

HASSEN BOUASKER

**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET OPTIMISATION DES
CONDITIONS OPÉRATOIRES DE L'OXYDATION
CATALYTIQUE DU LACTOSE EN ACIDE
LACTOBIONIQUE**

Mémoire présenté
à la Faculté des Études Supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de maîtrise en génie chimique
pour l'obtention du grade de maîtrise en science (M. Sc.)

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE
FACULTE DES SCIENCE ET DE GENIE
UNIVERSITE LAVAL
QUEBEC

2010

© HASSEN BOUASKER, 2010

Résumé

Le lactose est le seul disaccharide présent dans le lait, cependant malgré ses nombreuses applications il reste un produit sous utilisé. De ce fait, il serait intéressant d'étudier sa transformation sélective par voie d'oxydation catalytique de façon à obtenir des produits dérivés du lactose pouvant être employés dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique. Ce travail concerne essentiellement l'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique en présence d'un catalyseur bimétallique à base de palladium et bismuth supportés sur la silice mesoporeuse de type SBA-15 (1,02%Pd_0,64%Bi/SBA-15). Les meilleures conditions opératoires de la réaction, comme la température, le pH et la manière d'introduire l'oxygène et son débit ont été déterminées afin d'optimiser l'activité catalytique et la sélectivité de la réaction.

L'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) des échantillons de la réaction d'oxydation du lactose a montré que l'acide lactobionique est l'unique produit formé sous les conditions opératoires optimisées, à savoir: La température =65°C, pH=9 et le débit d'oxygène =40 mL/min. Le taux de conversion du lactose est alors proche de 98% avec une sélectivité envers l'acide lactobionique de 100%. Par ailleurs, il a été montré que le catalyseur réactivé par réduction sous un courant d'hydrogène, peut être réutilisé plusieurs fois, tout en conservant son activité.

Abstract

Lactose is among the most abundant carbohydrates present in milk. However, despite its many applications in dairy and pharmaceutical industries, it remains underutilized. Hence, it would be interesting to study its selective transformation through catalytic oxidation to obtain derivative products with added-value that can be used in food or pharmaceutical applications.

This work aims to study the lactose conversion to lactobionic acid via catalytic oxidation in the presence of a bimetallic catalyst based on palladium and bismuth supported on mesostructured silica SBA-15 (1.02% Pd₀, 64% Bi/SBA-15).

The optimization of reaction parameters such as temperature, pH, oxygen rate and the strategy to introduce oxygen was carried out to determine the best operating conditions maximizing the catalytic activity and selectivity of the reaction.

The analysis of the reaction samples of lactose oxidation by high-performance liquid chromatography (HPLC) showed that lactobionic acid is the only product formed under the optimized conditions, namely: temperature = 65 ° C, pH = 9 and the oxygen flow rate = 40mL/min. The conversion rate of lactose is then close to 98% with selectivity of 100 % towards lactobionic acid. Furthermore, it was shown that the catalyst reactivated by reduction under a hydrogen stream, can be reused several times, while conserving its activity.

Avant-propos

L'oxydation catalytique d'une solution aqueuse de lactose en présence d'oxygène sur un catalyseur bimétallique hétérogène Bi-Pd supporté sur de la silice mesoporeuse, SBA-15 a été réalisée en milieu alcalin dans un réacteur triphasique, discontinu et agité à des températures et pH situés dans les intervalles (40 – 70°C) et (8 – 11), respectivement.

Les objectifs de ce mémoire sont: (1) suivi de la consommation de l'oxygène au cours de la réaction d'oxydation du lactose, (2) l'optimisation des conditions opératoires du procédé utilisé expérimentalement, telles que la température, le pH de la réaction, le débit ainsi que la manière d'introduction de l'oxygène et enfin, le rapport concentration initiale de lactose/ catalyseur, (3) étude de la stabilité et le comportement du catalyseur dans la réaction d'oxydation de lactose en acide lactobionique, (4) le suivi et l'évaluation de la désactivation du catalyseur dans le cas de son utilisation répétée sans et avec recyclage du catalyseur.

Le présent rapport est agencé comme suit :

Une première partie est consacrée à la revue bibliographique qui englobe des définitions générales sur le lactose et ses différentes transformations, suivie d'un aperçu sur les réactions d'oxydation et les différents paramètres clés qui contrôlent ces dernières.

La deuxième partie traite des objectifs de ce présent travail, ainsi que les hypothèses posées.

La troisième partie est consacrée à la présentation du procédé expérimental ainsi que les résultats obtenus qui constituent l'état d'avancement de notre travail.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale, qui résume d'une manière concise les principaux résultats trouvés expérimentalement, suivie de quelques perspectives de recherche concernant le même sujet.

J'aimerais exprimer ma gratitude a mon directeur de recherche, le Professeur Khaled Belkacemi pour son support, ses idées et encouragement, je tiens à le remercier pour les discussions, conseils, critiques et patience qu'il m'a accordé tout au long de cette étude.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance à mon co-directeur de recherche le Professeur Safia Hamoudi, pour sa disponibilité, les nombreuses discussions et son expertise dont elle m'a fait bénéficier.

Merci au Professeur Joseph Arul d'avoir accepté d'examiner ce travail.

La réalisation de ce travail a été possible grâce à ma famille, qui m'a toujours encouragé à aller le plus loin possible sur le chemin de la vie.

Finalement, ma gratitude s'adresse à mes amis (es) et collègues de laboratoires pour leur soutien, merci à tous et toutes pour votre contribution à cette étude de près ou de loin.

Table des matières

Abstract	iii
Avant-propos	iv
Remerciements	Erreur ! Signet non défini.
Table des matières	vi
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Production et transformation de lactose :	4
2.1.1 Lactose :	4
2.1.2 Domaine d'application du lactose :	5
2.1.3 Transformation du lactose :	5
2.2 L'acide lactobionique (ALB) :	6
2.3 Production de l'acide lactobionique :	7
2.3.1 Procédés enzymatiques :	7
2.3.2 Procédés électrochimiques :	8
2.3.3 Procédés d'oxydation chimique :	8
2.3.4 Procédés d'oxydation catalytique :	9
2.4 Aspects cinétiques de l'oxydation partielle des molécules organiques :	12
2.5 Cinétique et mécanisme d'oxydation :	13
2.6 Mécanisme d'oxydation catalytique du lactose :	14
2.7 Désactivation du catalyseur :	18
2.7.1 Désactivation par suroxydation :	19
2.7.2 Désactivation par forte adsorption des sous-produits de la réaction :	19
2.7.3 Modification de la structure du catalyseur :	20
2.8 Sélection d'un métal actif :	21
2.9 Promoteur de catalyseur :	21
2.10 Réaction d'oxydation dans un réacteur triphasique gaz-liquide-solide :	23
2.11 Influence des conditions expérimentales :	24
2.11.1 Influence du débit d'alimentation en oxygène :	24
2.11.2 Influence du pH :	24
2.11.3 Influence de la température :	25

CHAPITRE 3 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS DU TRAVAIL	26
3.1 Hypothèses de travail :	26
3.2 Objectifs :.....	26
3.3 Objectifs spécifiques :.....	27
CHAPITRE 4 METHODES EXPERIMENTALES.....	28
4.1 Produits chimiques utilisés :	28
4.2 Équipements :.....	28
4.3 Protocole expérimental :	31
4.3.1 Synthèse de catalyseur Bi-Pd/SBA15 :	31
4.3.2 Imprégnation du support SBA15 avec Pd et Bi :	31
4.4 Protocole expérimental d'oxydation du lactose en ALB :.....	32
4.5 Fonctionnement de la sonde à oxygène :.....	33
4.5.1 Calibration de la sonde à oxygène :	34
4.5.2 Influence du débit de l'oxygène :	34
4.5.3 Procédures d'introduction de l'oxygène :	35
4.5.3.1 Première procédure (Avec saturation de la solution de lactose) :.....	35
4.5.3.2 Deuxième procédure (sans saturation de la solution de lactose) :.....	35
4.5.3.3 Troisième procédure :.....	35
4.5.3.4 Quatrième procédure :.....	36
4.6 Effet de l'utilisation consécutive de catalyseur :.....	37
4.6.1 Étude de recyclage de catalyseur :	37
4.7 Analyse HPLC :	37
CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSION.....	39
5.1 Essais préliminaires :.....	40
5.2 Influence du débit d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du lactose :.....	43
5.2.1 Procédure d'introduction de l'oxygène :	46
5.2.1.1 Première procédure (Avec saturation de la solution de lactose) :.....	46
5.2.1.2 Deuxième procédure (sans saturation de la solution du lactose) :.....	48
5.2.1.3 Troisième procédure :.....	50
5.2.1.4 Quatrième procédure :.....	51
5.3 Influence et optimisation des paramètres expérimentaux :.....	54
5.3.1 Effet du pH sur la cinétique d'oxydation du lactose :.....	54
5.3.2 Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du lactose :	56
5.3.3 Effet de la concentration initiale sur la cinétique :.....	57
5.4 Étude de la désactivation du catalyseur dans une utilisation consécutive :	59
5.5 Recyclage de catalyseur en cas de désactivation:.....	60
5.6 Discussion :	62

CONCLUSION GENERALE	65
RECOMMANDATIONS POUR LES TRAVAUX FUTURS	66
BIBLIOGRAPHIE	67
ANNEXES	73

Liste des symboles

X : conversion (%)

S : sélectivité (%)

$[Lactose]_0$ = Concentration initiale de lactose (g/ml).

$[Lactose]$ = Concentration de lactose à t donné (g/ml).

$[ALB]$ = Concentration de l'acide lactobionique (ALB) (g/ml).

(*) : Site actif.

E : Énergie (J)

h : constante de Planck (6.6262×10^{-34} Js).

ν : fréquence d'onde (s^{-1})

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résumé des travaux récents sur l'oxydation catalytique de lactose en ALB ...	11
Tableau 2 : Mécanismes détaillés des différentes voies d'oxydation catalytique du lactose	18
Tableau 3 : Préparation d'éluant pour l'analyse HPLC.....	38

Liste des figures

Figure 1 : Structure moléculaire du lactose (conformation chaise).....	4
Figure 2 : Réaction d'oxydation de lactose	10
Figure 3 : Mécanismes de l'oxydation catalytique de lactose sur un bimétallique Pd-Bi...14	14
Figure 4 : Oxydation du lactose.....	15
Figure 5 : Mécanismes d'oxydation catalytique de lactose dans un milieu alcalin.....	16
Figure 6 : Mécanismes d'oxydation catalytique de lactose dans un milieu acide	16
Figure 7 : Représentations schématiques de l'effet de blocage géométrique (Geometric blocking effect).....	22
Figure 8 : Complexes formés entre l'alcool polyfonctionnel et le promoteur (Bi)	22
Figure 9 : Schémas du dispositif réactionnel.....	30
Figure 10 : Schémas du principe de fonctionnement de la sonde d'oxygène.	33
Figure 11 : Variations de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps, Conditions (T=variable, pH=9, Agitation=1100 rpm)	41
Figure 12 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions (T=variable, pH=9, agitation=1100 rpm)	42
Figure 13 : Influences de débit d'oxygène sur la cinétique d'oxydation de lactose, Conditions (T=variable, pH=9, Agitation=1100 rpm).....	43
Figure 14 : Influences de débit d'oxygène sur la cinétique de la formation de ALB, Conditions (T=variable, pH=9, Agitation=1100 rpm).....	44
Figure 15 : Suivi de la consommation de l'oxygène en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du lactose dans les conditions (T= 65°C, pH=9, Agitation=1100 rpm) (A : débit O ₂ = 80 mL/min, B : débit O ₂ = 60 mL/min, C : débit O ₂ = 50 mL/min, D : débit O ₂ = 40 mL/min).	45
Figure 16 : Variations de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps, conditions (T=65°C, pH=9, agitation=1100 rpm) Figure 18 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions (T=65 °C, pH=9, agitations=1100 rpm)	46
Figure 17 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions (T=65 °C, pH=9, agitations=1100 rpm).....	47
Figure 18 : Variations de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps, conditions (T=65°C, pH=9, agitation=1100 rpm).....	48
Figure 19 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions (T=65 °C, pH=9, agitation=1100 rpm).....	49
Figure 20 : Variations de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps, conditions (T=65°C, pH=9, agitation=1100 rpm).....	50

Figure 21 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions (T=65 °C, pH=9, agitation=1100 rpm).....	51
Figure 22 : Variation de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps, conditions (T=65°C, pH=9, agitation=1100 rpm).....	52
Figure 23 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions (T=65 °C, pH=9, agitation=1100 rpm).....	53
Figure 24 : Analyse HPLC, la réaction d'oxydation du lactose est 100% sélective en vers ALB.	54
Figure 25 : Influences de pH sur Cinétique d'oxydation du lactose.....	55
Figure 26 : Effets du pH sur la cinétique de l'oxydation du lactose et la conversion	55
Figure 27 : Influence de la température sur cinétique d'oxydation du lactose.	56
Figure 28 : Effets de la température sur la cinétique de l'oxydation du lactose et la conversion.....	57
Figure 29 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique d'oxydation du lactose, conditions : T=65°C, pH=9 et débit O ₂ =40 ml/min	58
Figure 30 : Effets de la concentration initiale du lactose sur la conversion maximale.	58
Figure 31 : Désactivation de catalyseur dans une utilisation consécutive ; Conditions m _{cat} =0,06g, T=65°C, pH=9 et débit O ₂ =40ml/min.	59
Figure 32 : Effet de Recyclage de catalyseur sur la cinétique d'oxydation du lactose. Conditions : T=65°C, pH=9 et débit O ₂ =40ml/min.	60
Figure 33 : Effet de Recyclage de catalyseur sur la cinétiques de la formation du l'ALB Conditions : T=65°C, pH=9 et débit O ₂ =40ml/min.	61
Figure 34 : Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : T=65°C, pH=8 , débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	73
Figure 35 : Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : T=65°C, pH=8 , débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	73
Figure 36 : Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : T=65°C, pH=9 , débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	74
Figure 37 : Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : T=65°C, pH=9 , débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	74
Figure 38 : Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : T=65°C, pH=10 , débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	75
Figure 39 : Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : T=65°C, pH=10 , débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	75
Figure 40 : Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : T=50°C , pH=9, débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	76
Figure 41 : Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : T=50°C , pH=9, débit O ₂ =45ml/min et agitation=1100rpm.	76

Figure 42: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	77
Figure 43: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	77
Figure 44: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	78
Figure 45: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	78
Figure 46: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	79
Figure 47: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	79
Figure 48: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	80
Figure 49: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	80
Figure 50: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=31\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	81
Figure 51: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=31\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	81
Figure 52: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=41\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	82
Figure 53: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=41\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm	82
Figure 54: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_0).	83
Figure 55: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_0).	83
Figure 56: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_0\text{Lactose}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_1).	84

- Figure 57:** Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_{0 \text{ Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (**réaction successive N₁**).84
- Figure 58:** Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_{0 \text{ Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (**réaction successive N₂**).85
- Figure 59:** Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_{0 \text{ Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (**réaction successive N₂**).85

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le lactose, ou sucre du lait, est parmi les hydrates de carbone les plus abondants. Sa principale source réside dans le lactosérum du lait; le principal sous-produit issu de la production de fromage et de la caséine dans l'industrie laitière [Jenness et Sloan, 1970]. La production du lactose est estimée à 1,2 million de tonnes par an [FAO, 2004]. Cette production a été estimée à 227 millions de kilogrammes en 2001 aux USA, tandis que la production européenne était de 331 millions de kilogrammes par an. Sa valeur économique sur le marché est très faible et est de l'ordre de 20 cents/livre [Jenness et Sloan, 1970]. Le lactose est utilisé dans la fabrication de la nourriture pour bébés et des nourrissons et dans les aliments diététiques. Un maigre pourcentage de la production de lactose trouve des applications dans l'industrie pharmaceutique.

En raison du volume important du lactose généré par l'industrie laitière de par le monde et sa sous utilisation, le lactose s'accumule comme un sous-produit. Seule une petite partie de cette quantité est utilisée, le reste, si mal disposé crée des problèmes environnementaux. Avec les nouvelles restrictions et réglementation très sévères de l'environnement en mettant l'accent sur l'utilisation des déchets, il devient primordial et urgent de trouver de nouvelles utilisations à ce surplus de lactose.

Le lactose est utilisé pour des applications alimentaires, pharmaceutiques et fournit une matière première intéressante pour la synthèse des hydrates de carbone ayant une valeur ajoutée intéressante et des produits dérivés. Bien que l'idée d'exploiter le lactose et de l'utiliser comme matière première pour la transformation chimique ou biologique existe depuis longtemps, très peu de progrès ont été accomplis dans l'utilisation des technologies de transformation de lactose. Certains développements notables comprennent la conversion

de lactose en lactitol, en lactulose [Nickerson, 1979] qui sont très utilisés dans l'industrie pharmaceutique. L'acide lactobionique (ALB), un produit très prometteur dérivé du lactose peut s'avérer une nouvelle alternative pour valoriser le lactose [Hendricks et al., 1990].

L'ALB a de nombreuses applications dans les industries alimentaires comme ingrédient acidulant et additif alimentaire, dans les industries pharmaceutiques comme un ingrédient antioxydant ou comme ingrédient pour préserver les organes humains durant leur transport [4], et cosmétique comme humidifiant utilisé pour les soins de la peau [Berardesca et al., 1997].

Habituellement, l'acide lactobionique est produit par la réaction d'oxydation enzymatique de lactose. La réaction d'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique présente les mêmes avantages que l'oxydation enzymatique, à savoir, une sélectivité élevée et des conditions de réaction modérées (oxydation en présence de l'air à une pression atmosphérique et des températures ambiantes). Cependant cette dernière présente d'autres avantages additionnels soient : un procédé propre, des réactions qui s'effectuent en une seule étape avec des temps de réaction très faible.

L'oxydation catalytique peut être menée dans un réacteur agité en une seule étape, ce n'est pas le cas de la réaction enzymatique qui est un procédé à multiples étapes et les réactions nécessitent une installation encombrante et coûteuse. De plus, les réactions enzymatiques sont des réactions très lentes, à l'inverse des réactions catalytiques caractérisées par de faible temps de réaction. En outre, dans les réactions catalytiques, la conversion en ALB est très élevée avec un procédé propre et une possibilité de recyclage du catalyseur utilisé, d'où l'élimination de tous produit ou rejet nocif pour l'environnement. En comparaison à d'autres procédés chimiques, l'oxydation est un procédé complexe et difficile à contrôler, pour cette raison, l'oxydation catalytique sélective du lactose ne dépend pas seulement de l'activité mais aussi de la sélectivité et stabilité des catalyseurs utilisés.

Plusieurs études traitant de l'oxydation catalytique hétérogène du lactose ont été réalisées avec des catalyseurs monométalliques à base de Pd, Pt et Au, ou bimétalliques [Abbadì et al.,1997 ; Hendriks et al., 1990 ; Belkacemi et al., 2007]. Il est clair que la performance d'un catalyseur est liée à une grande surface d'échange, une phase active très élevée et bien dispersée, et un transfert de matière rapide des réactifs [Abbadì et al., 1997].

L'utilisation de la silice mésoporeuse, comme un nouveau support catalytique, pour la conception d'un catalyseur pour l'oxydation catalytique du lactose ainsi que l'investigation pour mettre la lumière sur ce processus et le mécanisme qui régit la réaction d'oxydation est l'objectif de ce travail. Le suivi et le contrôle de l'oxygène dans la réaction est un facteur très important dans la performance du processus catalytique, sans oublier l'optimisation des conditions opératoires telles que ; la concentration de l'oxygène, la température, le pH ainsi que l'éventuelle possibilité de recyclage de catalyseur.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Production et transformation de lactose :

2.1.1 Lactose :

Le lactose est un diholoside (ou disaccharide), composé d'une molécule de β -D-galactose (Gal) et d'une molécule de β -D-glucose (Glc) reliées entre elles par une liaison glycosidique β -1-4. Sa formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sa masse molaire est de $342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Son nom scientifique officiel est le β -D-galactopyrannosyl(1 \rightarrow 4) β -D-glucopyrannose. Il peut être symbolisé par Gal-Glc.

