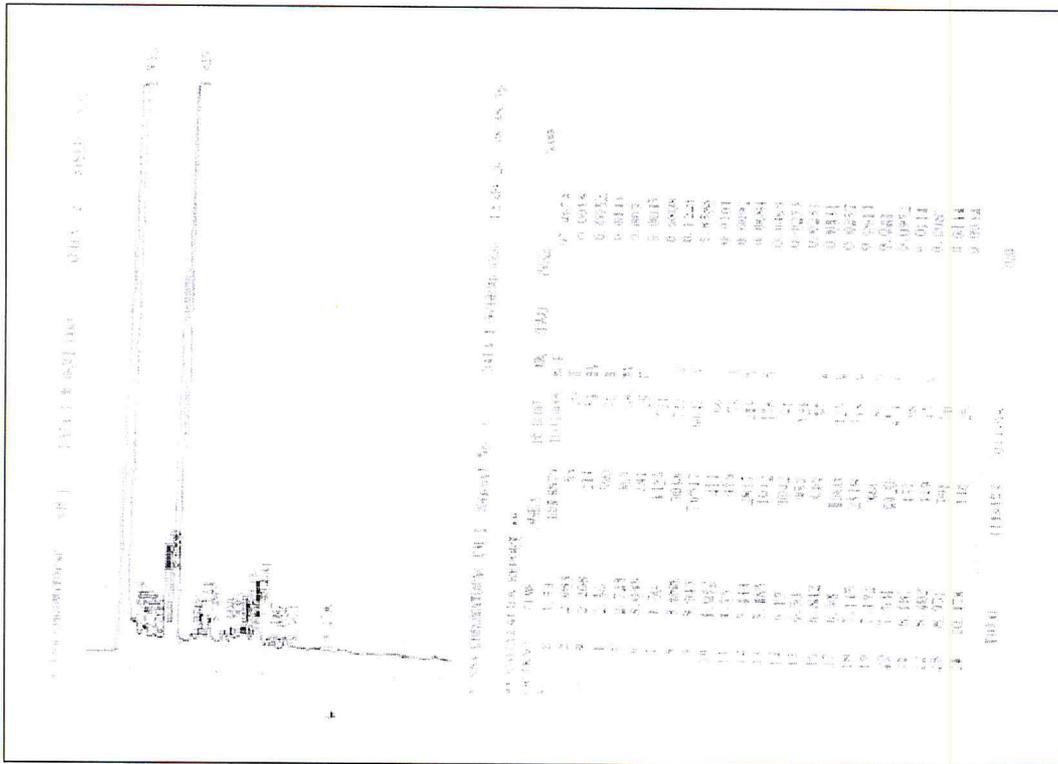


Figure 8 : CPG du mélange réaction el d'oxydation du limonène par Mont-Fe prie à t= 60 min.

Annexe N° VIII:

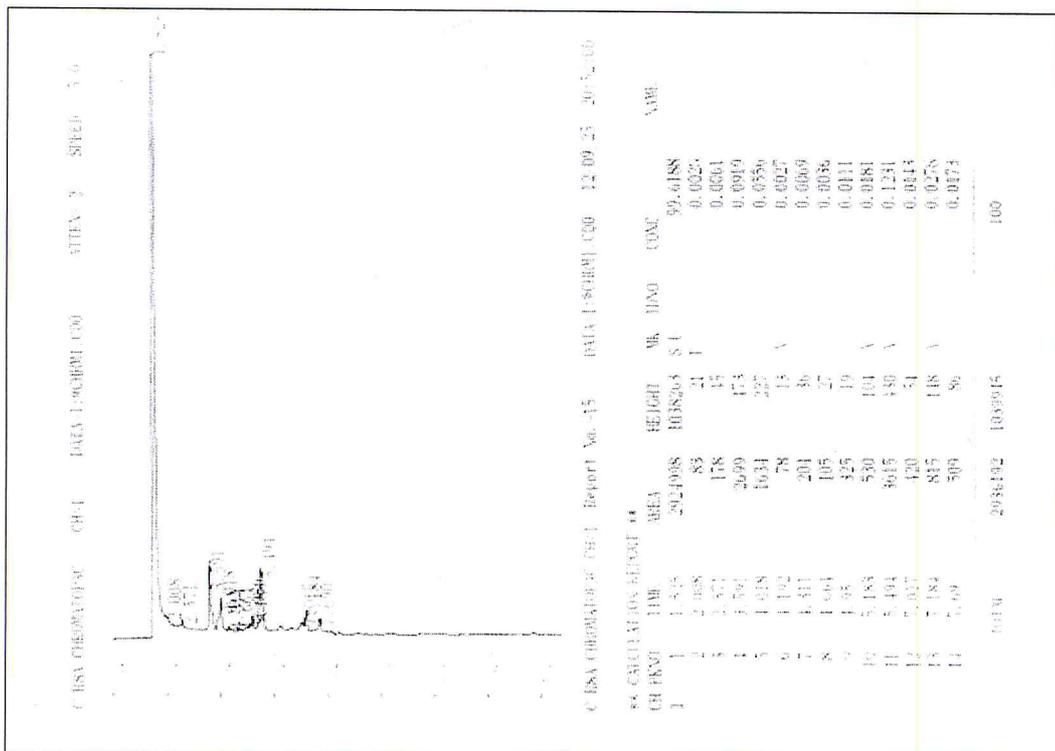


Figure 9 : CPG du mélange réaction el d'oxydation du limonène par Mont-Fe prie à t= 120 min.

Annexe N° IX:

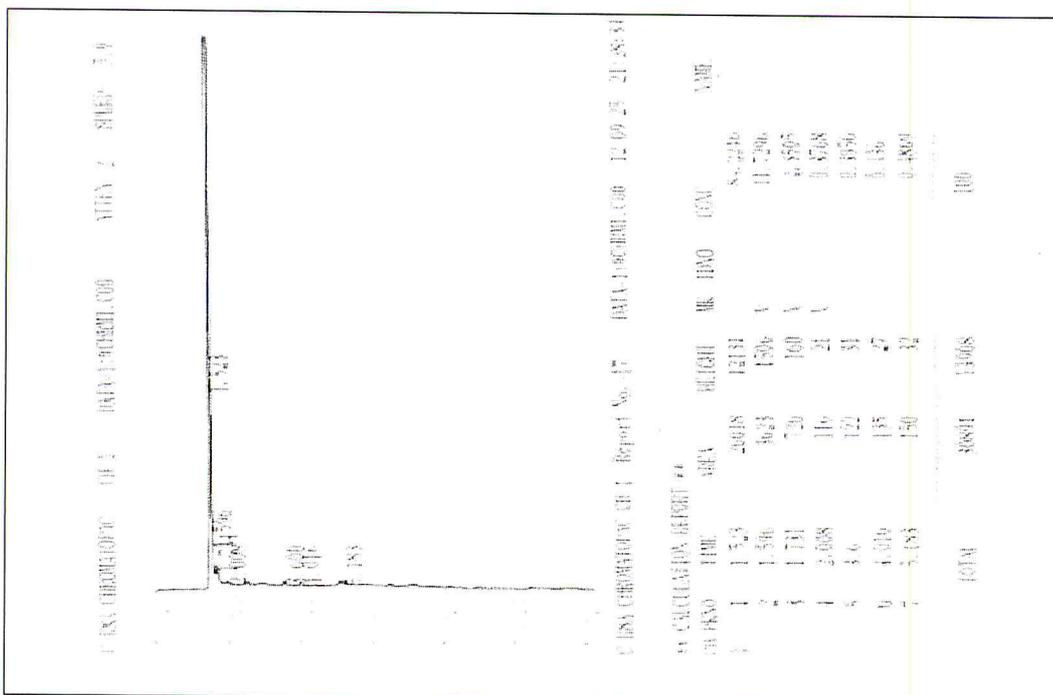


Figure 10: CPG du mélange de la réaction d'oxydation du limonène par Mont-Fe prie à t= 180 min.