Dans une solution aqueuse à 20°C , le lactose se trouve sous deux formes avec des proportions de 62,7 % comme β -lactose et 37,3 % comme α -lactose [Jeness et Sloan, 1970]. Le lactose contenu dans le lait de différents mammifères varie entre 0 et 9%. Par exemple, le lait de vache contient $\sim 4,9\%$ de lactose et le lait humain en contient $\sim 6,7\%$. [FAO, 2004 ; Nickerson, 1979].

La figure suivante représente la structure chimique de la molécule de lactose.

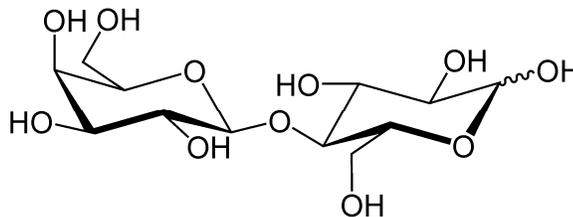


Figure 1 : Structure moléculaire du lactose (conformation chaise)

2.1.2 Domaine d'application du lactose :

Les applications du lactose sont aujourd'hui très nombreuses et variées dans de nombreuses industries laitières, alimentaires et pharmaceutiques ; le lactose est encore aujourd'hui considéré comme l'hydrate de carbone le plus adapté à la préparation de nombreux milieux de fermentation. À l'échelle industrielle, la fabrication de la pénicilline par fermentation des solutions de lactose au moyen de moisissures est un bon exemple [Saijonmaa et al., 1978].

L'industrie des produits pharmaceutiques utilise le lactose depuis de nombreuses années, essentiellement comme agent dans des formulations pharmaceutiques pour les médicaments à usages humains et vétérinaires [Webb, 1970 ; EMEA, 2002]. Le plus souvent, les produits actifs sont mélangés avec le lactose qui convient particulièrement bien pour la préparation de tablettes ou des pilules [EMEA, 2002 ; Miao et Roos, 2004]. Aussi le lactose est utilisé dans la fabrication de formulations alimentaires pour bébés.

2.1.3 Transformation du lactose :

Les plus importantes transformations du lactose sont : l'hydrolyse, la déshydratation, l'isomérisation, l'hydrogénation et l'oxydation. Le glucose et le galactose en proportions égales sont les produits immédiats de l'hydrolyse du lactose en présence d'un acide minéral et d'enzymes. Cependant l'hydrolyse enzymatique du lactose n'est pratiquement pas utilisée industriellement par suite des difficultés d'obtention des quantités convenables d'enzymes nécessaires à l'hydrolyse [Mulherin et al., 1979]. Le lactulose est le produit de la réaction d'isomérisation de α -lactose avec l'hydroxyde de calcium [Okado et al., 1977 ; Saijonmaa et al., 1978]. Le lactitol est produit à l'échelle industrielle par hydrogénation chimique de lactose. Il est utilisé comme une alternative au lactulose dans le traitement de l'encéphalopathie hépatique [Hicks et Parrish, 1980 ; Als-Nielsen et al., 2004].

Le galarose est le produit de la dégradation du lactose en présence de peroxyde d'hydrogène et d'un catalyseur à base de borate [Van Den Berg et al., 1994]. Le trisaccharide lactosucrose provient de la transfructosylation du lactose. Le lactosucrose a un effet bifidogénique et diminue le pH fécal [Ogata et al., 1993].

La transformation du lactose en acide lactobionique (ALB) par oxydation présente un très grand intérêt. Cet acide est obtenu par différentes voies ; enzymatique, électrochimique, chimique ou catalytique.

Le lactulose, lactitol, lactosucrose, galacto-oligosaccharides et l'acide lactobionique sont des dérivés de lactose de grande valeur nutritionnelle et pharmaceutique [Zadow, 1984 ; Yang et Silva, 1995 ; Gänzle et al., 2008].

2.2 L'acide lactobionique (ALB) :

Actuellement, l'acide lactobionique (Acide 4-O-β-D-galactopyranosyl-D-Gluconique) et ses sels sont utilisés principalement comme des produits à très grande valeur ajoutée. Le lactobionate est par exemple, ajouté aux solutions utilisées pour stabiliser les organes en cours de transport et avant la transplantation [Southard et Belzer, 1995]. L'ALB possède d'excellentes propriétés chélatrices pour les ions métalliques comme les Mn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} et Ca^{+2} [Charloux et al., 1995 ; Shepherd et al., 1993]. L'acide Lactobionique est également utilisé pour améliorer la solubilité des antibiotiques macrolides tels que l'érythromycine [Dutta et Basu, 1979 ; Hoffhine, 1956 ; Shi et al., 1989]. En effet, la solubilité de l'érythromycine lactobionate est 50-100 fois plus élevée que celle de l'érythromycine dans l'eau [Hoffhine, 1956]. En outre, le lactobionate de calcium est utilisée en médecine et en sciences vétérinaires pour la stabilisation de solutions de gluconate de calcium sursaturé qui représente la traditionnelle forme de suppléments calciques [Guepta et al., 1967]. Ainsi, les quantités équimolaires de gluconate de calcium et lactobionate de calcium sont vendues comme du glubionate de calcium.

L'ALB et ses sels ont le potentiel de devenir des additifs chimiques à condition que le prix devient compétitif avec, par exemple, l'acide citrique. Il pourrait être utilisé comme un composé biodégradable des détergents de lavage ou de nettoyage, et dans diverses applications alimentaires.

L'ALB diminue le temps d'acidification et d'affinage dans la production de fromage et du yogourt. Il préserve les arômes frais et protégé les huiles végétales partiellement hydrogénées contre l'oxydation [Guerling ; 1998 ; Gerling et Wilke, 1991]. Ingrédient antioxydant et humidifiant, l'acide lactobionique est utilisé dans l'industrie cosmétique pour les soins de la peau [Berardesca et al., 1997]. Une autre application possible est

trouvée pour le sel minéral complexe lactobionique formé par l'acide, qui peut être utilisé pour fortifier les boissons fonctionnelles avec les minéraux essentiels [Toshiaki et al., 1995]. L'ALB, une fois transformé, possède une activité anticoagulante et anti-thrombotique due aux amides sulfatés dérivés de l'acide lactobionique sulfaté, comme l'acide *bis*-lactobionique ou le composé similaire, l'acide maltobionique [Raake et al., 1989 ; Klauser, 1991 ; Villermaux, 1993].

2.3 Production de l'acide lactobionique :

L'acide lactobionique a été synthétisé pour la première fois par Fischer et Meyer (1889) qui ont utilisé le brome pour l'oxydation de lactose. Depuis, plusieurs procédés ont été développés incluant ceux, biochimiques (enzymatiques) [Stodola et Lockwood, 1947], chimiques [Hudson et Isbell, 1929], électrochimiques [Gupta, 1947 ; Druliolle et al., 1997; Isbell et Frush, 1933], et catalytiques [Heyns et Paulsen, 1957 ; Green, 1980 ; Besson et al., 1995 ; Satory et al., 1997].

2.3.1 Procédés enzymatiques :

Le procédé enzymatique est une approche biochimique, faisant intervenir une réaction d'oxydation du lactose en présence de différents micro-organismes tels que *Pseudomonas sp bacterium pyocyaneum*, *bacterium fluorescenns* [Stodola et Lockwood, 1947] et des enzymes telles que la Glucose dehydrogenase [Satory et al., 1997] et la Cellobiose dehydrogenase [Ludwig et al., 2003]. Ces réactions sont très lentes et atteignent une conversion de l'ordre de 90% après 155 heures de réaction [Miyamoto et Kinoshita, 2000].

L'oxydation du lactose en acide lactobionique a également été observée en présence d'autres organismes, par exemple : *Halobacterium saccharovororum* [Tomlinson et al., 1978], *Penicillium chrysogenum* [Cort et al., 1956], *Burkholderia cepacia* [Cort et al., 1956] et deux souches de bactéries de *paracolon* [Murakami et al., 2002]. Mais il s'avère que ce procédé prend énormément de temps, est très coûteux, et compliqué à mettre en oeuvre et il a un impact environnemental très significatif en raison des rejets liquides.

2.3.2 Procédés électrochimiques :

Plusieurs procédés et méthodes électrochimiques de l'oxydation du lactose en acide lactobionique ont été investigués et rapportés. L'oxydation électrolytique du lactose décrite par Gupta et al. [1967], a été réalisé avec du bromure en présence de carbonate de calcium. Dutta et Sanat [1979] ainsi que Jankiewicz et Soloniewicz [1991] réalisèrent la même réaction en présence de NaHCO_3 et NaBr . Comme le lactose s'hydrolyse en milieu acide et que sa stabilité est très faible dans la solution très alcaline, la majeure partie des travaux rapportés mentionnent l'utilisation des solutions dont le pH variait entre 7 et 10 [Hendriks et al., 1990]. La réaction d'oxydation électrochimique du lactose en ALB a été effectuée également avec des électrodes à base de métal noble dans une solution de Na_2CO_3 et NaHCO_3 [Druliolle et al., 1994 ; Isbell et Frush, 1933]. Après 4 heures de réaction, une conversion de 95% était atteinte avec une sélectivité de 76% en ALB. Malheureusement, dans le cas d'électrode à base de Pb-Pt, la présence de CO absorbé d'une manière irréversible sur les électrodes cause l'encrassement et le blocage de ces dernières.

Casella et al. [2004] parvient a une sélectivité élevée avec des électrodes en or-platine, mais ils ont aussi observé la formation d'autres acides comme l'acide D-galacturonique, D-gluconique et D-glucuronique dans la structure polycristalline de platine et d'or. Des particules d'or colloïdales (5 nm) déposées sur un support en carbone utilisé comme électrode (Au-NMC), on été élaborées [Abbadi et al., 1997]. Un rendement de 91% en ALB a été observé.

En conclusion, malgré les rendements élevés en acide lactobionique obtenus par les réactions d'oxydation électrochimique à l'échelle de laboratoire, la mise en oeuvre à l'échelle industrielle s'avère très complexe et coûteuse.

2.3.3 Procédés d'oxydation chimique :

La réaction d'oxydation chimique de lactose utilisant des halogènes dans un milieu alcalin où à faible acidité a été étudiée par Green [1980]. Aussi, l'oxydation avec le ferricyanure en milieu alcalin a été reportée [Srivastava et al., 1967]. Gupta et al [1967] ont étudié et revu l'oxydation chimique dans une solution ammoniacale. Sous certaines conditions (pH proche de 9,2), le lactose sous la forme β -D est oxydé 28 fois plus vite que

la forme α -D [Srivastava et al., 1967]. Cependant, le processus d'oxydation est très difficile à contrôler et à arrêter. Par conséquent, le lactose est oxydé en sucre keto comme (2-keto-D-gluconate). De plus, un très grand nombre de produits intermédiaires indésirables résultent de l'oxydation du lactose comme l'acide tartrique, acide oxalique, acide gluconique et acide galactonique a été obtenu, diminuant ainsi la sélectivité du procédé envers la production de l'ALB.

Ce type de réaction d'oxydation très coûteux et impliquant des produits et de sous produits indésirables, est une option à ne pas considérer.

2.3.4 Procédés d'oxydation catalytique :

L'oxydation catalytique homogène des aldoses avec une multitude d'ions métalliques comme catalyseur en présence d'oxygène, H_2O_2 , halogène ou HNO_3 comme oxydants a été rapportée dans la littérature [Besson et al., 1995]. Une étude détaillée de l'oxydation catalytique hétérogène d'aldose en acide aldonique avec un catalyseur à base de métaux nobles comme le platine et le palladium a été menée et rapporté dans plusieurs travaux [Gupta et al., 1981 ; Heyns et Paulsen, 1957 ; Besson et al., 1995 ; Okada et al., 1967]. Gomes et al. [64], concluent dans leur étude que le platine est moins sensible à la désactivation par la suroxydation que le palladium. La sélectivité pour l'acide aldonique est plus élevée dans le cas d'une réaction catalysée par le palladium [Kiyoura et al., 1976 ; Nskayama et al., 1982]. Hendriks et al. [1990] ont étudié l'oxydation du lactose en présence d'oxygène, ils ont démontré que la présence d'un promoteur élimine significativement l'effet d'empoisonnement du catalyseur pour permettre une conversion sélective très élevée du lactose en lactobionate de sodium de l'ordre de 95% après une heure de réaction. Une sélectivité de l'ordre de 100% pour le lactobionate de sodium a été observée dans un intervalle de pH 7-10. Pour des pH supérieurs à 10, il se produit une dégradation du lactose reflété par le changement de couleur du milieu réactionnel qui vire vers une couleur jaunâtre et qui implique la diminution de la sélectivité. Pour l'oxydation du lactose, le rapport de Bi/Pd a été optimisé, dans un intervalle de 0.50-0.67. Pour des valeurs élevées de rapport Bi/Pd, la vitesse initiale d'oxydation diminue jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à celles qui sont observées dans le cas d'une réaction d'oxydation en présence du catalyseur Pd-C sans promoteur [Besson et Gallezot, 2000].

Abbadi et al. [1997] ont étudié la réaction d'oxydation catalytique du lactose en lactobionate de sodium et acide 2-keto-lactobionique à pH=7 (Figure 2), pour prévenir et empêcher la désactivation du catalyseur. Ils ont aussi étudié l'effet de l'ajout d'un métal promoteur comme le Bi et Pb pour avoir des catalyseurs bimétalliques supportés sur le carbone.

Pour remédier au phénomène d'empoisonnement du catalyseur par suroxydation, il est nécessaire de maintenir la quantité d'oxygène inférieur à 1% de la valeur de la concentration d'équilibre pendant toute la durée de la réaction et la concentration d'oxygène dans la milieu réactionnel doit être optimisée et ajustée à la vitesse de sa consommation (la concentration ne doit pas être trop faible ce qui va impliquer l'arrêt de la réaction, ni très élevée au point de suroxyder le catalyseur).

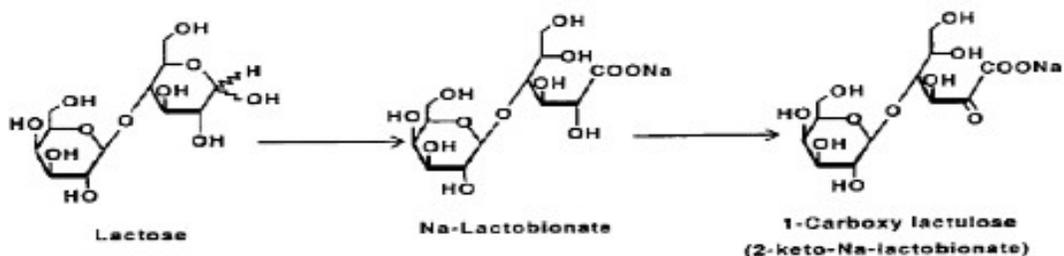


Figure 2 : Réaction d'oxydation de lactose

Abbadi et al. [1997] ont rapporté dans leurs travaux sur la réaction d'oxydation du lactose en 2-keto-lactobionique en présence d'un catalyseur bimétallique Bi-Pt/C et l'air, que la totalité du lactose était convertie en acide lactobionique en moins de deux heures et en 1-carboxylactose (2-keto-lactobionique) avec un maximum de conversion de 83%, après 4,5 h. Une conversion et un rendement élevés ont été obtenus à pH =7.

L'influence de l'addition de thallium sur les propriétés catalytiques du catalyseur à base de palladium sur un support en SiO₂ dans la réaction de l'oxydation de glucose et lactose en acide aldoniques a été investigué par Karski et al [2005]. Une conversion maximale de 82%, a été atteinte après deux heures de réaction. Récemment Karski et al., [2006] ont rapporté une activité élevée du catalyseur Pd-Bi/SiO₂ avec un apport en bismuth de l'ordre de 1 à 5 % massique pour l'oxydation de lactose.

L'un des travaux les plus récents sur l'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique est sur lequel s'appuie notre étude est celui effectué par Belkacemi et al.

[2007] où un nouveau catalyseur bimétallique à base de palladium et de bismuth supporté sur de la silice mésostructurée SBA-15 est réalisé. Le catalyseur (1.02% Pd 0,64% Bi/SBA-15) était 100% sélectif en vers l'ALB avec une conversion totale de 96% après 3 heures de réaction. Le meilleur rapport molaire Bi/Pd était de 0.3 pour le catalyseur mis au point qui a été caractérisé par la formation d'un alliage Bi-Pd avec une stœchiométrie $\text{Bi}_{1.75}\text{Pd}$. Cet alliage semble être responsable de l'activité et la sélectivité élevées du catalyseur bimétallique obtenu. La meilleure façon d'avoir des taux élevés de conversion de lactose était de contrôler la quantité moyenne d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel afin de protéger le catalyseur de la suroxydation. Le catalyseur en question a montré une stabilité après 3 heures de réaction dans les conditions expérimentales ; température (50 – 65), pH (7-10). Le tableau 1 suivant résume les travaux les plus récents effectués sur la réaction d'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique.

Tableau 1 : Résumé des travaux récents sur l'oxydation catalytique de lactose en ALB

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Remarques	Auteurs
5%Bi-5%Pd/C	95 % après 1 heure	100% (ALB)	Contrôle strict d'O ₂	Hendriks et al., 1990
5%Bi-5%Pt/C 5%Bi-5%Pt/C	83% après 2 heures > 95% (acide 2-Keto-aldonique)	50% (acide 2-keto-aldonique)	(acide 2-Keto-aldonique) est un sous-produit	Abbadi et al., 1997.
5%Bi-5%Pd/SiO ₂ (1-3)%Bi-5%Pd/SiO ₂	82% après 2 heures 92% après 2 heures	92% (ALB) 98% (ALB)	(6 –10)% Charge du métal	Karski et al., 2005, 2006.
1%Bi-0.64%Pd/SBA-15	96% après 2 heures	100% (ALB)	Contrôle très strict d'O ₂	Belkacemi et al., 2007
Pd-H-MCM-22-70 zeolite	85% après 2 heures	80% (ALB)	Contrôle strict d'O ₂ , nature de support	Kuusisto et al., 2007
2%Au/Al ₂ O ₃ 2%Au/TiO ₂	80% après 2 heures	60% (ALB) 10% (acide 2-keto-aldonique) + sous produits	L'activité dépend de la nature du support	Murzina et al., 2008

2.4 Aspects cinétiques de l'oxydation partielle des molécules organiques :

La majorité des réactions d'oxydation des molécules organiques, spécialement les sucres et les polyalcools sont catalysés par des métaux nobles en milieux aqueux. Ces réactions sont très attractives à cause de leurs conditions expérimentales modérées d'une part et une sélectivité élevée d'autre part. Ce type de réaction a une cinétique complexe régie par plusieurs étapes incluant la réaction, la diffusion des réactifs (transport gaz-liquide, liquide-solide et le transport intra-particules) ou par les deux phénomènes au même temps [Mallat et Baiker, 1995 ; Horanyi, 1994]. La cinétique d'oxydation catalytique des sucres (lactose, glucose), utilisant les catalyseurs à base des métaux nobles est souvent étudiée et revue du point de vue électrochimique [Mallat et Baiker, 1994 ; Tokarev, et al., 2005 ; Tokarev et al., 2006].

Par exemple, l'efficacité des catalyseurs à base des métaux du groupe platine (allant de mono vers les multi-métalliques) a été bien étudiée [Besson et Gallezot, 2000 ; Haines, 1976 ; Gallezot, 1997], même dans l'oxydation sélective de composés carbonylés [Mallat et Baiker, 1994 ; Griffin et al., 2003 ; Carretin et al., 2002]. Les catalyseurs à base d'or sont également étudiés principalement dans l'oxydation des diols [Carretin et al., 2002 ; Wenkin et al., 2002 ; Pinxt et al., 2000].

L'oxydation de glucose catalysé par les métaux nobles a été largement étudiée [Griffin et al., 2003 ; Mallat et Baiker, 1994 ; Satory et al., 1997 ; Santacesaria et al., 2003 ; de Wit et al., 1981]. La réaction est efficace avec une vitesse élevée sous des conditions expérimentales modérées, avec une limitation de formation de sous-produits [Jelemensky et al., 1997]. L'oxydation du glucose en présence de catalyseur bimétallique Pd-Bi/C se produit selon un mécanisme de déshydrogénation oxydatif où Bi agit comme un co-catalyseur [Horanyi, 1994]. La réaction se déroule en deux étapes:

- Déshydrogénation de l'alcool : la transformation d'hydrure a lieu à partir d'une molécule de glucose sur un site métallique libre, produisant des électrons.

- Adsorption de l'hydrogène et éventuellement suivie par une réduction de l'oxygène (réduction de l'oxygène, consommation des électrons formé avec formation de l'eau.

Le catalyseur à base de palladium associé au bismuth comme promoteur a été utilisé dans la réaction d'oxydation du lactose [Hendriks et al., 1990]. Il est rapporté aussi que le bismuth (Bi) et le plomb (Pd) étaient les promoteurs les plus utilisés associés au catalyseur à base de platine (Pt) pour la réaction d'oxydation du propylène glycol [Markusse et al., 2001].

Afin de donner une explication adéquate des aspects cinétiques de cette réaction, il est important de distinguer deux types de régimes: le premier type est nommé régime cinétique intrinsèque, c'est-à-dire la vitesse de réaction est uniquement déterminé par la réaction chimique au niveau des sites catalytiques, cependant elle n'est pas limitée par le transfert de masse et la diffusion des réactifs. Le second régime est limité par le transfert et la diffusion de l'oxygène [Horanyi, 1994]. La quantité d'oxygène présente à la surface du catalyseur a une grande influence sur le comportement du catalyseur, en particulier sur sa désactivation. La désactivation du catalyseur est un problème majeur dans l'oxydation avec les catalyseurs à base de métaux nobles et a fait objet de nombreux travaux et études.

2.5 Cinétique et mécanisme d'oxydation :

En général, l'étude cinétique d'une réaction chimique permet dans un premier temps de comprendre les étapes de la progression du système réactionnel. Les informations ainsi recueillies sont utilisées pour l'interprétation des mécanismes, le comportement moléculaire et les phénomènes catalytiques. Toutes ces données peuvent être ultérieurement appliquées dans le dimensionnement du réacteur ou encore la conception et l'optimisation du procédé [Markusse, et al., 1998].

Plusieurs modèles cinétiques de l'oxydation catalytique des sucres ont été proposés à partir des résultats expérimentaux [Vinke et al., 1992 ; Markusse, et al., 2000; Vleeming et al., 1997]. La plupart d'entre eux sont basés sur la cinétique de *Langmuir-Hinshelwood*, à l'exception du modèle de Markusse et al., [1999]. Ce dernier est une modification du

modèle proposé par Vleeming et al., [1997] qui combine l'électrochimie à la catalyse hétérogène. La principale caractéristique du modèle de Markusse et al., [1999] réside dans la description de la désactivation et la réactivation du catalyseur. En effet, la réactivation est une fonction dépendante du potentiel électrochimique, ce qui est selon Mallat et Baiker la clé pour comprendre les réactions d'oxydation [Mallat et Baiker, 1994a ; b ; Mallat et al., 1995].

2.6 Mécanisme d'oxydation catalytique du lactose :

Besson et Gallezot [2000] et récemment Belkacemi et al. [2007] ont montré que l'oxydation du lactose (Figure 3), se produit suivant un mécanisme très similaire à celui de l'oxydation du glucose en présence d'un catalyseur bimétallique Bi-Pd. Au cours de la réaction, il se produit simultanément une étape d'adsorption du lactose à la surface active du catalyseur et une étape de déshydrogénation du lactose pour former la lactone comme produit intermédiaire suivie de la libération d'hydroxyde OH^- qui conduit à la formation de l'acide lactobionique. Ensuite, les ions H^+ et OH^- désorbés réagissent pour former de l'eau, et les sites actifs à la surface de catalyseur sont alors libérés. Cette dernière étape peut être accélérée en augmentant le pH du milieu réactionnel.

La désorption de l'ALB est très élevée en milieu alcalin, le mécanisme réactionnel de la déshydrogénation-oxydative est réalisé sur une base continue. Lorsque la réaction ne se fait pas en milieu alcalin, le catalyseur se désactive en raison d'une forte adsorption d'ALB sur les sites actifs. (Figure 3).

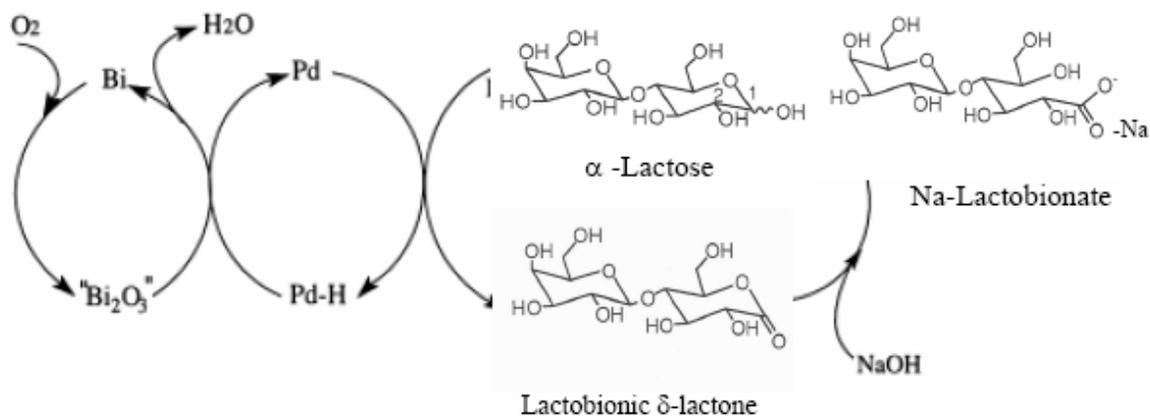


Figure 3 : Mécanismes de l'oxydation catalytique de lactose sur un bimétallique Pd-Bi

Tokarev et al. [2006] ont observé que la vitesse d'isomérisation du lactose en lactulose est négligeable comparativement avec la réaction d'oxydation du lactose en acide lactobionique (Figure 4). Leurs résultats ont aussi montré que le changement de potentiel électro-chimique au niveau du catalyseur était important à cause de la transformation du lactose en acide lactobionique, car en effet la vitesse de formation du 2-keto ALB est très faible et n'a pas d'incidence sur le potentiel électro-chimique du catalyseur.

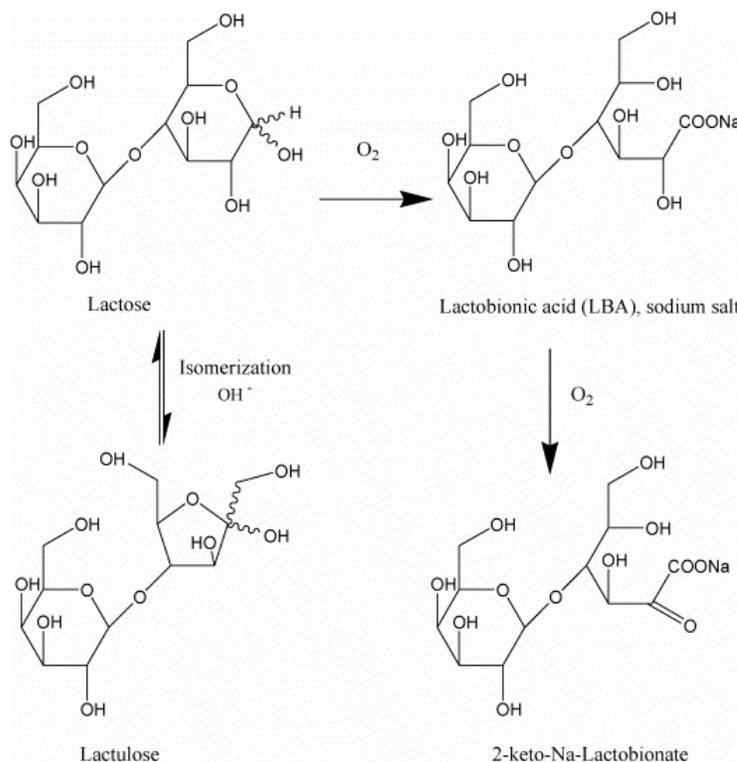


Figure 4 : Oxydation du lactose

Ils ont aussi supposé que le lactose participe à la réaction comme un semi-acétal (α -ou β -lactose), qui est oxydé et déshydrogéné à la surface du catalyseur en acide lactobionique (ALB). Ce cheminement a été confirmé par analyse spectroscopique IR des électrodes en Pt et en or qui ont mis en évidence la présence de l'acide lactobionique- δ -lactone comme un intermédiaire dans la réaction d'oxydation du lactose en milieu alcalin [Druliolle et al., 1995]. Toutefois, la réaction peut également avoir lieu en milieu acide (Figure 5). Ainsi,

deux mécanismes complémentaires d'oxydation de lactose pourraient être envisagés (Figure 3 et Figure 5).

La réaction d'oxydation du lactose en milieu acide est lente à cause de la forte adsorption de l'acide lactobionique à la surface du catalyseur ce qui implique par conséquent sa désactivation. Un tel comportement est typique des réactions d'oxydation conduisant à la formation d'acides carboxyliques [Mallat et Baiker, 1994b].

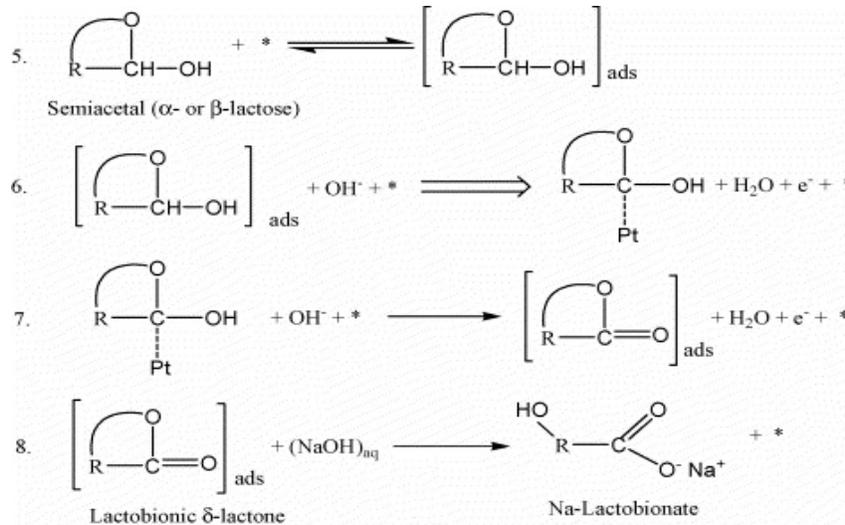


Figure 5 : Mécanismes d'oxydation catalytique de lactose dans un milieu alcalin

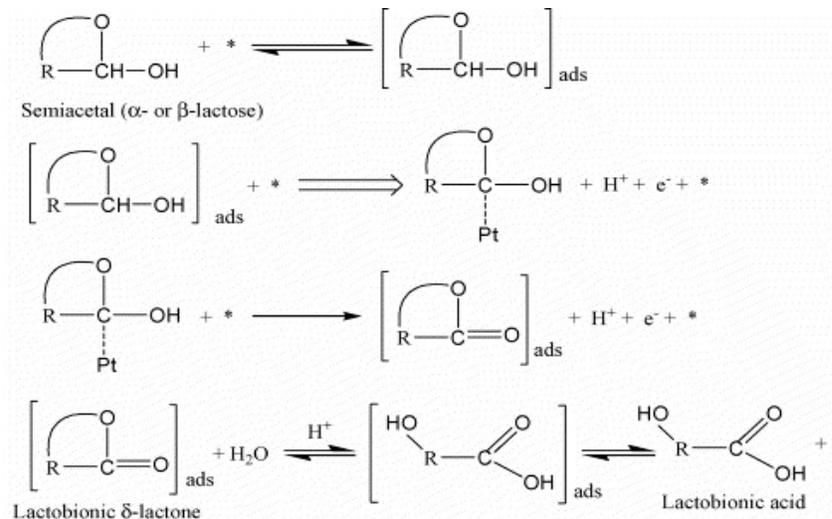


Figure 6 : Mécanismes d'oxydation catalytique de lactose dans un milieu acide

La réaction d'oxydation du lactose est plus efficace en milieu basique, dont le mécanisme réactionnel est décrit ci-dessus (Figure 5).

Les séquences de l'oxydation du lactose incluent en premier lieu une adsorption moléculaire de l'oxygène : $O_2 + 2^* \leftrightarrow O_2^*$, ou une adsorption dissociative : $O_2 + 2^* \leftrightarrow 2O^*$. La réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin implique la participation de l'eau et le transfert de deux électrons dans le cas d'une adsorption atomique : $O^* + H_2O + 2e^- \Rightarrow 2OH^- + ^*$, et de quatre électrons dans le cas d'une adsorption moléculaire : $O_2^* + 2H_2O + 4e^- \Rightarrow 4OH^- + ^*$. L'espèce hydroxyde (OH^-) pouvant s'adsorber à la surface du catalyseur de manière suivante : $OH^- + ^* \leftrightarrow ^*OH^-$, en milieu alcalin cette réaction peut entraîner la formation de l'oxygène atomique adsorbé et de proton (H^+): $OH^- + ^* \rightarrow O^* + H^+ + 2e^-$. Les protons réagissent rapidement avec les ions hydroxydes pour former de l'eau.

Par contre, dans un milieu acide l'adsorption de l'eau conduit à la formation d'atome d'oxygène adsorbé à la surface du catalyseur : $H_2O + ^* \rightarrow O^* + 2H^+ + 2e^-$.

Pour amorcer la réaction du procédé, l'étape d'adsorption du réactif A (lactose) est nécessaire (Figure 4, étape 5). Le produit est formé par l'abstraction de proton qui exige non seulement des sites vacants à la surface du catalyseur mais aussi la présence d'ions hydroxyde libre (OH^-) (Figure 6, les étapes 6, 7) avec la formation de ALB δ -lactone comme intermédiaire. L'hydrolyse basique de δ -lactone adsorbé produit le sel ALB (lactobionate de sodium) (Figure 6, l'étape 8).

Ce mécanisme assez complexe décrit les principales caractéristiques des réactions d'oxydation catalysées par les métaux nobles en phase aqueuse telles que proposées par Gangwal et al. [2005]. Un résumé du mécanisme est présenté dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Mécanismes détaillés des différentes voies d'oxydation catalytique du lactose.

	N ⁽¹⁾	N ⁽²⁾	N ⁽³⁾	N ⁽⁴⁾
1. $O_2+* \equiv O_2^*$	1	0	0	0
2. $O_2+2* \equiv 2O^*$	0	1	0	0
3. $O_2^*+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^- +^*$ (alkaline)	1	0	0	0
4. $O^*+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^- +^*$ (alkaline)	0	2	1	1 (1)
5. $A^* \equiv A^*$	2	2	0	0
6. $A^*+OH^* \rightarrow B^*+H_2O+e^-+*$	2	2	0	0
7. $B^*+OH^* \rightarrow C^*+H_2O+e^-+*$	2	2	0	0
8. $C^*+(NaOH)_{aq} \rightarrow Na^+ P^-+*$	2	2	0	0
9. $H^++OH^- \rightarrow H_2O$ (fast)	0	0	1	2
10. $OH^*+* \rightarrow O^*+H^++2e^-$ (alkaline)	0	0	1	0
11. $H_2O+* \rightarrow O^*+2H^++2e^-$ (neutral)	0	0	0	1
12. $OH^*+* \equiv OH^*$	4	4	0	0

$N^{(1)}, N^{(2)} : 2A+O_2+2(NaOH)_{aq} \equiv 2Na^+P^-+2H_2O, N^{(3)}, N^{(4)}, 0=0.$

2.7 Désactivation du catalyseur :

La désactivation du catalyseur est un problème majeur qui rend le processus d'oxydation en présence d'oxygène non-compétitif par rapport aux procédés enzymatiques et chimiques.

La désactivation du catalyseur dépend de différents facteurs :

- La nature du catalyseur ;
- Les espèces en solution ;
- Les conditions opératoires de la réaction.

Plusieurs travaux décrits ci-dessous mettent en évidence des techniques pour limiter la désactivation du catalyseur au cours des réactions d'oxydation.

2.7.1 Désactivation par suroxydation :

Le blocage des sites actifs par la forte adsorption de l'oxygène est un phénomène fréquent observé durant les réactions d'oxydation du lactose et du glucose. Ceci a été largement revu et rapporté dans la littérature [Gupta et al., 1967 ; Van Dam et al., 1987 ; 1990 ; Schuurman et al., 1992]. En se basant sur les mécanismes classiques de l'oxydation, les sites catalytiques sont initialement à l'état métallique (M^0) [Besson et Gallezot, 2000 ; Di Cosimo et Whitesides, 1989 ; Belkacemi et al., 2007]. Les observations faites montrent que la vitesse de la réaction d'oxydation est plus élevée à la surface d'un métal réduit que celle d'un métal oxydé. Par conséquent, après chaque réaction d'oxydation, le catalyseur doit être réduit sous un courant d'hydrogène [Kiyoua et al., 1976 ; Jacquet et al., 1985].

La quantité d'oxygène fournie au milieu réactionnel doit être proprement ajustée à la vitesse de sa consommation [Jacquet et al., 1985]. Ce qui signifie dans ce cas que la réaction fonctionnerait sous un régime limité en termes de transfert de matière en oxygène où la vitesse de consommation de l'oxygène est l'étape gouvernant la cinétique. Lorsqu'on travaille en régime cinétique, la quantité d'oxygène à la surface du catalyseur n'est pas l'étape limitante, ce qui résulte en une quantité excessive d'oxygène couvrant la surface du catalyseur qui entraîne une baisse de son activité. Ce phénomène fréquemment observé est appelé aussi « empoisonnement par l'oxygène ».

Le catalyseur désactivé peut-être régénéré en remplaçant l'atmosphère oxydative (oxygène) par de l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) pendant une courte période [Mallat et Baiker, 1994b]. Cependant, l'activité catalytique baisse consécutivement aux cycles d'oxydation [Jelemensky et al., 1997]. À l'évidence, ce phénomène a une grande importance pratique, comme en témoigne le grand nombre de rapports et d'articles sur les aspects techniques du processus réactionnel [Cort et al., 1956 ; Tomlinson et al., 1978 ; Tsujino et al., 1992].

2.7.2 Désactivation par forte adsorption des sous-produits de la réaction :

La forte adsorption des sous produits de la réaction peut également conduire à la désactivation du catalyseur, et ce phénomène est appelé «empoisonnement chimique» [Jankiewicz et al., 1991 ; Schuurman et al., 1992a ; b].

Plusieurs études ont traité le phénomène de désactivation causé par les sous-produits de réactions d'oxydation du lactose et du glucose en phase aqueuse [Mallat et Baiker, 1991 ; 1994b; Van Dam, 1987]

Dans le cas d'une oxydation électrochimique du lactose ces sous produits (tels que lactone, 2-Keto ALB et autres) sont formés dans un intervalle de potentiels électrochimiques faibles. La formation de ces composés implique le remplissage des sites actifs du catalyseur ainsi qu'une perte considérable de son activité. D'autre part, l'absorption des produits comme l'acide carboxylique à pH faible empêche les réactifs d'atteindre les sites actifs. On peut remédier à ce problème en travaillant à des pH basiques [Kokoh et Alonso-Vante, 2006], ou en éliminant ces produits du mélange réactionnel par échange d'ions ou par électrodialyse.

Toutefois, étant donné les similitudes entre la désactivation par suroxydation et celle par empoisonnement chimique, il est très difficile de faire la distinction entre les deux phénomènes.