Annexe N° X:

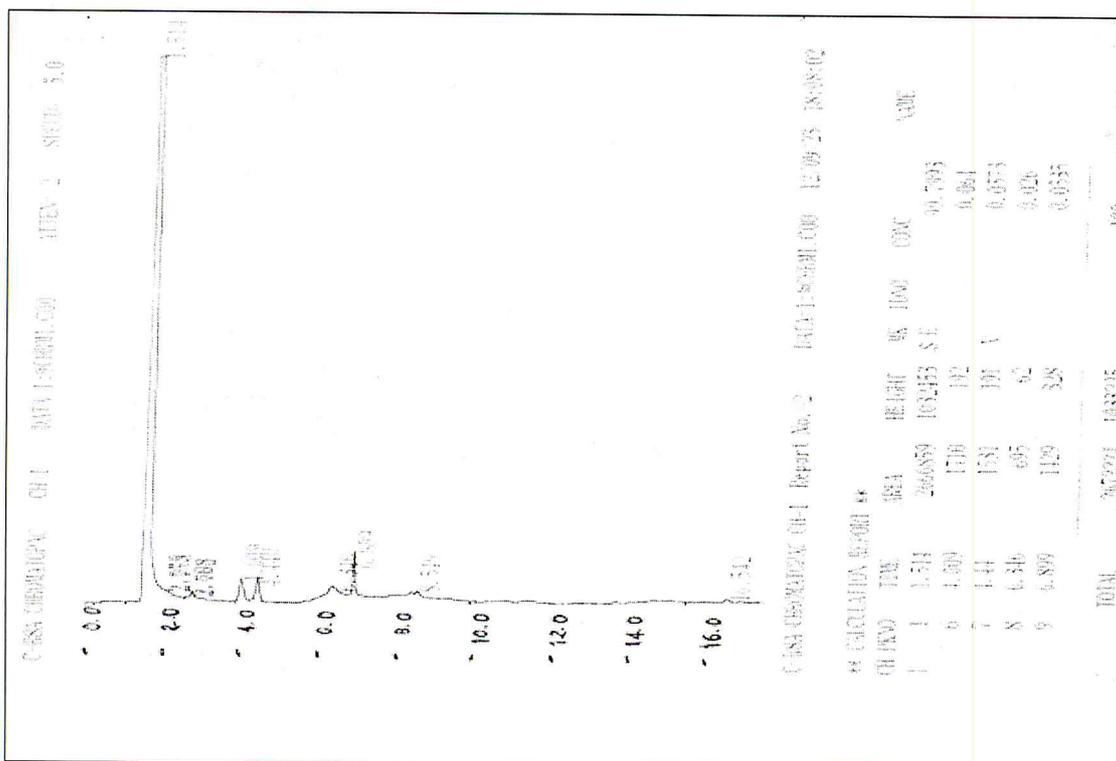


Figure 11 : CPG du mélange réaction d'oxydation du limonène par Mont-Fe prie à t= 240 min.

Annexe N° XI :