2.7.3 Modification de la structure du catalyseur :

La corrosion et la restructuration des particules métalliques de groupe Pt à la surface du catalyseur conduit à une désactivation irréversible [Ostwald, 1897; Mallat et al., 1994 ; Horanyi, 1994]. Ce processus commence initialement par l'agglomération des particules métalliques à température ambiante. Cette restructuration est attribuée à la dissolution (leaching) des particules métalliques dans le milieu réactionnel, ainsi que leur re-déposition en formant des particules plus stables. Ce processus appelé migration atomique (Ostwald ripening) [60], est accéléré par le pouvoir chélateur des molécules telles que les acides carboxyliques, acides aldoniques et l'acide lactobionique (ALB), à des potentiels chimiques de catalyseur et pH élevés ou en présence d'une quantité excessive d'oxygène [van den Tillaart, 1994; Mallat et al., 1991; Forham et al., 1996; 1997]. En principe, la dissolution du métal peut être minimisée en maintenant le catalyseur à l'état réduit et en contrôlant la quantité d'oxygène du milieu réactionnel. Toutefois, au cours de l'oxydation ou durant la présence des acides (poly) hydroxydes il y aura encore un risque potentiel de désactivation qui doit être pris en compte dans des applications pratiques.

2.8 Sélection d'un métal actif :

Les métaux ayant un potentiel redox élevé sont moins sujets à une suroxydation. Les métaux du groupe platine ont un meilleur potentiel redox par rapport à d'autres métaux. Van Dam et al. [1987 ; 1990], Karski et al. [2006] Gangwal et al. [2005] ont révélé que le Pt et le Pd offrent plus de résistance contre la désactivation et possèdent une meilleure activité et sélectivité pour l'oxydation du lactose en phase liquide. Selon ces mêmes auteurs, la résistance d'un métal peut être classée comme suit : Pt > Ir > Pd > Rh > Ru. En outre, les cristallites métalliques du catalyseur qui ont une taille inférieure à 2 nm s'oxydent plus facilement et plus rapidement [Nakayama et al., 1982 ; Jacquet et al., 1985] et présentent une plus faible activité catalytique [Frelink et al., 1995; Röper, 1991].

2.9 Promoteur de catalyseur :

Au cours de ces dernières années, plusieurs catalyseurs à base du Pt et du Pd combinés avec les métaux Bi, Pb, Sn, Te et Cd utilisés comme promoteurs ont généré un très grand intérêt en ce qui concerne leurs applications pour l'oxydation du lactose et du glucose [Lefranc, 1999; Haines, 1976 ; Mallat et Baiker, 1994b ; Besson et Gallezot, 2000]. Ces promoteurs sont eux-mêmes inactifs dans les conditions d'oxydation, mais peuvent considérablement améliorer la vitesse de la réaction [Ostwald, 1897; Mallat et al., 1993; Hronec et al., 1993; Shehar et al., 1997], et optimiser les sélectivités ainsi que l'activité du catalyseur [Akada et al., 1993 ; Kimura et al., 1993]. Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter l'effet promoteur, mais aucun d'entre eux ne pourrait être prouvé pour l'effet catalytique promoteur sans ambiguïté. Quelques explications plausibles sont énumérées ci-dessous.

(i) L'une des explications les plus acceptées est l'effet de blocage géométrique «geometric bloking effect» dit aussi «ensemble effect» [Jankiewicz et Soleniewicz , 1991 ; Okada et al., 1967; Gomes et al., 2004; Mallat et al., 1993] qui est illustré dans la Figure 7 où un catalyseur bimétallique Bi-Pd est donné comme exemple. Il est supposé que le promoteur (Bi) agit comme un agent bloqueur des sites diminuant ainsi la taille de l'ensemble de sites actifs et par conséquent réduisant la vitesse de formation des intermédiaires poisons. Cette

interprétation est également acceptée dans plusieurs études dans le domaine de l'oxydation ou de la déshydrogénation électrochimique [Jiang et al., 1993].

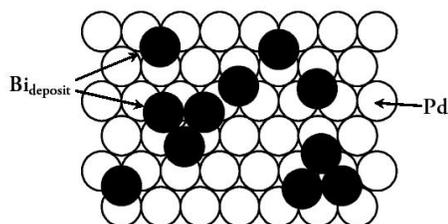


Figure 7 : Représentation schématique de l'effet de blocage géométrique (*Geometric blocking effect.*)

(ii) Un autre modèle suppose l'existence de la formation d'un complexe entre les réactifs à la surface de l'atome Pt ou Pd, et/ou au voisinage de la charge positive du promoteur Bi ou Pb (Figure 8) [Haines, 1976 ; van der Wiele, 1987 ; Fordham et al., 1996 ; Gallezot, 1997]. Cette interaction peut s'expliquer par la forte régiosélectivité pour l'oxydation des polyalcools au niveau de la position de groupement fonctionnel au carbone 2. De même, on observe qu'une sélectivité importante au cours de l'oxydation de groupe secondaire OH au sein d'un composé 1,2-diol. Ceci est attribué à la formation de complexes entre le réactif et l'atome de bismuth (Figure 9) [Jiang et al., 1993].

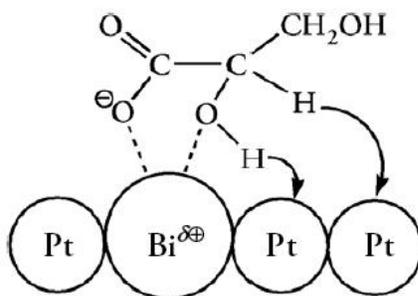


Figure 8 : Complexes formés entre l'alcool polyfonctionnel et le promoteur (Bi)

(iii) l'amélioration de la sélectivité d'une réaction d'oxydation catalytique peut être attribuée à la bi-fonctionnalité du catalyseur, en supposant que l'oxygène ou le groupe OH

s'adsorbent sur l'atome de promoteur impliqué dans l'oxydation du lactose ou du glucose [Parsons et Vander Noot, 1988; Abbadì et al., 1997]. De la même manière, le bismuth pourrait agir comme un co-catalyseur par la modification des propriétés d'adsorption de l'oxygène ou de l'espèce oxydante. Ainsi, en raison de sa plus grande affinité pour l'oxygène, ce dernier peut protéger le métal du groupe-Pt de la suroxydation [Hamm et al., 1998]. Par conséquent au cours de la réaction, le bismuth serait dans un état oxydé plus élevé que le métal actif Pt ou Pd.

(iv) La formation d'un composé intermétallique (alliage ordonné), entre le composant actif Pt ou Pd et l'atome de promoteur Bi, Pb ou Te a également fait l'objet d'une large investigation [Nicoletti et Whitesides, 1989 ; Santacesaria et al., 2003]. Néanmoins, le lien univoque entre la formation de l'alliage et le changement dans les propriétés catalytiques reste à prouver.

(v) Récemment, dans l'oxydation du glucose et du lactose, le rôle du promoteur a été attribué à la lixiviation partielle de Bi en Bi^{3+} et la formation d'un complexe homogène [91]. Il est clair que la détermination de l'état d'oxydation des métaux actifs et les promoteurs au cours de la réaction est crucial pour évaluer les modèles proposés.

2.10 Réaction d'oxydation dans un réacteur triphasique gaz-liquide-solide :

Les procédés de la chimie fine mettent en jeu différents types de réaction de façon continue ou discontinue, dans des réacteurs de volumes pouvant aller de quelques centaines de cm^3 jusqu'à plusieurs dizaines de m^3 . Les choix technologiques peuvent en outre être imposés par des contraintes chimiques comme les conditions opératoires ou le choix des matériaux. Pour garantir les bonnes performances et une sélectivité élevée d'un procédé d'oxydation, il est nécessaire d'avoir une concentration en oxygène dissous la plus faible possible, sous peine de désactiver les sites catalytiques, malgré le fait qu'une teneur élevée favorise la cinétique propre de la réaction. L'obtention du couple optimal réactivité - consommation de l'oxygène nécessite une modélisation fine du couplage entre la cinétique chimique (intégrant la désactivation du catalyseur) et le transfert de matière. Les choix les plus importants pour la mise en œuvre d'une réaction d'oxydation et la conception d'un réacteur sont les suivants :

- volume du réacteur ;
- homogénéité du milieu réactionnel (agitation);
- conditions expérimentales (température, pH, débit et concentrations des réactifs).

2.11 Influence des conditions expérimentales :

2.11.1 Influence du débit d'alimentation en oxygène :

Le débit d'alimentation en oxygène est l'un des paramètres clé dans l'oxydation du lactose en présence du catalyseur (Bismuth / Palladium) [Jacquet et al., 1985] ou le catalyseur (Platine / Palladium) [Haines, 1976]. La vitesse de réaction peut être diminuée en raison d'un manque d'oxygène ou par la suroxydation du catalyseur dans le cas d'une alimentation en excès d'oxygène.

Dans un régime limité par le transport de l'oxygène, la vitesse de la réaction peut être très faible et le catalyseur peut se désactiver à cause de l'adsorption de composés gazeux, des produits ou des sous-produits de la réaction. Lorsque la quantité d'alimentation en oxygène est élevée et dépasse la quantité d'oxygène consommé dans la réaction d'oxydation, l'oxygène s'accumule dans la solution et à la surface du catalyseur entraînant sa désactivation par suroxydation.

2.11.2 Influence du pH :

Similairement aux réactions d'oxydation d'autres molécules [Governo et al., 2004 ; Mallat et al., 1995 ; Mallat et Baiker, 1991], l'oxydation catalytique du lactose est très sensible aux variations de pH de la solution. À des valeurs de pH faible, la vitesse de réaction est lente à cause de l'inhibition du catalyseur par le produit de la réaction, l'ALB qui reste fortement adsorbé à la surface du catalyseur [Vinke et al, 1992]. À des pH alcalins avoisinant 9, l'activité catalytique est plus élevée. Par contre, à pH plus élevé, la solution du lactose devient jaune ou marron en raison de son isomérisation et de la dégradation du catalyseur par dissolution du support mésoporeux de type SBA-15 [Belkacemi et al., 2007].

2.11.3 Influence de la température :

Pour toutes les réactions d'oxydation catalytique, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la température selon la loi d'Arrhenius, et dans de nombreux cas une augmentation de 10°C multiplie la vitesse de la réaction par un facteur compris entre 1,5 et 3 [Klauser, 1991; Trambouze et Ezen, 2002].

Tokarev et al. [2006] ont rapporté que le changement de la température dans la réaction d'oxydation du lactose en présence d'un catalyseur à base de Pd supporté sur l'alumine Al_2O_3 fait augmenter l'activité catalytique et l'effet est très similaire aux résultats obtenus avec différents pH.

CHAPITRE 3

HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS DU TRAVAIL

3.1 Hypothèses de travail :

Les travaux antérieurs menés dans notre laboratoire par Belkacemi et al. [114], pour la réaction d'oxydation catalytique du lactose en ALB ont montré que l'ajout de l'oxygène dans le milieu réactionnel est un paramètre crucial, pour une conversion et une sélectivité élevée pour la formation de l'ALB et permet d'éviter la suroxydation du catalyseur. Dans le cadre de ce travail, et dans un souci d'optimiser les conditions de la réaction d'oxydation du lactose en acide lactobionique et d'améliorer les performances du catalyseur en termes d'activité, sélectivité et stabilité, il est très important de prévenir et contrôler à son minimum le phénomène de désactivation du catalyseur par suroxydation.

On émet l'hypothèse que la manière d'introduire l'oxygène dans le réacteur ainsi que l'optimisation des paramètres de réaction pourraient garantir un comportement stable de la réaction et du catalyseur maximisant la conversion à des vitesses élevées tout en ayant une sélectivité totale envers l'ALB.

3.2 Objectifs :

L'objectif global de ce travail est de valoriser le lactose par sa transformation en ALB par le biais de l'oxydation partielle catalytique en utilisant un nouveau catalyseur bimétallique Pd-Bi supporté sur de la silice mesostructurée. En s'appuyant sur les conclusions des travaux effectués précédemment par Belkacemi et al [2007], qui sont :

- Le catalyseur (1.02% Pd 0,64% Bi/SBA-15) est 100% sélectif en vers l'ALB avec une conversion totale de 96% après 3 heures de réaction.
- La meilleure façon d'obtenir les taux élevés de conversion de lactose a été de contrôler la quantité moyenne d'oxygène dissous dans la réaction, en vue de protéger le catalyseur de la suroxydation.
- Le catalyseur a montré une stabilité après 3 heures de réaction dans les conditions expérimentales ; températures (50 – 65), pH (7-10).

Le projet proposé rentre dans une démarche et investigation, pour tenter de comprendre le comportement et déterminer les processus qui sont à l'origine de l'oxydation du lactose en acide lactobionique (ALB) ainsi que les conditions favorables et optimales pour une meilleure conversion dans un minimum de temps.

3.3 Objectifs spécifiques :

- 1 L'optimisation des conditions opératoires pour un meilleur fonctionnement du procédé d'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique ;
- 2 La compréhension du mécanisme réactionnel d'oxydation du lactose employant le catalyseur mis au point;
- 3 La compréhension du rôle et de l'influence de l'oxygène dans cette réaction.

CHAPITRE 4

METHODES EXPERIMENTALES

Pour mener à bien les différentes expériences de ce travail, on avait besoin des produits chimiques et équipements suivants :

4.1 Produits chimiques utilisés :

On a utilisé les produits chimiques suivants pour la réalisation des différentes expériences :

- Acide pluronique P123 (BASF) ;
- TEOS (Sigma Aldrich) ;
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) ;
- $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) ;
- Monohydrate de lactose (Sigma Aldrich) ;
- Acide lactobionique (Sigma Aldrich) ;
- Solution de NaOH 50% (Fluka) ;
- Solution d'acétate de sodium NaOAc (Fluka) ;

4.2 Équipements :

Les équipements utilisés sont :

- Bain ultrasonique (Transsonic T310) ;
- Une plaque magnétique chauffante (Fisher) ;

- Montage d'un réacteur agité d'un 1 litre (AceGlass, USA) avec un dispositif pour le contrôle de la température;
- pH mètre couplé à un titrateur (Mettler Toledo Titrator) ;
- Sonde à oxygène OOIensors (Ocean Optics) ;
- HPLC ICS-2500 Dionex, équipé d'une colonne CarboPac PA1 et d'un détecteur ampérométrique (électrode en or avec une électrode de référence Ag/AgCl).

La figure 9 suivante représente le dispositif expérimental utilisé qui est composé d'un réacteur en verre muni d'un agitateur relié à un bain thermostaté pour régler et contrôler la température, d'une sonde à oxygène pour suivre la variation instantanée de la concentration de l'oxygène dans la solution au cours de la réaction, et d'un titrateur pour maintenir un pH constant.

Ce dispositif est relié à deux bouteilles, une pour l'oxygène qui va permettre d'effectuer la réaction, et une autre d'azote pour le dégazage.

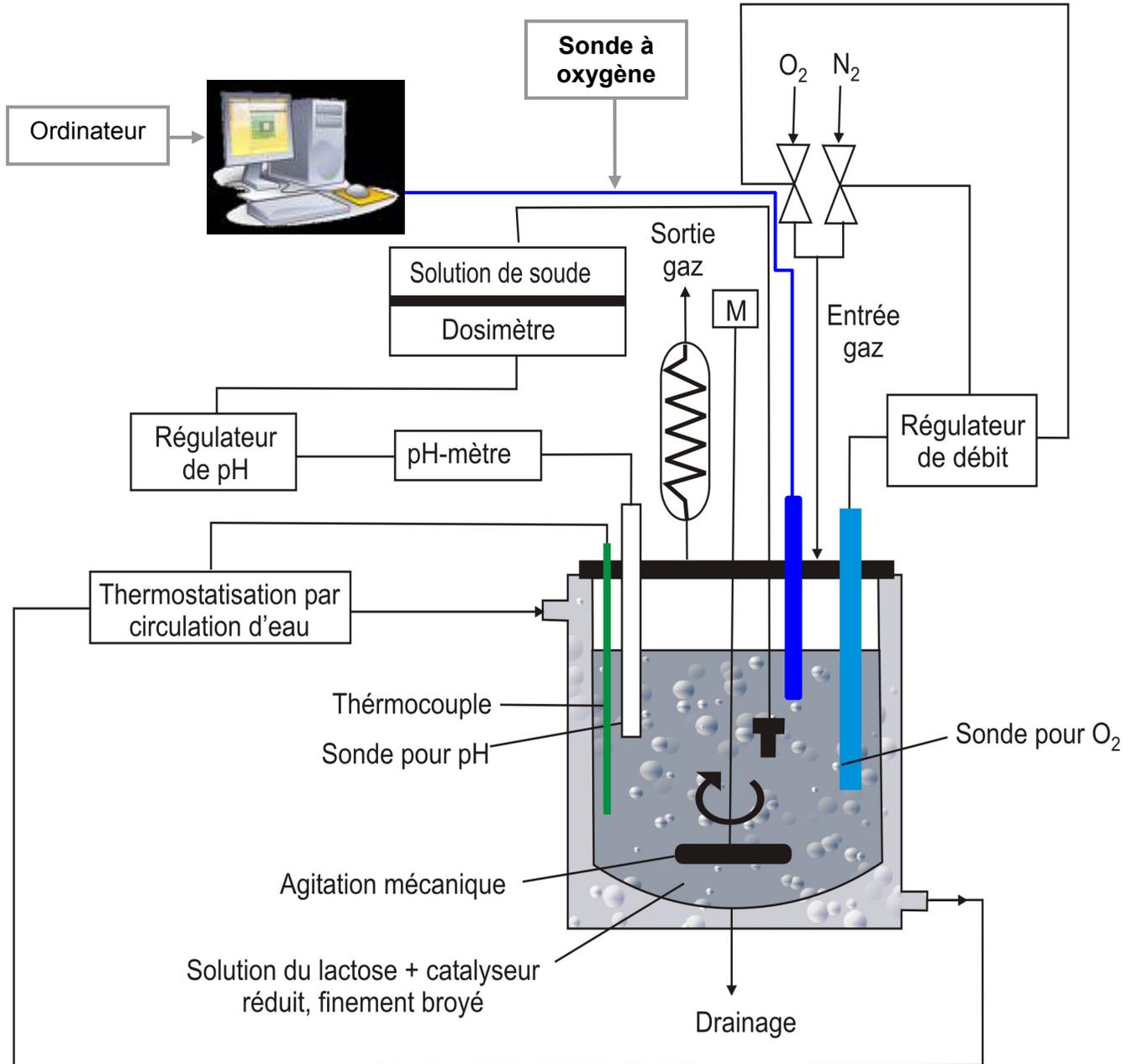


Figure 9 : Schéma du dispositif réactionnel.

4.3 Protocole expérimental :

4.3.1 Synthèse de catalyseur Bi-Pd/SBA15 :

Lors de la formation du support de catalyseur, SBA-15, l'hydrolyse et la condensation du tétraéthylorthosilicate en milieu très acide ($\text{pH} < 1$) génère des espèces siliciques chargées positivement (I^+), qui s'organisent autour d'un surfactant non-ionique selon un mécanisme d'interaction $\text{S}^0/\text{H}^+|\text{Cl}^-/\text{I}^+$ [Zhao et al., 1998].

Suivant les deux étapes de la méthode décrite par Zhao et al. [1998], le support SBA-15 est synthétisé dans un milieu acide on utilisant un copolymère triblock poly(éthylène glycol)-poly(propylène glycol)-poly(éthylène glycol) (P123) comme surfactant. Dans un bécher de 1000 ml on commence par dissoudre 21.1g de copolymère triblock (P123) dans 658g d'une solution de HCl à 2N sous agitation à la température ambiante. Une fois la totalité de solide (P123) dissoute, on chauffe la solution obtenue à une température de 40°C puis on ajoute, goutte à goutte, 73g de tetraethylorthosilicate (TEOS). La solution du mélange obtenue, caractérisée par un précipité blanc est laissée dans l'étuve sous agitation à une température de 40°C pendant 3 heures. Ensuite, on transfère le mélange dans une bouteille en pyrex bien fermée et on la laisse à l'étuve à 100°C pendant 24 heures.