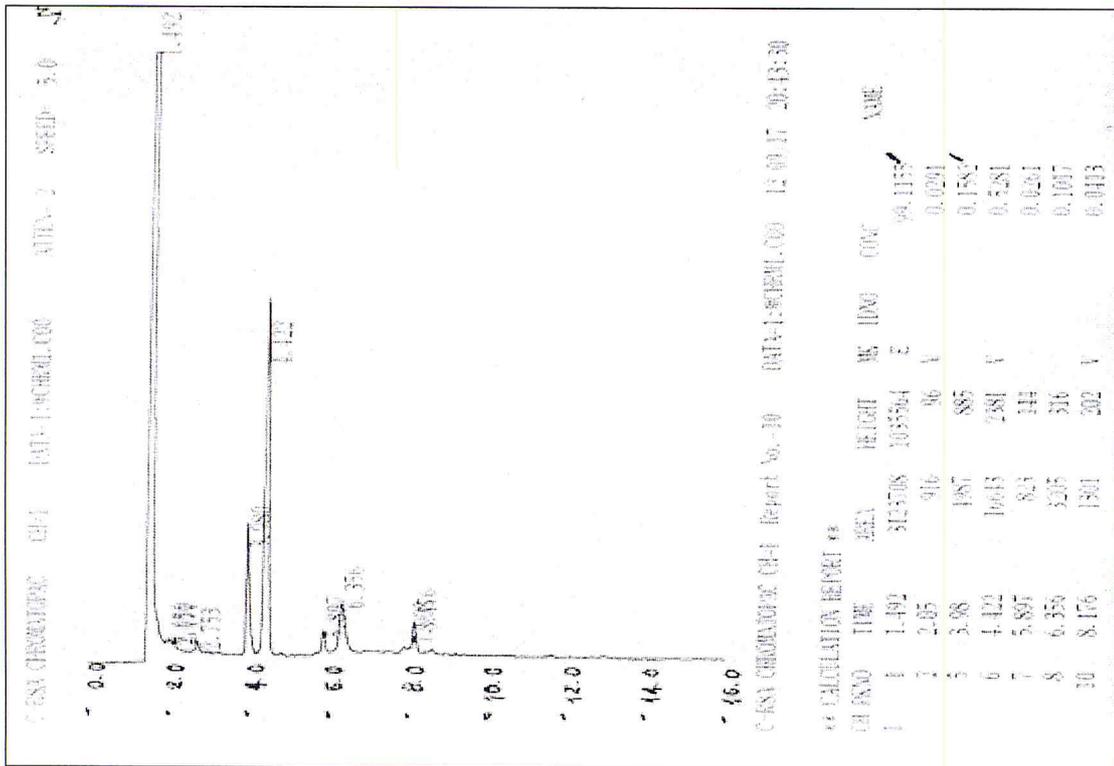


Figure 12 : Effet de la masse de catalyseur 0,01g sur le taux de conversion.

Annexe N°XII :

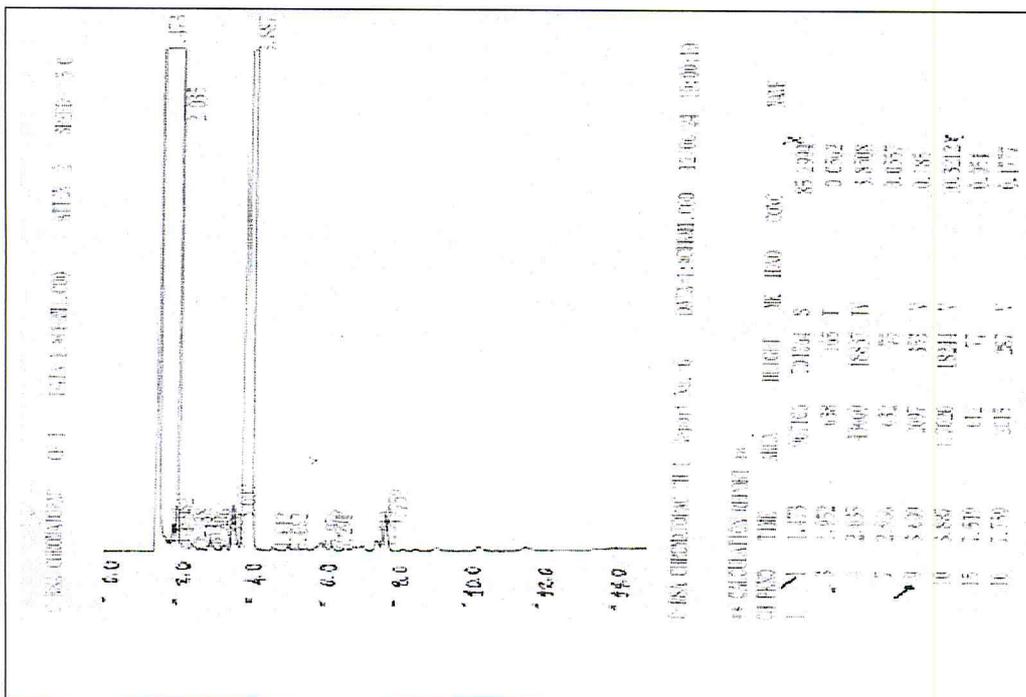


Figure 13 : Effet de la masse 0,08 g de catalyseur Mont-Fe-Al sur le taux de conversion.

Annexe N°XIII :

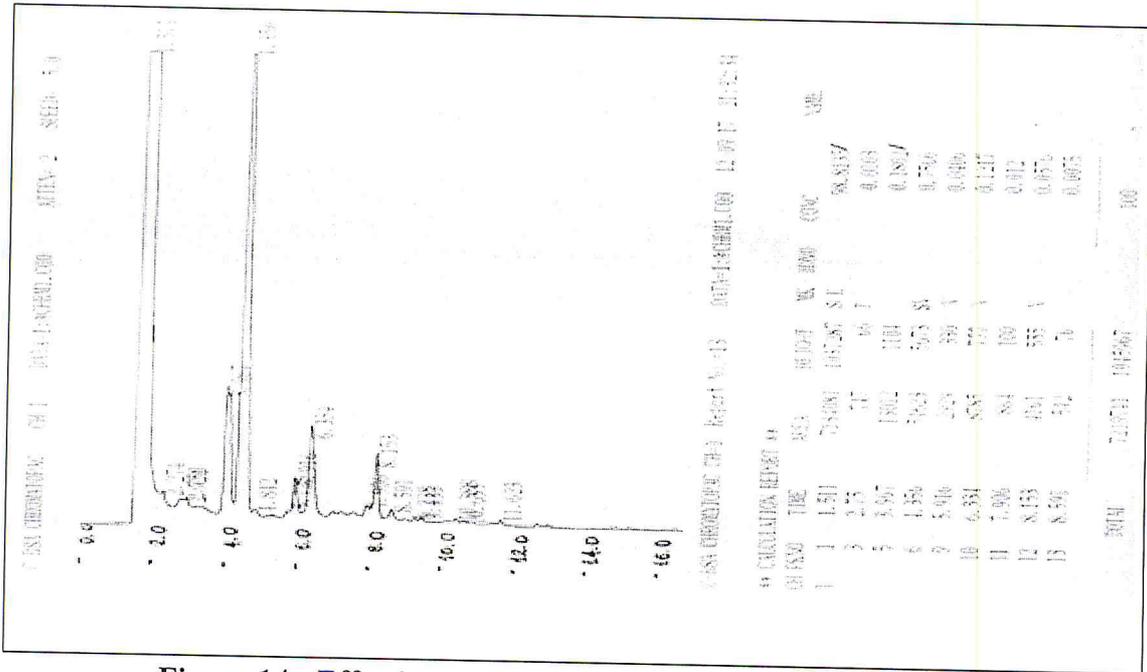


Figure 14 : Effet de température 45°C sur le taux de conversion.

Annexe N° XIV :