Le précipité produit est filtré, lavé abondamment avec de l'eau déionisée, ensuite lavé avec de l'éthanol puis séché à la température ambiante après filtration. Finalement on obtient une poudre blanche fine qui est calcinée dans un four programmable à 540°C pendant 5 heures avec une rampe de 3°C/min.

4.3.2 Imprégnation du support SBA15 avec Pd et Bi :

Les catalyseurs monométalliques à base de palladium et les catalyseurs bimétalliques Pd-Me (Bi) ont été obtenus par imprégnation avec excès de solvant (eau déionisée). La charge totale de métal n'excédait pas 1,2% pour le palladium et 0,64% pour le Bismuth.

Pour déposer 1.2%w de Pd sur 1g de SBA-15, la masse du précurseur $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ correspondante au Pd a été dissoute dans de l'eau déionisée par sonication. La solution obtenue a été ajoutée à la poudre SBA-15 et laissée sous agitation à température ambiante

pendant 24h afin d'obtenir une dispersion homogène des particules de Pd. La poudre obtenue a été séchée dans une étuve à 100°C avant d'être calcinée à 540°C pendant 5 heures avec une rampe de 3°C/min.

Le précurseur $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté au catalyseur au palladium pour préparer les catalyseurs Pd-Bi en imprégnant le bismuth de la même manière que le palladium fut imprégné. Les catalyseurs mono et bimétalliques ont été réduits pendant 3h à 400°C en présence d'hydrogène.

4.4 Protocole expérimental d'oxydation du lactose en ALB :

La réaction d'oxydation du lactose dans le réacteur agité a été étudiée dans des conditions où la phase liquide évolue en système fermé et la phase gazeuse en système ouvert. Plusieurs tests expérimentaux préliminaires ont été réalisés, ils correspondent à différentes conditions de température, de pH, de concentration initiale des réactifs, de débit et de la manière d'introduction d'oxygène.

Les réactions d'oxydation catalytique de lactose ont été effectuées de la manière suivante :

- On introduit la solution de lactose (0,7206 g du lactose dans 100 ml d'eau déionisée) qu'on a précédemment préparé à une concentration donnée, dans le réacteur ;
- On met l'agitation à 300 rpm et on procède au dégazage pendant 30 minutes avec de l'azote (on peut suivre sur l'écran d'ordinateur la variation de la concentration de l'oxygène dans la solution grâce à la sonde d'oxygène) ;
- On fixe la température de la réaction désirée à l'aide d'un bain thermostaté ;
- On stabilise le pH à l'aide du titrimètre qui va maintenir un pH fixe tout au long de la réaction par l'ajout d'une solution de NaOH 1M.

À une concentration d'oxygène dans la solution égale à zéro,

- on introduit 0,15g de catalyseur Pd/Bi-SBA15 pour 100 mL de solution de lactose et on injecte l'oxygène à un débit constant, on met l'agitation à 1100 rpm (cette étape correspond à $t=0$) de la réaction ;

- on procède à l'échantillonnage toutes les 10 minutes. Après dilution et filtration des aliquots, on analyse les échantillons avec HPLC.

4.5 Fonctionnement de la sonde à oxygène :

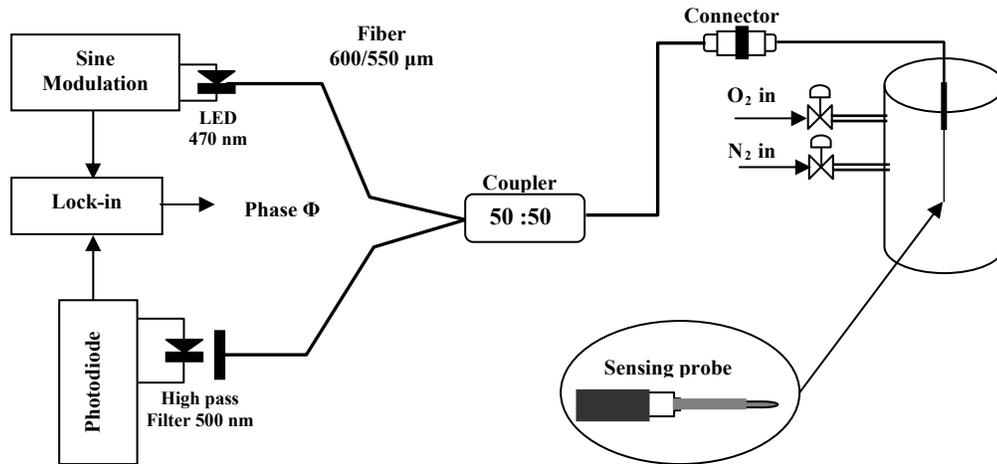


Figure 10 : Schéma du principe de fonctionnement de la sonde d'oxygène.

La sonde à oxygène utilisée (figure 10) est constituée d'une source d'irradiation de type diode électroluminescente (LED 470 nm) et d'un système de détection formé par un photo-détecteur couplé à un filtre passe haut ($\lambda > 550$ nm) pour éliminer toute réflexion de la lumière issue de la LED. Le flux lumineux de la photodiode est modulé par une onde sinusoïdale. En raison de la faible puissance du signal de fluorescence (quelques nW), la sonde est munie aussi d'un amplificateur couplé à une détection synchrone et une fibre optique qui est placée dans une enceinte étanche.

La mesure de la concentration en oxygène par voie optique repose sur les propriétés de luminescence d'un revêtement déposé sur l'extrémité de la fibre optique. La luminescence est la propriété qu'ont certaines substances à restituer sous forme de photons d'énergie ($E = h\nu$), une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation d'origine diverse. Il s'agit donc de la désactivation d'une molécule excitée vers un état énergétique moins élevé. Ces matériaux fluorescents ont donc la propriété, lorsqu'ils sont excités, d'émettre de la lumière à une longueur d'onde supérieure à celle d'excitation.

La fluorescence est un phénomène lumineux dont la durée de vie est comprise entre 10^{-12} et 10^{-5} secondes. Les molécules fluorescentes introduites dans ces revêtements ont la particularité d'être sensible à l'oxygène. Ce gaz (oxygen quenching), a pour effet de faire diminuer de façon linéaire l'intensité de fluorescence dite *Volmer* mais également la durée de vie de fluorescence. En fonction de la concentration en oxygène, les résultats de la fluorescence sont interprétés et convertis par des corrélations à l'aide de deux logiciels ; *Tautheta lifetime* Host qui récupère les mesures de l'intensité des longueurs d'onde et *OOISensors* avec lequel la calibration de la sonde est faite. Cela nous donne la concentration de l'oxygène en ppm ou en pourcentage. La courbe de calibration est obtenue pour une concentration en O₂ comprise entre 0 et 20 %.

4.5.1 Calibration de la sonde à oxygène :

Avant de commencer toute mesure de la concentration en oxygène, il est nécessaire de faire la calibration de la sonde à deux différentes températures, exemple (0 et 65°C).

La technique de calibration est effectuée à l'aide du logiciel *OOISensors*, elle consiste à placer les deux valeurs de la concentration d'oxygène (0 ppm à 0°C et 0 ppm à 65°C) sur la courbe de calibration déjà prédéfinie sur le logiciel. Pour avoir ces valeurs il suffit de plonger la sonde dans une solution aqueuse à la température donnée et éliminer la totalité de l'oxygène dissous par un barbotage avec de l'azote. Quand la valeur de la concentration d'oxygène atteint zéro, on clique sur le bouton *Curve Fit* dans le logiciel, on effectue la procédure pour les deux températures et on enregistre les résultats avant de quitter le logiciel.

4.5.2 Influence du débit de l'oxygène :

Les réactions sont effectuées à différents débits d'oxygène pour des conditions expérimentales définies (T=65°C, pH=9 et l'agitation=1100 rpm). Se servant d'un débitmètre, on choisit et on contrôle le débit désiré, la variation de la concentration de O₂ est suivie instantanément à l'aide de la sonde, l'échantillonnage est effectué à chaque 10 minutes, puis les échantillons sont analysés par HPLC.

4.5.3 Procédures d'introduction de l'oxygène :

4.5.3.1 Première procédure (Avec saturation de la solution de lactose) :

Cette technique consiste à saturer initialement la solution de lactose avec de l'oxygène puis introduire le catalyseur. Après 10 min de réaction, on introduit l'azote pendant 5 min, on continue la réaction avec un cycle périodique d'envoi d'oxygène/azote dans le réacteur pour 10 et 5 min, respectivement pour une durée d'une heure, suivie d'un cycle oxygène/azote de 5 min chacun pour le reste du temps de la réaction. Ces expériences ont été effectuées à une température constante de 65°C, pH=9 et une agitation de 1100 rpm. L'échantillonnage est effectué à toutes les 10 min.

4.5.3.2 Deuxième procédure (sans saturation de la solution de lactose) :

Après avoir éliminé la totalité de l'oxygène contenu dans la solution par un dégazage avec l'azote pour une durée de 25 à 30 min, on introduit le catalyseur et l'oxygène simultanément. Le débit d'O₂ doit être fixé à 40 ml/min, suivi d'une alimentation en cycles périodiques, alimentation en oxygène de 10 min, pour un dégazage avec azote de 5 min pour la première heure, suivi d'un cycle oxygène/azote de (5/5) min chacun, pour le reste de la réaction, dans les conditions expérimentales suivantes : température de 65°C, pH=9 et une agitation de 1100 rpm. L'échantillonnage est effectué à toutes les 10 min.

4.5.3.3 Troisième procédure :

Cette technique est la même que la 2^{ème} procédure avec une petite différence dans les durées des cycles oxygène/azote qui sont comme suit: Une alimentation contrôlée en cycles périodiques oxygène/azote de 5 min pour l'oxygène suivie de 10 min de dégazage avec l'azote durant la première heure de la réaction. Pour la deuxième heure, le cycle oxygène/azote est de 10 min pour chaque gaz. Cette expérience a été effectuée à une température constante de 65°C, pH=9 et une agitation de 1100 rpm. L'échantillonnage est effectué à toutes les 10 min.

4.5.3.4 Quatrième procédure :

Cette technique est la même que la 2^{ème} procédure avec une petite différence dans les durées des cycles oxygène/azote qui sont : une alimentation en cycles périodiques, alimentation en oxygène pour une durée de 10 min suivie d'un dégazage avec azote pour 5 min, durant la première heure de la réaction. Pour le reste du temps de la réaction, le cycle oxygène/azote est de 5 min pour l'oxygène et 10 min pour l'azote. Cette expérience a été effectuée à une température constante de 65°C, pH=9 et une agitation de 1100 rpm. L'échantillonnage est effectué à toutes les 10 min.

Les expériences d'optimisation des conditions opératoires sont effectuées avec la procédure # 4. Différentes expériences ont été effectuées dans le but de montrer le comportement du catalyseur par rapport à son activité et efficacité, ainsi que l'influence des conditions expérimentales sur la cinétique de la réaction d'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique dans un milieu alcalin.

Les différentes conditions expérimentales concernent :

- a) la variation de débit de l'injection de l'oxygène dans le milieu réactionnel où le débit d'O₂ était de 80, 60, 50 et 40 ml/ min ;
- b) la variation de la température où on maintient le pH=9 et l'agitation à 1100 rpm, on étudie l'influence de la variation de la température pour des valeurs de 50, 60, 65 et 70 °C sur la cinétique de la réaction d'oxydation de lactose.
- c) la variation du pH où on maintient l'agitation et la température constantes (1100rpm, T=65°C) et on étudie l'influence de la variation de pH pour les valeurs de 8, 9 et 10 sur la cinétique et la vitesse de la réaction d'oxydation de lactose.
- d) la variation de la concentration initiale du lactose où on maintient constants la température, le pH et l'agitation aux valeurs de T=65°C, pH=9 et l'agitation à 1100 rpm et on varie la concentration initiale de la solution de lactose pour les valeurs de 21, 31 et 42 mM.

4.6 Effet de l'utilisation consécutive de catalyseur :

L'étude de la désactivation de catalyseur dans le cas de son utilisation consécutive, est faite dans les meilleures conditions expérimentales (débit d'oxygène, température, pH, concentration initiale de lactose). Le but est d'effectuer plusieurs réactions avec le même catalyseur. La technique consiste à récupérer le catalyseur après la réaction, le séparer de la solution par centrifugation, ensuite, effectuer une autre réaction dans les mêmes conditions avec le catalyseur récupéré, en tenant compte des pertes de masse du catalyseur au cours de la réaction et du processus de sa récupération.

4.6.1 Étude de recyclage de catalyseur :

Dans ce type de réaction, on a fait plusieurs réactions avec un catalyseur recyclé. L'expérience consiste à récupérer le catalyseur après la réaction le sécher, le calciner dans un four à une température de 500°C pour éliminer toutes les matières organiques éventuellement adsorbées sur sa surface, suivi d'une réduction sous un courant d'hydrogène à 450°C.

4.7 Analyse HPLC :

Les échantillons sont analysés en utilisant le système chromatographique DX –ICS 2500 (Dionnex, USA) équipé d'une pompe à gradient binaire GP50, et d'une colonne de séparation, CarboPac PA1 Dionex (4mm x 250mm) qui fonctionne à un débit 1 mL/min, le tout couplé à un détecteur ampérométrique pulsé équipé d'une électrode en or et d'une électrode de référence Ag/AgCl.

Dans cette technique d'analyse, on a utilisé de l'acétate de sodium (NaOAc) acheté chez Fluka et de la soude en solution (NaOH 50%, Fluka) pour la préparation des éluants. L'eau dé-ionisée a été utilisée comme solvant. Les solutions obtenues ont été filtrées et dégazées à l'hélium. Tous les solvants sont stockés dans des bouteilles fermées pressurisées à l'hélium (ces éluants permettent d'assurer une séparation rapide, ils nettoient la colonne et réactivent la surface de l'électrode).

Les deux éluant A et B (phase mobile) ont été préparés respectivement comme suit: éluant A = 0,1 M NaOH, éluant B = 0,1 M NaOH + 0,5 M NaOAc. Le débit a été fixé à

1 mL/min. Le gradient utilisé pour l'analyse est : 100% pour l'éluant A pour 10 min suivi d'un gradient linéaire pour revenir à la composition de l'éluant 60% A et 40% B. Cette composition a été maintenue pendant 10 min, puis retournée à 100% de A pour 10 min. (Tableau 3).

Les durées de configuration de détecteur pulsé sont : T1=200 ms, T2=200 ms et T3=400 ms, avec les potentiels à appliquer de E1=0.05 V, E2=0.75 V et E3=-0.15 V, respectivement.

Pour l'analyse, on prend un échantillon de 0.1 mL de mélange prélevé de la réaction qu'on dilue dans 100 mL d'eau dé-ionisée.

Le volume de l'injection correspond à 25 µL, le logiciel Chromeleon assure l'intégration, l'analyse et l'interprétation des résultats.

Tableau 3 : Préparation d'éluant pour l'analyse HPLC

Solution	Solution A	Solution B	Solution C
Préparation	5.2 mL sol. NaOH 50% dans 1L H ₂ O	41.015 g NaAcO dans 1L H ₂ O	10.5 ml sol. NaOH 50% dans 1L H ₂ O

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des expériences de la cinétique d'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique (ALB), en présence de l'oxygène, sont regroupés dans les différents graphes qui représentent la variation des concentrations de lactose, ALB et le taux de conversion en fonction du temps, ainsi que les courbes de suivi de la concentration de l'oxygène dans la solution de lactose.

La conversion est exprimée par l'équation suivante :

$$X(\%) = \left[1 - \frac{[Lactose]}{[Lactose]_0} \right] \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

La sélectivité est exprimée par :

$$S(\%) = \left[\frac{[ALB]}{[Lactose]_0 - [Lactose]} \right] \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

Les concentrations des différents réactifs et les produits de la réaction sont obtenus grâce à l'analyse HPLC des échantillons prélevés. Toutes les analyses effectuées pour les différentes expériences ont montré que la réaction est 100% sélective envers ALB.

Les premières expériences étaient effectuées pour l'oxydation d'une solution du lactose de 200 mL, à une concentration initiale de 21 mM. Ces expériences nous ont permis d'ajuster le fonctionnement du réacteur et d'optimiser le débit d'alimentation en oxygène

de la solution du lactose afin d'éviter la suroxydation du catalyseur et atteindre une bonne conversion dans un minimum du temps.

La première série d'essais nous a permis de déterminer les intervalles dans lesquelles les conditions opératoires (débit d'oxygène, température, agitation et pH) pourraient être optimisées.

5.1 Essais préliminaires :

Les essais préliminaires sont effectués pour comprendre le comportement du catalyseur, de trouver les meilleures conditions de micro-aération et le débit d'alimentation en oxygène. Dans ces essais, on a effectué des expériences d'oxydation à une température variable.

Un démarrage inerte était nécessaire où le catalyseur et le milieu réactionnel sont à la température de réaction sous atmosphère d'azote, suivi de l'addition contrôlée d'oxygène à un débit de 50 mL/min. Durant toute l'expérience, on fait alterner l'addition d'oxygène, à un débit constant, et le dégazage avec l'azote pendant chaque 10 min.

Les données de suivi de la variation de la concentration d'oxygène en fonction du temps sont regroupées sur la Figure 11.

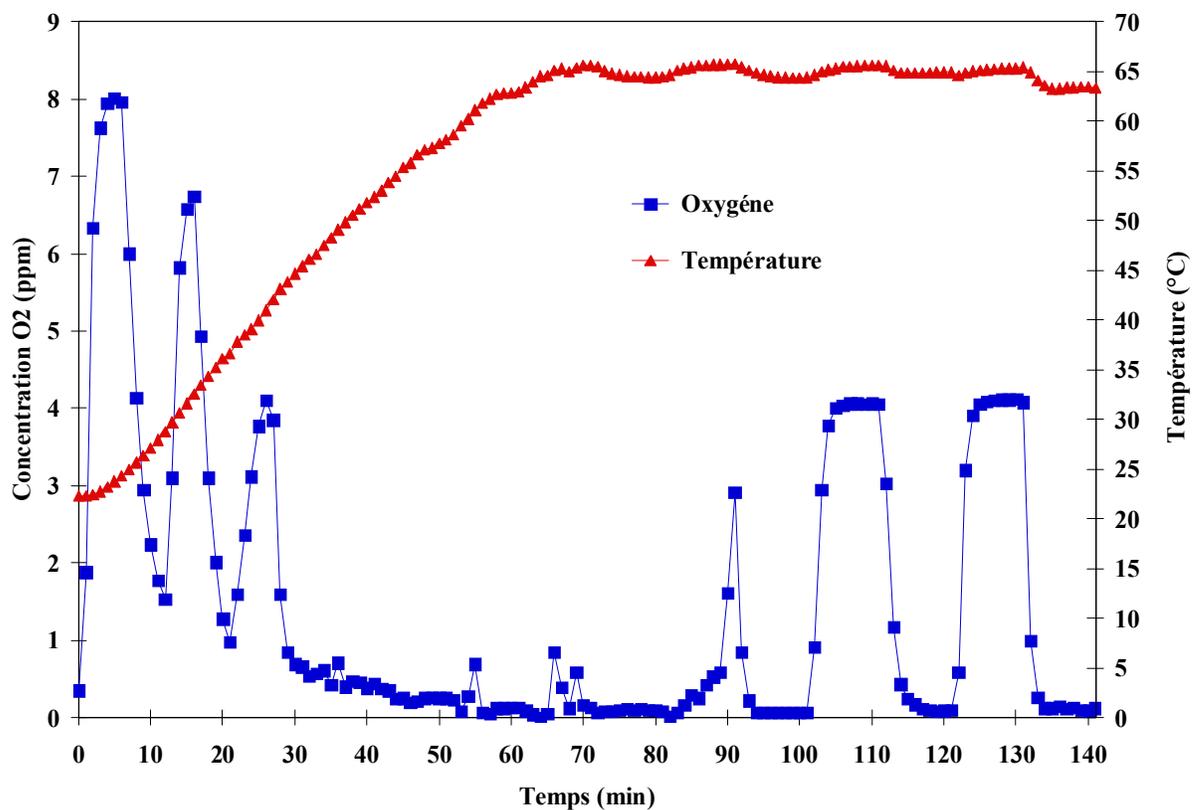


Figure 11 : Variation de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps, Conditions (T =variable, $pH=9$, Agitation=1100 rpm)

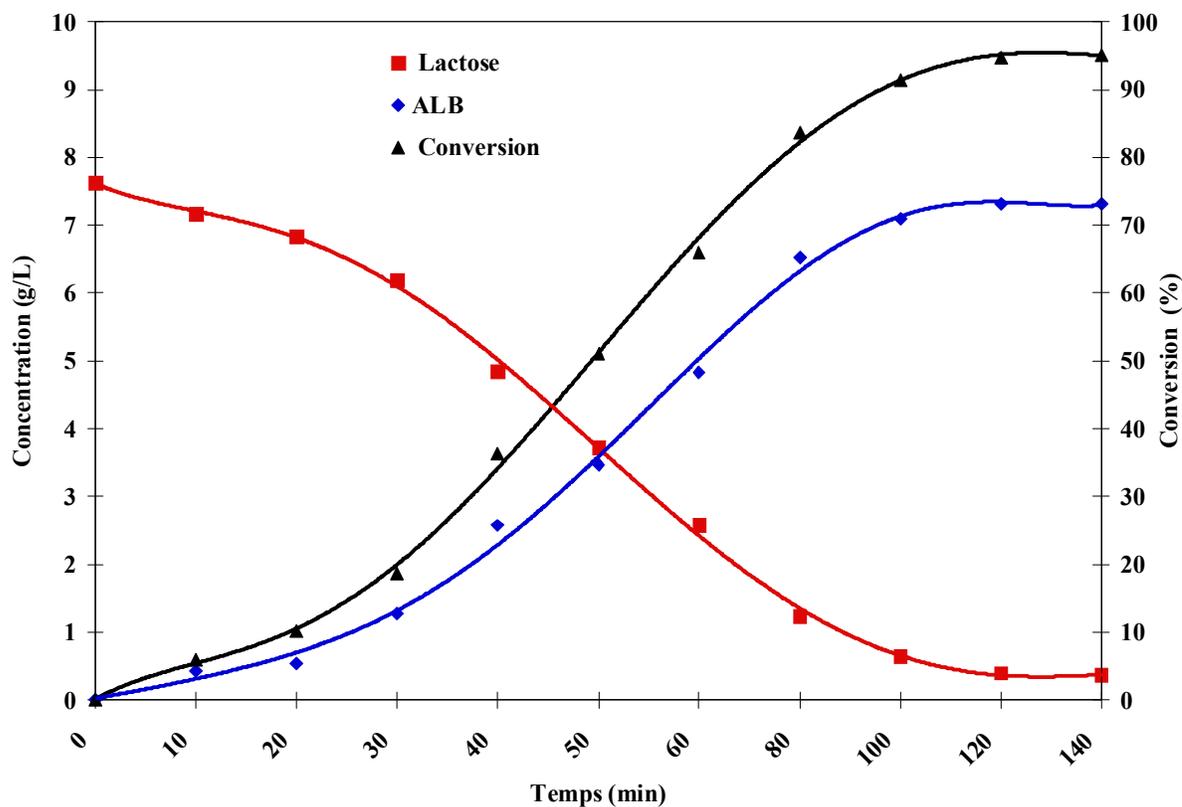


Figure 12 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions (T =variable, $pH=9$, agitation=1100 rpm)

La Figure 11 représente la variation de la concentration d'oxygène et de la température en fonction du temps. On remarque une accumulation de l'oxygène qui n'a pas réagi aux premiers instants de la réaction (0 – 30) min correspondant à un intervalle de température (22 – 45) °C. En revanche, dans l'intervalle de temps (30 – 90) min qui correspond à un intervalle de température (45 – 65)°C, on voit que la totalité de l'oxygène a été consommée, au-delà de $t=90$ min, on remarque à nouveau des pics d'oxygène qui correspondent à son accumulation. Comme, l'activité du catalyseur est reflétée, à première vue par la consommation d'oxygène, par conséquent, on peut déduire que l'activité du catalyseur est élevée dans l'intervalle de température (45 -65) °C. Les résultats cinétiques de cette réaction nous ont permis de suivre la variation des concentrations de lactose et d'ALB en fonction du temps. Dans cet essai, on a atteint un taux de conversion maximal de 94% (Figure 12).

5.2 Influence du débit d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du lactose :

Le débit d'oxygène est l'un des paramètres les plus importants dans la réaction d'oxydation catalytique en présence des catalyseurs à base de palladium/bismuth ou platine /palladium [Gangwal, 2005 ; Belkacemi et al., 2007]. Toutefois, la vitesse de la réaction peut être ralentie à cause du manque d'oxygène dans le cas d'un débit faible, ou par la suroxydation dans le cas d'un débit élevé.

Dans un régime limité par le transfert d'oxygène à la surface du catalyseur, la vitesse de la réaction d'oxydation devient faible par manque de réactif. Par contre, quand le débit d'alimentation en oxygène est assez élevé et excède sa vitesse de consommation, il résultera une accumulation de l'oxygène à la surface du catalyseur qui va provoquer sa désactivation par suroxydation.

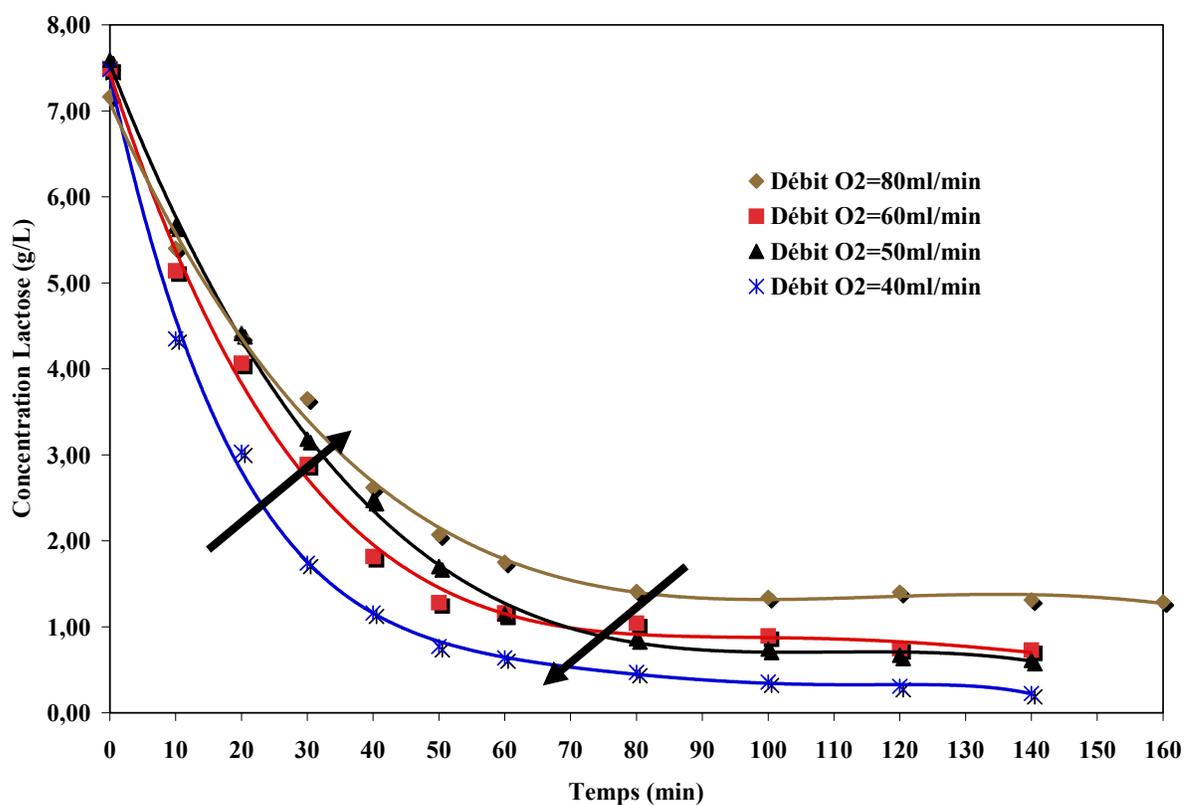


Figure 13 : Influence du débit d'oxygène sur la cinétique d'oxydation de lactose, Conditions : $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, Agitation=1100 rpm.

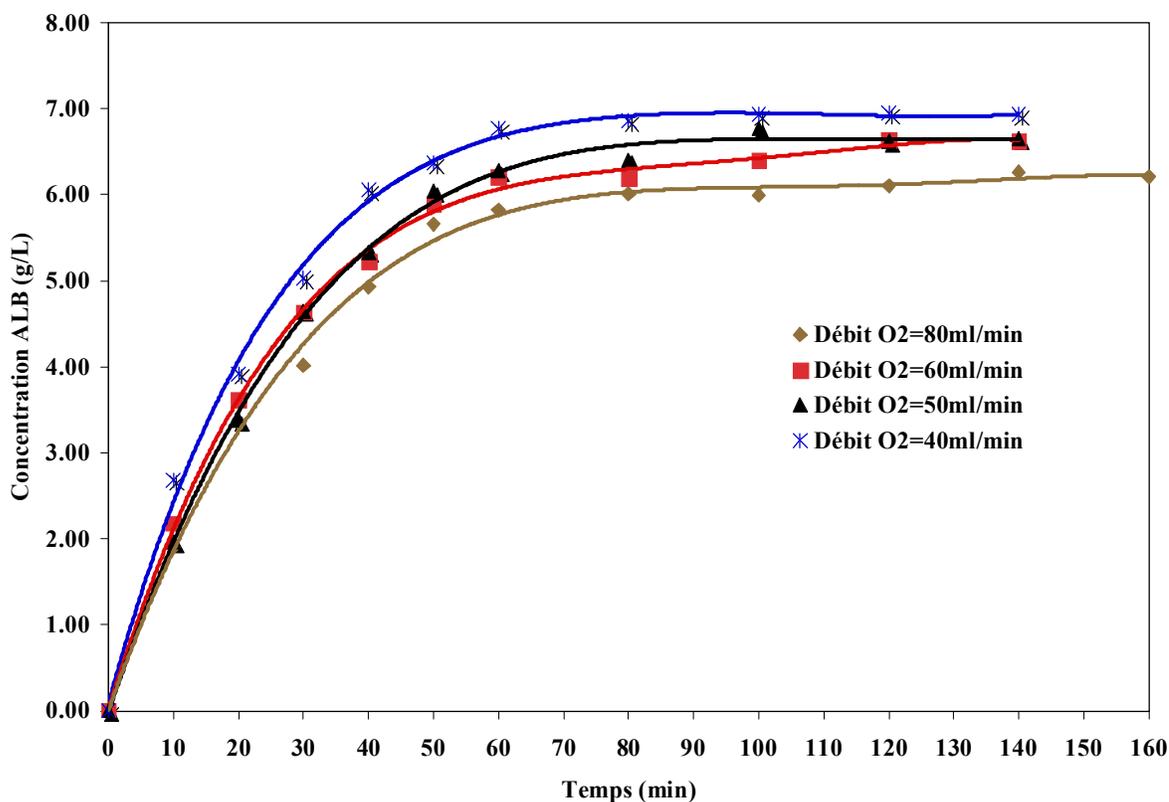


Figure 14 : Influence de débit d'oxygène sur la cinétique de la formation de ALB, Conditions ($T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, Agitation=1100 rpm)

L'influence du débit d'alimentation en oxygène sur la vitesse de la réaction d'oxydation du lactose a été étudiée dans le cas du catalyseur à base de palladium/ bismuth dispersés sur de la SBA-15 (1,02%Pd 0,64Bi/SBA15).

À partir des courbes de la cinétique d'oxydation du lactose et de la formation de l'ALB (Figure 13, 14), il est clairement observé que la vitesse de la réaction (pente des parties linéaires des courbes dans les figures 13 ou 14) est généralement inversement proportionnelle au débit d'oxygène injecté. Cependant, au fur et à mesure que la concentration de lactose diminue, la réaction devient lente, se qui ce traduit par une accumulation de l'oxygène qui n'a pas réagi (Figure 14).

En plus de la cinétique, le taux de conversion final est inversement proportionnel au débit d'alimentation de l'oxygène. Aux faibles débits d'oxygène, la surface du catalyseur n'est pas complètement saturée par ce dernier, ce qui permet à la réaction de se dérouler. Si par contre le débit d'oxygène est plus fort, la cinétique de la réaction faiblit car le

catalyseur commence à se désactiver par la présence d'une trop forte concentration en oxygène.

Forts de ces observations, nous pouvons dire que les réactions menées avec les différents débits d'alimentation en oxygène montrent que la meilleure conversion de 96% est atteinte avec les débits allant de 40 jusqu'à 60 mL/min. Par contre à des débits supérieurs à 60 ml/min, on a observé la saturation de la solution en oxygène et la désactivation rapide du catalyseur. Le débit de l'oxygène adéquat pour le meilleur comportement de catalyseur est de 40 mL/min, (Figure 15-D).

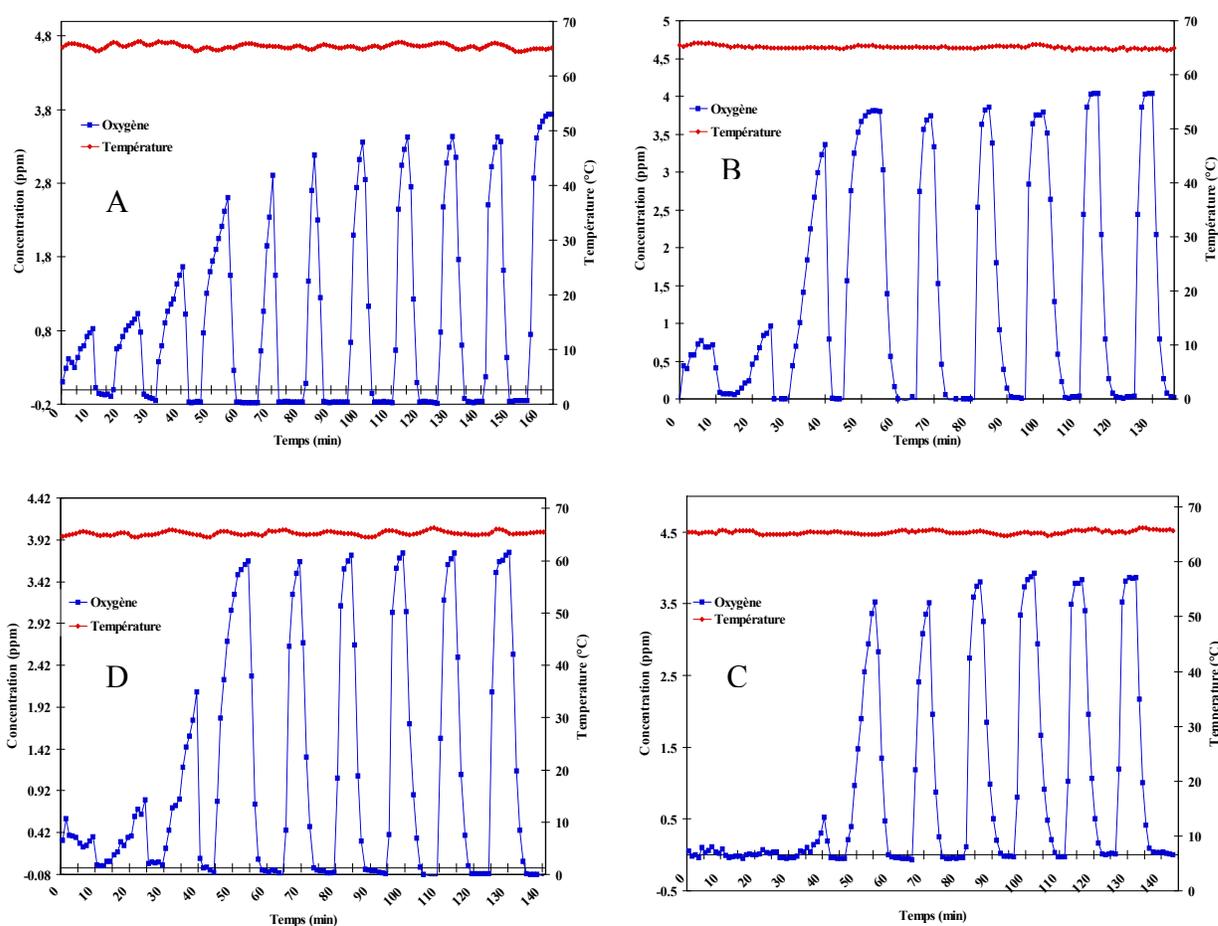


Figure 15 : Suivi de la consommation de l'oxygène en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du lactose dans les conditions ($T= 65^{\circ}C$, $pH=9$, Agitation= 1100 rpm) (A : débit $O_2 = 80$ mL/min, B : débit $O_2 = 60$ mL/min, C : débit $O_2 = 50$ mL/min, D : débit $O_2 = 40$ mL/min).

5.2.1 Procédure d'introduction de l'oxygène :

Après avoir déterminé le débit d'alimentation en oxygène qui nous assure une meilleure conversion du lactose en acide lactobionique, un bon comportement du catalyseur et qui minimise le phénomène de désactivation, nous avons essayé, dans l'étape suivante, de déterminer la procédure adéquate d'introduction de l'oxygène dans le réacteur.

5.2.1.1 Première procédure (Avec saturation de la solution de lactose) :

Dans cette technique, on a choisi une démarche qui consiste à saturer initialement la solution du lactose avec de l'oxygène, puis l'introduction du catalyseur suivi d'une alimentation contrôlée en cycles périodiques de 10 min pour l'azote et 5 min pour l'oxygène durant la première heure, suivi d'un cycle oxygène / azote de 5 min chacun pour le reste de la réaction. Cette expérience a été réalisée à une température constante de 65°C, pH=9 et une agitation de 1100 rpm.