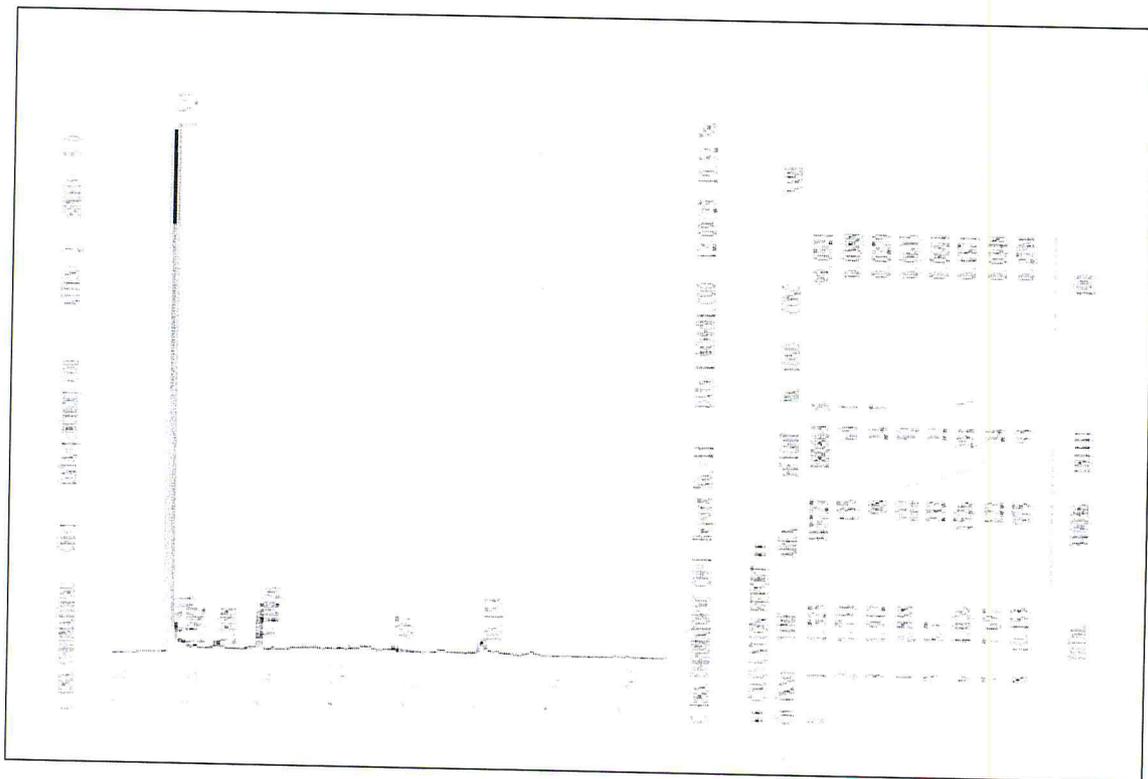


Figure 14 : Effet de température (80°C) sur le taux de conversion du limonène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. H. Clark; S. J. Tavener, *Org. Process*, 11-149, 2007.
- [2] C. Reichardt; T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4^t, 1998.
- [3] J. Bussi; A. López, Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites, 253, 177–189, 2003.
- [4] R. Boukhari, L'oxydation catalytique du limonene par des catalyseurs FE-SBA 15, FE-FSM 16, FE-HDL, 2011.
- [5] D. E. W. Vaughan; R. J. Lussier; J. S. Magee, U.S. Patent, 4, 043-271, 1981.
- [6] D. Ouraini; A. Agoumi; M. Alaoui; K. Alaoui; Y. Cherrafa; M. Alaoui; M. Belabbas, Activité antifongique de l'acide oleique des HE de *Thymus saturojoides* L et de *Mentha pulegium* L, comparé aux antifongiques dans les dermatoses mycosiques, *Phytothérapie*, 2007.
- [7] F. Naghibi; M. Mossadegh; M. S. Mohammedi; A. Ghorbani, Labiatae Family in folk Medicine in Iran, from Ethnobotany to Phamacology, 2005 et P. Balbuka, *Plantes médicinales du traitement des pathologies rhumatismales de la médecine traditionnelle à la phytothérapie moderne*, 2007.
- [8] J. L. Rios; M. C. Recio, *Medicinal plants and antimicrobial activity*, 80-4, 2005.
- [9] K. P. C. Vollhardt; N. E. Schore, *Traité de chimie organique*, 4^e édition, De Boeck, 2004.
- [10] J. Bruneton; *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*, Techniques et Documentation, 3, 1999.
- [11] T. Bernard, thèse de Doctorat, Université Toulouse, 1988.
- [12] *Larousse des médecines douces*, 2006.
- [13] M. Mukhopadhyay, *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Press, 2000, New York.
- [14] N. Cocorin; C. Guerin, *Valorisation chimique du végétal, les agrumes*, 2003.
- [15] D. R. Palleros; *Experimental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, 2000.
- [16] N. Cocorin; C. Guerin, *Valorisation chimique du végétal, les agrumes*, 2003.
- [17] E. Bocchio, *hydrodistillation des huiles essentielles, Théorie et applications, parfums, cosmétiques, arômes*, 63, 61-62, 1985.