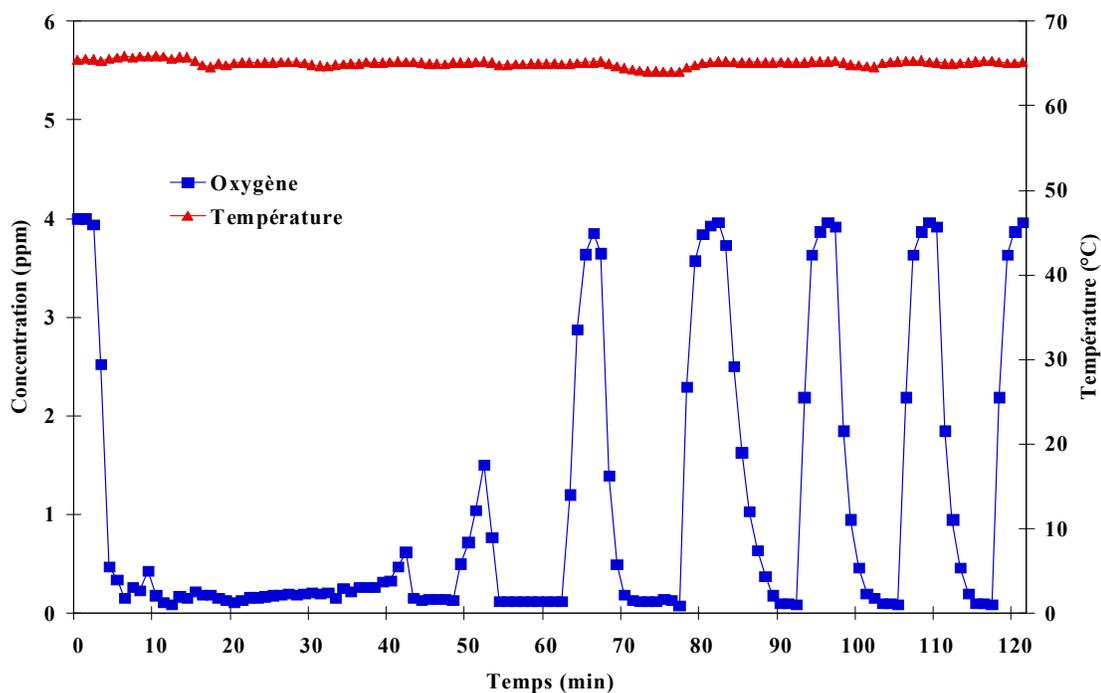


Figure 16 : Variation de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps. Conditions ($T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation=1100 rpm)

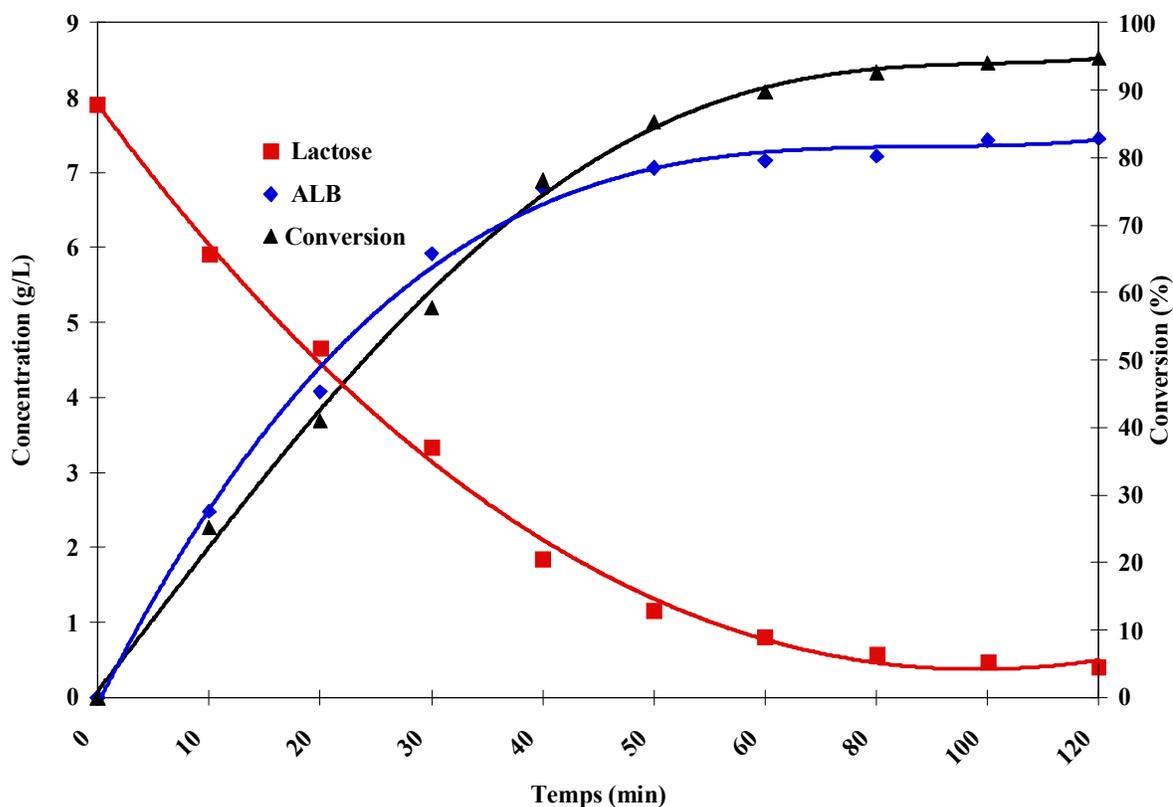


Figure 17 : Cinétique d'oxydation du lactose. Conditions ($T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation=1100 rpm).

La Figure 16 représente la variation de la concentration en oxygène dans la solution du lactose en fonction du temps. On observe que la totalité de l'oxygène injecté dans les premières 40 min de la réaction est consommé. Au-delà de ce temps, on remarque des pics d'oxygène qui indiquent que la réaction n'arrive plus à consommer la quantité d'oxygène dissoute dans la solution et qui va s'accumuler jusqu'au point de saturation.

La Figure 17 représente la cinétique d'oxydation du lactose en acide lactobionique. On atteint une conversion maximale de 95% après 2 h. La vitesse de la réaction est élevée dans les premières 40 min de la réaction, ce qui concorde avec le graphe de suivi de la concentration de l'oxygène en fonction du temps. Par la suite, la réaction ralentie jusqu'à son arrêt complet. Cela peut-être attribué à la suroxydation du catalyseur par adsorption d'oxygène qui se trouve en excès dans la solution.

5.2.1.2 Deuxième procédure (sans saturation de la solution du lactose) :

Cette procédure consiste à faire un démarrage inerte, où le catalyseur et le milieu réactionnel sont à la température de réaction sous atmosphère d'azote. La concentration initiale en oxygène dans la solution à $t=0$ est de 0 ppm, suivi d'une alimentation en cycles périodiques, une alimentation en oxygène de 10 min pour un dégazage avec de l'azote de 5 min et ceci durant la première heure, suivi d'un cycle oxygène/azote de 5 min chacun, pour le reste de la réaction, dans les conditions expérimentales suivantes : température de 65°C , $\text{pH}=9$ et une agitation de 1100 rpm.

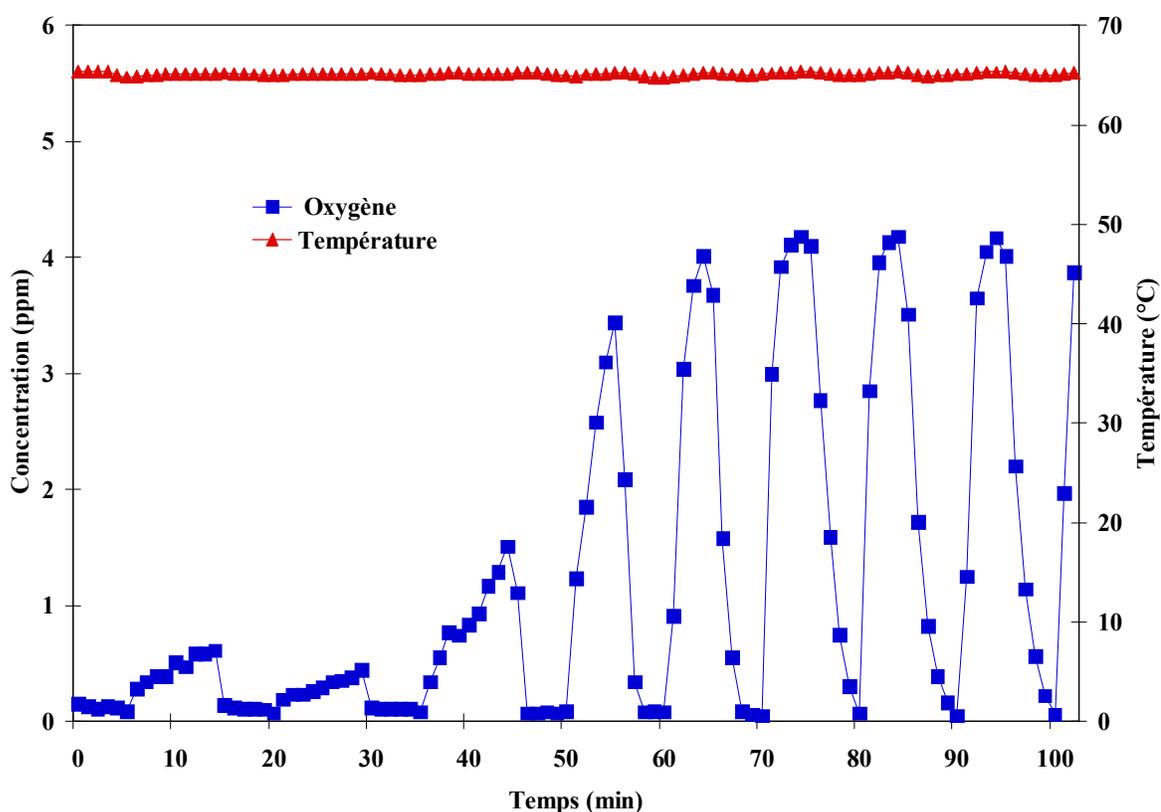


Figure 18 : Variation de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps. Conditions ($T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation=1100 rpm).

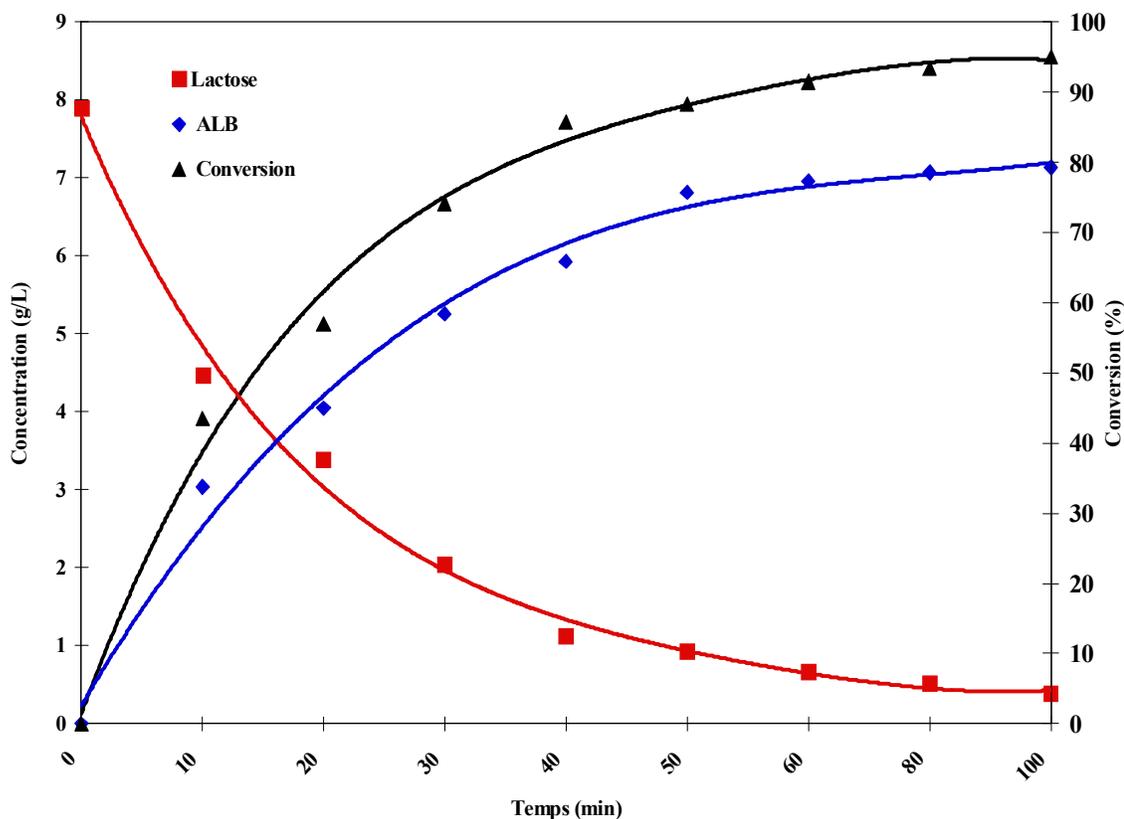


Figure 19 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions ($T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation= 1100 rpm)

Cette procédure d'injection nous a permis d'atteindre une conversion totale de 96,5% après 100 min de réaction. Il est intéressant de constater qu'une conversion de 90% fut atteinte dans les premières 40 minutes (Figure 19). Dans ces conditions on a observé un bon comportement du catalyseur (Figure 18) envers l'oxygène où la totalité d'oxygène injecté est consommée. Une très légère accumulation d'oxygène est à noter dans les premières 50 minutes, suivie d'une saturation au delà de ce temps de réaction. Cela peut être attribué à deux paramètres ; le premier c'est la diminution de la concentration de lactose, et le deuxième est la suroxydation du catalyseur en raison de l'excès de l'oxygène dans la solution.

5.2.1.3 Troisième procédure :

Dans cette technique, on a choisi une démarche très similaire à la première procédure, avec une différence dans la durée des cycles périodiques d'alimentation contrôlée oxygène/azote, 5 min pour l'introduction de l'oxygène suivie de 10 min de dégazage avec l'azote pour la première heure, et 10 min pour chacun des gaz pour le reste de la réaction. Cette expérience a été effectuée à une température constante de 65°C, pH=9 et une agitation de 1100 rpm.

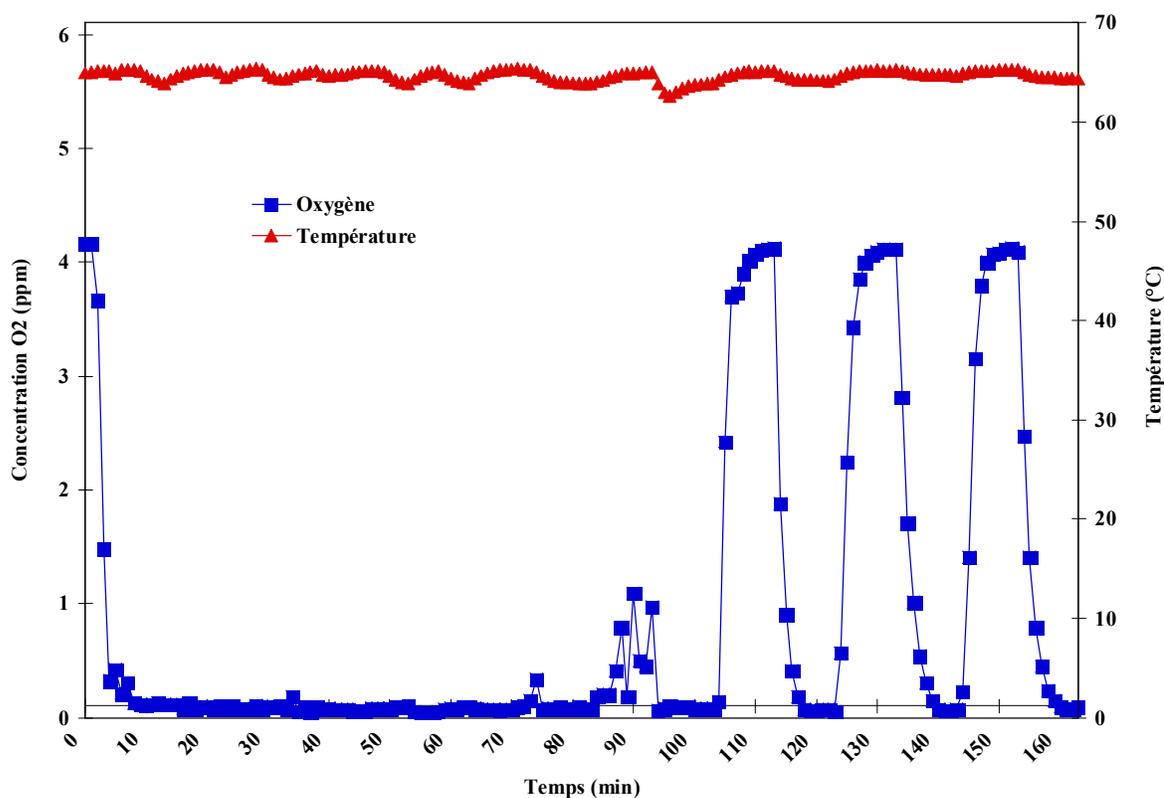


Figure 20 : Variation de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps. Conditions ($T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation=1100 rpm).

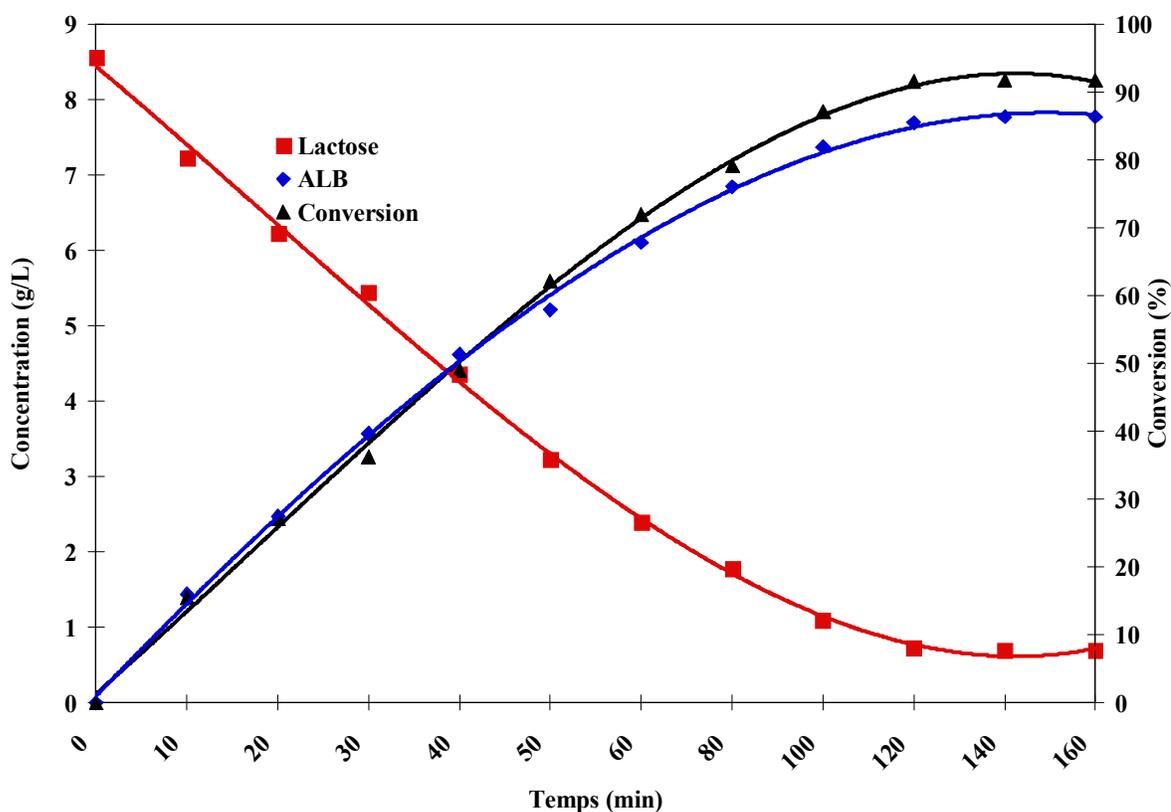


Figure 21 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions ($T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation= 1100 rpm)

Avec cette procédure d'introduction d'oxygène dans la solution, on n'a observé que la vitesse de la réaction et très lente, avec une conversion totale de 90% après 160 min (Figure 21). Avec ces conditions opératoires, on a observé un bon comportement du catalyseur (Figure 20) envers l'oxygène et la totalité d'oxygène injectée et consommée pendant une durée de 90 minutes. Alors on peut déduire que la quantité d'oxygène injectée dans la solution est faible par rapport à la vitesse de sa consommation par la réaction, évitant ainsi l'accumulation d'oxygène.

5.2.1.4 Quatrième procédure :

Dans cette procédure on a effectué un démarrage inerte, où le catalyseur et le milieu réactionnel sont à la température de la réaction sous atmosphère d'azote. La concentration initiale en oxygène dans la solution à $t=0$ est de 0 ppm, suivi d'une alimentation en cycles périodiques, oxygène pour une durée de 10 min et dégazage avec l'azote pendant 5 min durant la première heure. Pour le reste de la réaction, le cycle oxygène/azote était de 5 min

pour l'oxygène et 10 min pour l'azote. Cette expérience a été effectuée à une température constante de 65°C, pH=9 et une agitation de 1100 rpm.