- [18] M. El hattab ; M. Dghebouche, comparaison des différents procédés d'extraction des huiles essentielles d'orange et de citron, mémoire de fin d'étude, Université de BLIDA, 1989.
- [19] Y. Amanzadeh; M. Ashrafi; F. Mohammadi, Nouvelle Technique Elaboré pour Isolement et purification de Limonène d'huile d'orange Received, 2005.
- [20] R. J. Crawford; W. F. Erman; C. D. Broaddus, huiles essentiels d'orange, 94 – 4298, 1972.
- [21] E. Guenther, the Essential Oils, R.E, Kreiger, Publishing, 1974, New York.
- [22] L. Ganou, Contribution à l'étude des mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielle, Thèse de l'INP, 1993, Toulouse.
- [23] L. Ruzicka, The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compound, 9, 10 357-367. 1953.
- [24] F. Bakkali, Biological effects of essential oils. A review, Food Chem, 46, 446-75, 2007, Toxicol.
- [25] L. S. Padua; N. Bunyaphatsara; R. H. M. J. Lemmens, Medicinal and Poisonous Plants 1. Backhuys Publishers, Leiden, Plant Resources, 1999, South-East Asia.
- [26] L. Ganou, Contribution à l'étude des mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielle. Thèse de l'INP Toulouse, 1993, France.
- [27] J. Bruneton, Pharmacognosie : phytochimie-plantes médicinales, 41-54, 1999.
- [28] Y. G. Gillij; R. M. Gleiser; J. A. Zygadlo, Mosquito repellent activity of essentials oils of aromatic plants, 04-066, 2007.
- [29] N. Singh; T. Luthra; R. S. Sangwan; R. S. Thakur, Metabolism of monoterpenoids in aromatic plants, 11, 174-196, 1990.
- [30] W. R. Alonso; R. Croteau, Purification and characterization of the monoterpene cyclase γ -terpinene synthase from *Thymus vulgaris*, Arch Biochem Biophys, 286, 511-517, 1991.
- [31] D. Arigoni; D.E. Cane; J. H. Shim; R. Croteau; K. Wagschal, Monoterpene cyclization mechanisms and the use of natural abundance deuterium NMR-short cut or primrose path , Phytochemistry, 32, 623-631, 1993.
- [32] W. R. Alonso; R. Croteau, Purification and characterization of the monoterpene cyclase γ -terpinene synthase from *Thymus vulgaris*, Arch. Biochem. Biophys, 286 511-517, 1991.
- [33] N. Djebara; H. Soual, Etude comparative de la composition chimique des huiles essentielles de deux variétés d'orange douce, 27, 1998 – 1999.

- [34] R. Vora; F. Grandall; R. Cook, preparation and chemical composition of orange oil concentrates, *Journal of food*, 48, 1983.
- [35] J. L. Simonsen, *Les terpènes*, Pression d'université de Cambridge, Vol I, 22^{ème} édition, 1947.
- [36] C. Bordenca, K. R. Allison, P. H. Dirstine, *Ind. Eng. Chem*, 43-1196, 1951.
- [37] H. Robert and K. M. G. Waterman Peter, *Volatile Oil Crops, Their Biology Biochemistry and Production*, 185, 1993.
- [38] IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 73 307-27, 1999.
- [39] International Programme on Chemical Safety, *Limonene*. Concise International Chemical Assessment. Genève: World Health Organization, 1998.
- [40] P. I. Crowell, *Prevention and therapy of cancer by dietary monoterpenes*, 1999.
- [41] H. Tsuda; Y. Ohshima; H. Nomoto; K. Fujita, M. Iigo, N. Takasuka, *Cancer prevention by natural compounds, Drug Metab Pharmacokinet*, 245-63, 2004.
- [42] A. R. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Académie Press, 1981, New York.
- [43] S. Antoniotti, *cours de catalyse homogene*, 2007-2008.
- [44] I. Khedher; A. Ghorbel; J.M. Fraile; A. J. Mayoral; *J. Mol, Catal. A- Chem*, 92-255, 2006.
- [45] E. S. Chitour, *Chimie de surface. Introduction à la catalyse*, 2^{ème} édition, OPU, 1981.
- [46] H. Rezala; H. Khalaf; A Maldotti, *Etude de l'oxydation selective des alkylbenzenes Liquides sur des argiles montmorillonitiques pontees par le tio₂ photoirradie"*, université Saad Dahleb, 2009, Blida
- [47] S. Antoniotti, *Cours de catalyse*, 2007-2008, FRANCE.
- [48] G. Wagner, *Cavone Chemische Berichte, J. Org. Chim*, 27-2270, 1894.
- [49] M. F. T. Gomes; O.A.C. Antunes, *Oxidation of limonene catalyzed by Mn^{III} (Slen) Cl.H₂O*, 1995.
- [50] D. Alexander, *wacker PdCl₂- Cl₂, Catalytic oxidation process oxidation of limonene, Days of catalysis communication*, 3, 435-440, 2002.
- [51] P. Oliveira; A. M. Ramos, *Oxidation of limonene over carbon anchored transition metal Schiff base complexes Effect of the linking agent, Catalysis Today*, 102-103, 67-77, 2005.
- [52] M. V. Cagrolgio, *Silylation effect on the activity and selectivity the limonene*

oxidation with H₂O₂, *Catalysis Today*, 397-403, 107, 2005.

[53] J. A. Goncalves; A. C. Bueno; E. V. Gusevskaya, Palladium-catalyzed oxidation of monoterpenes: Highly selective syntheses of allylic ethers from limonene, 2006.

[54] Oliveira et al, Limonene oxidation over V₂O₅/TiO₂ catalysts, *Catalysis Today*, 118, 307–314, 2006.

[55] L. Saikia; D. Srinivas, Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(Salen)-sulfonated SBA-15, 309, 144–154, 2006.

[56] A.V.M. Nunes; M. Nunes, L'oxydation catalytique du limonene par CO₂ à haute pression, 2011.

[57] B. J. Chem. Eng. Vol 23, 1, 2006.

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

[59] M. Prettre, *Catalyse et Catalyseurs*, 1946.

[60] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs*, Edition Lavoisier, 1982, Paris.

[61] Z. Chemat-Djenni, these de doctorat, Etude de la proccession du d'isomérisation du m-xylène, 2008.

[62] R. A. Sheldon; J. K. Kochi, metal-catalysed oxydation of organic compound "academic press, 3, 35, 1984, New York.

[63] M. Hudelicky, oxydation inorgac chimistry, ACS, Monograph series, American chemical society. Washington, DC, 1990.

[64] C. Abdelouahab ; H. Ait Amar; A. Gaid, intrapaticle diffusion of Cd(2) et Zn(2) in bentonique clays, 5, 803-809, 1987.

[65] V. Lenoble, Elimination de l'Arsenic pour la production potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrat solides innovants, thèse de docteur de l'université de lemoges, 1, 2006.

[66] A. Loannou, M. Doula, phosphate sorption by calcium , *Anal*, Vol 25. B 14 2299-2312, 1994.

[67] E. D. Mitchell IV, pillared layered structures;current trends and applications ,Elsevier Applied Science, 1990, London.

[68] K. A. Carrado; A. Kostapapas; S. L. Suib; R. W. Coughlin, Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions. *Solid State Ionics*, Vol 22, 1 117-125, 1986.

- [69] J. G. Carriazo; E. Guellou; J. Barrault; J. M. Tatibouet; S. Moreno, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays, *Applied Clay Science*, vol. 22, 303– 308, 2003.
- [70] F. Camus, B. Hasiak, M. Martin, D. Couturier, A convenient synthesis of furans *Synth. Commun*, Vol 12, 647– 650, 1982.
- [71] M. Lenarda; R. Ganzerla; L. Storaro; S. Enzo; R. Zaroni, Bifunctional catalysts from pillared clays: vapour phase conversion of propene to acetone catalyzed by iron and ruthenium containing aluminium pillared bentonites, *Vol 92, 2*, 201-215, 1994.
- [72] D. Zhao, G. Wang, Y. Yang, X. Guo, Q. Wang, and J. Ren, Preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays» *Clays Clay Miner*, Vol 41, 3, 317-327, 1993
- [73] R. Unnikishnan, Oxidation of alcohols over Fe³⁺/montmorillonite using hydrogen peroxide, vol 245, 103-109, 2003.
- [74] M. Aissiou, mémoire de magister, argile intercalée et/ ou échange au fer application dans une réaction d'oxydation d'alcool en présence de TBHP, 2007, université de blida,.
- [75] L. Bentallah, S. Sabour, N. Bouchnafa-Saib, O.Bekhti-Mohammedi, Oxydation de l'hexanol-1 en présence du système montmorillonite-chrome ou chrome-aluminium/TBHP, 18 193-208, 2008.
- [76] S. Sabour, argile pontée au fer et imprégnée au palladium application dans une réaction d'oxydation d'alcool par l'oxygène moléculaire, mémoire de magister, 2007.
- [77] Hadjre, Thèse de master, préparation et caractérisation de matériaux à base d'une argile montmorillonite intercalée au fer et fer-Al et application dans la réaction d'oxydation phenyl-1-propanol-1, 43-44, 2011.
- [78] Bouras, O., thèse de doctorat, université de Limoge, France, 2003.