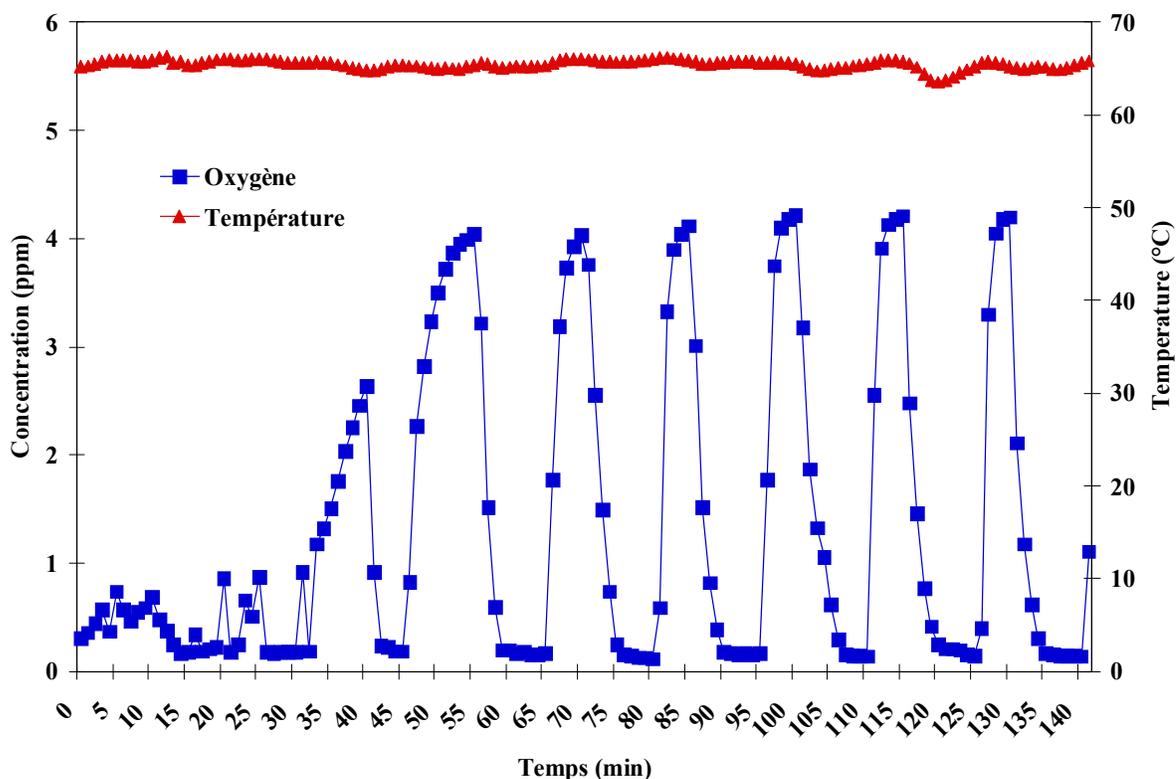


Figure 22 : Variation de la concentration de l'oxygène et de la température en fonction du temps. Conditions ($T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation=1100 rpm).

Cette procédure d'introduction de l'oxygène nous a permis d'atteindre une conversion totale de 97% après 80 min. Il est très utile de constater qu'une conversion de 92% fut obtenue après un temps record de 40 minutes (Figure 23). Ceci est de loin le meilleur résultat obtenu jusqu'à présent avec un catalyseur à base de Pd-Bi. Ce résultat très encourageant peut être attribué à l'efficacité de la manière d'introduire l'oxygène dans le milieu réactionnel mais aussi au bon comportement du catalyseur.

La Figure 22 montre la variation de la concentration de l'oxygène en fonction du temps dans la solution. Jusqu'à 40 minutes de la réaction, on a observé une faible accumulation qui correspond à une vitesse élevée de réaction comme en témoigne l'atteinte d'une conversion élevée de 97 % toujours avec une sélectivité de 100 % (voir Figure 24).

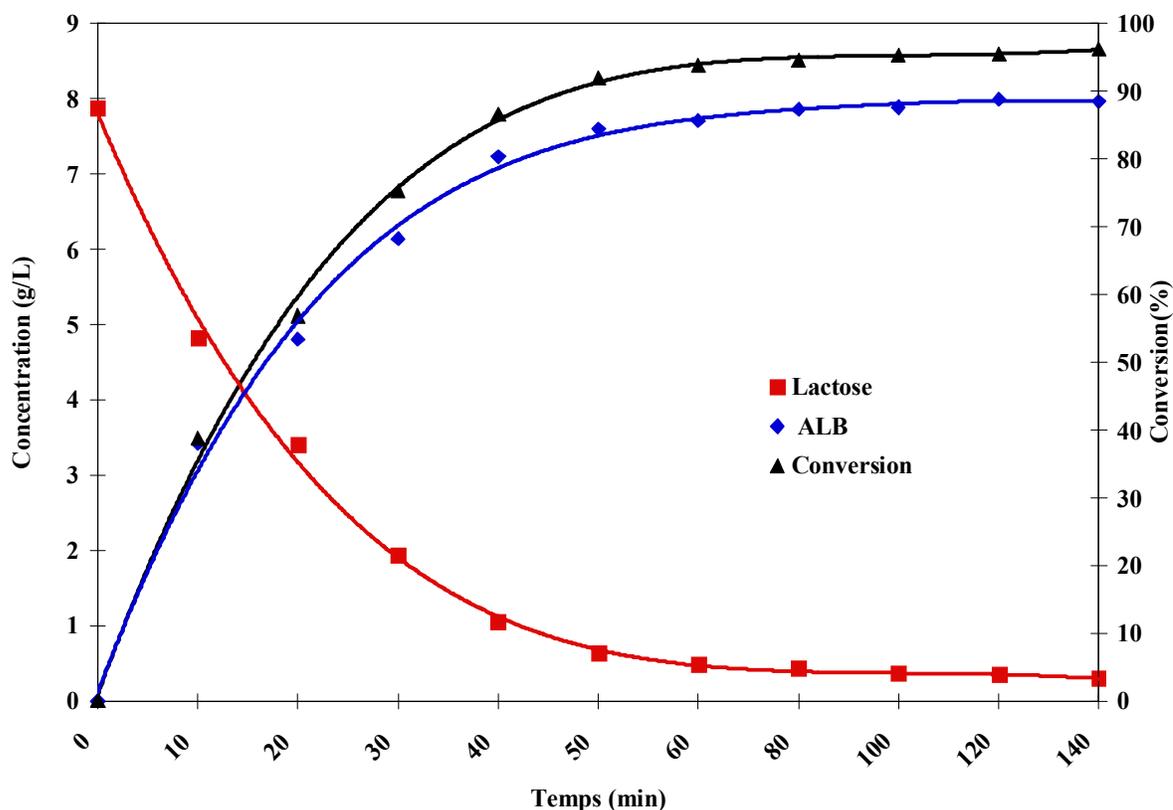


Figure 23 : Cinétique d'oxydation du lactose, Conditions ($T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, agitation=1100 rpm).

Ces différentes expériences ainsi que tous les essais préliminaires répertoriés et discutés auparavant nous ont permis de confirmer l'excellente activité du catalyseur utilisé, et une totale sélectivité pour un seul produit (acide lactobionique (ALB)), qui est le produit désiré, comme il est montré sur les résultats des pics d'analyse HPLC (Figure 24).

À partir de différents résultats précédents, on a choisi la procédure n° 4 comme la meilleure technique d'introduction de l'oxygène, qui nous assure un comportement satisfaisant, une activité et une sélectivité très élevées du catalyseur, ainsi qu'une grande conversion du lactose qui est de 97% pour moins 2 heures de réaction.

Avec cette procédure d'introduction d'oxygène, on a essayé d'optimiser les différentes conditions opératoires (température, pH, concentration initiale et recyclage du catalyseur).

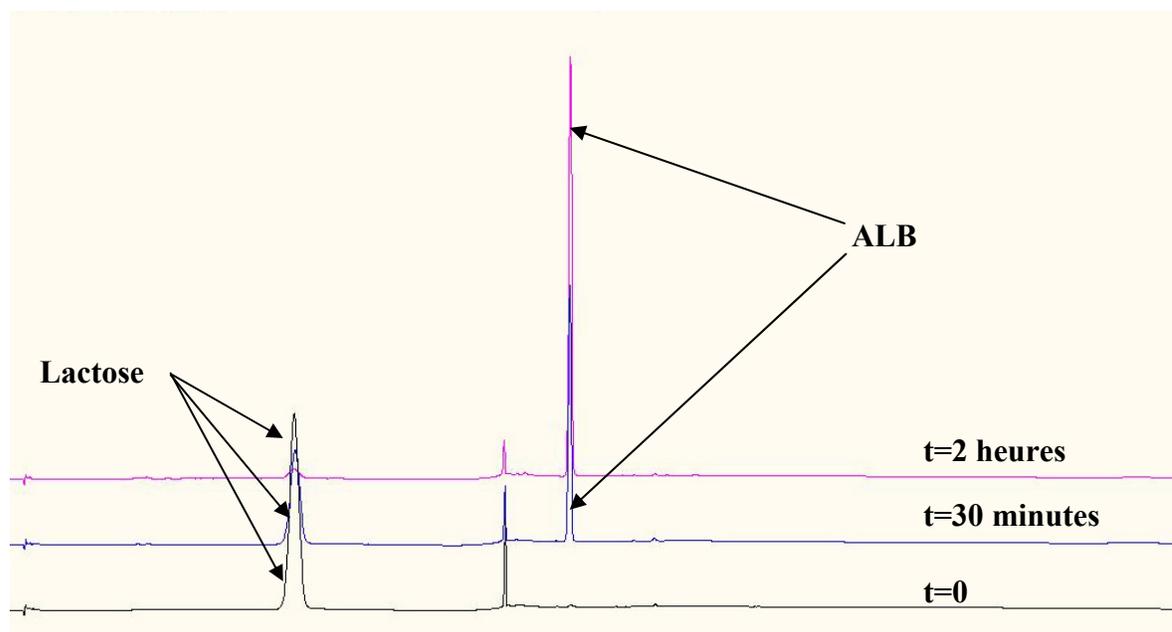


Figure 24 : Analyse HPLC, la réaction d'oxydation du lactose est 100% sélective en vers ALB.

5.3 Influence et optimisation des paramètres expérimentaux :

5.3.1 Effet du pH sur la cinétique d'oxydation du lactose :

La réaction d'oxydation catalytique du lactose est très sensible aux variations du pH de la solution. Pour des valeurs faibles de ce dernier, la vitesse de la disparition du lactose est lente en raison de l'inhibition du catalyseur causée par l'adsorption du produit ALB sur la surface active de ce dernier.

La Figure 25 montre la variation de la concentration du lactose à différentes valeurs de pH. La vitesse de la réaction est clairement proportionnelle au pH de la solution. À un pH=9, on arrive à une conversion totale de 96% après un temps de 80 minutes (Figure 26), au-delà des valeurs de pH supérieures à 11, la solution prend une couleur jaune qui vire vers le marron, témoignant de la dégradation du catalyseur à pH très alcalin.

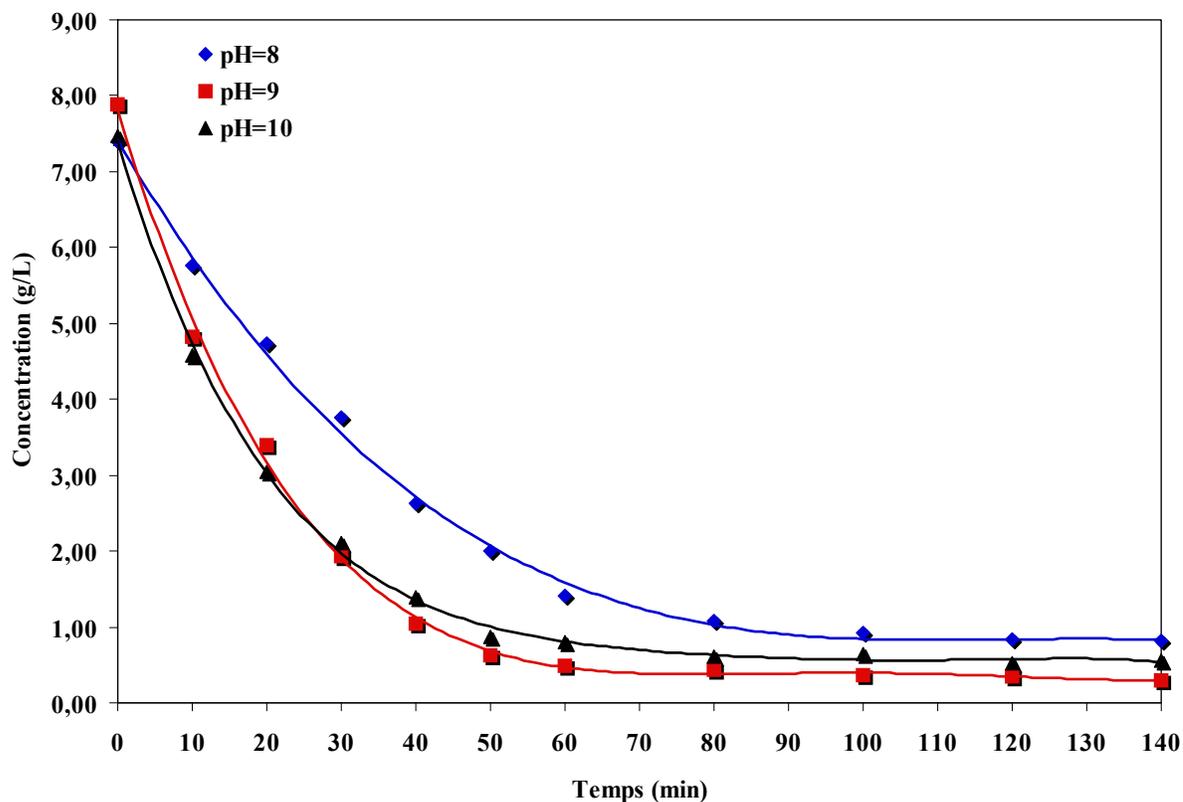


Figure 25 : Influence du pH sur la cinétique d'oxydation du lactose.

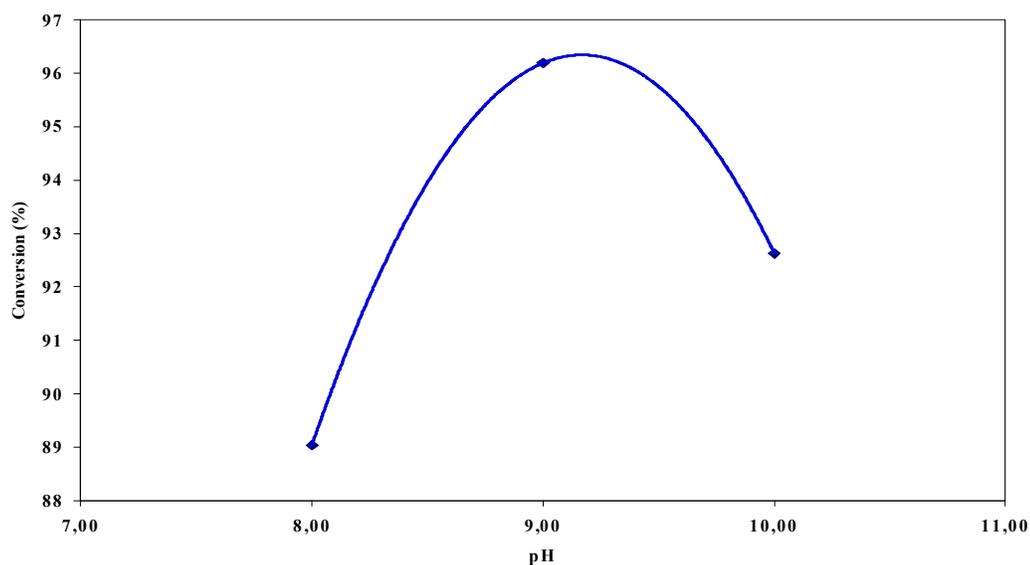


Figure 26 : Effet du pH sur la conversion du lactose lors de la réaction d'oxydation catalytique.

La vitesse de la réaction d'oxydation du lactose en acide lactobionique catalysée par le catalyseur Pd/Bi/SBA-15 en présence de l'oxygène s'accélère en augmentant le pH du milieu réactionnel par l'ajout d'une solution NaOH à 1M. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'acide lactobionique adsorbé à la surface du catalyseur, réagit avec le solution de la soude pour former un sel (lactobionate de sodium), qui est libéré, par la suite, des sites actifs. Ceci permet au catalyseur de continuer à fonctionner. Mais au-delà du pH = 11, le catalyseur perd complètement son activité. Cela est attribué à deux phénomènes : le premier est lié à l'isomérisation du lactose, et le deuxième est lié l'instabilité du support de catalyseur SBA- 15 à des pH très élevés (Figures 25, 26).

5.3.2 Effet de la température sur la cinétique d'oxydation du lactose :

Les résultats observés avec l'élévation de la température de la réaction d'oxydation catalytique du lactose en présence de catalyseur 1,02%Pd 0,64%Bi/SBA-15 (Figure 27), sont très similaires aux résultats obtenus avec l'effet de variation du pH.

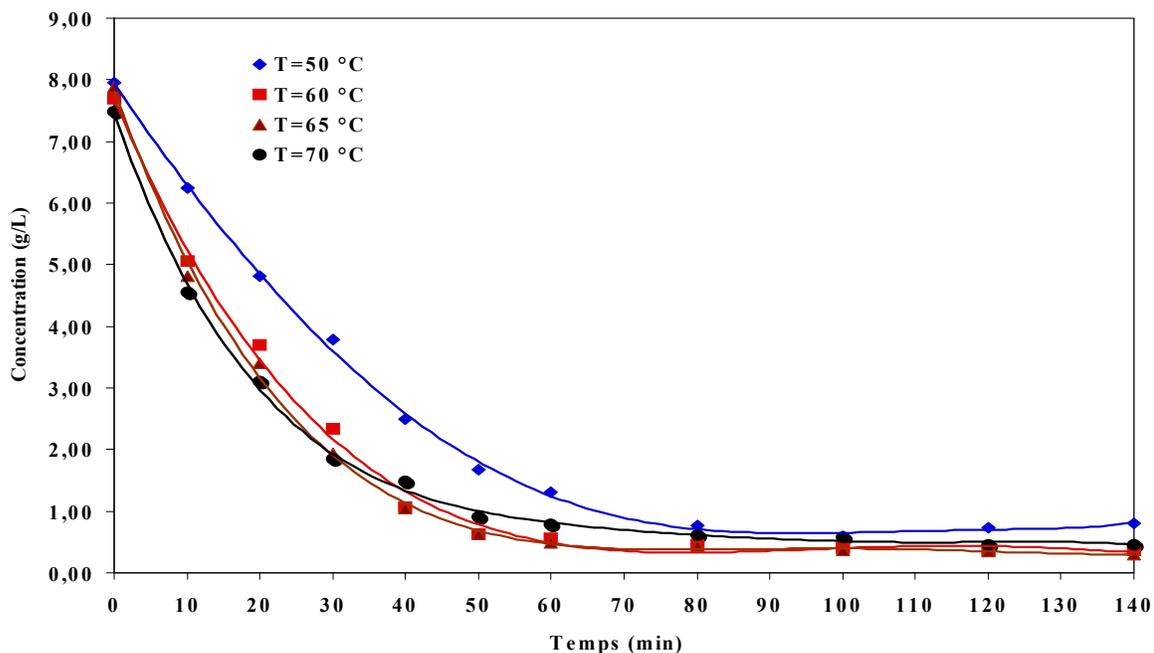


Figure 27 : Influence de la température sur cinétique d'oxydation du lactose.

Il est possible d'observer que la conversion du lactose en ALB est maximale à une température 65°C, au-delà de celle-ci, on remarque une diminution très significative

(Figure 28) de la conversion du lactose. À une température de 70°C, la désactivation de catalyseur est très élevée.

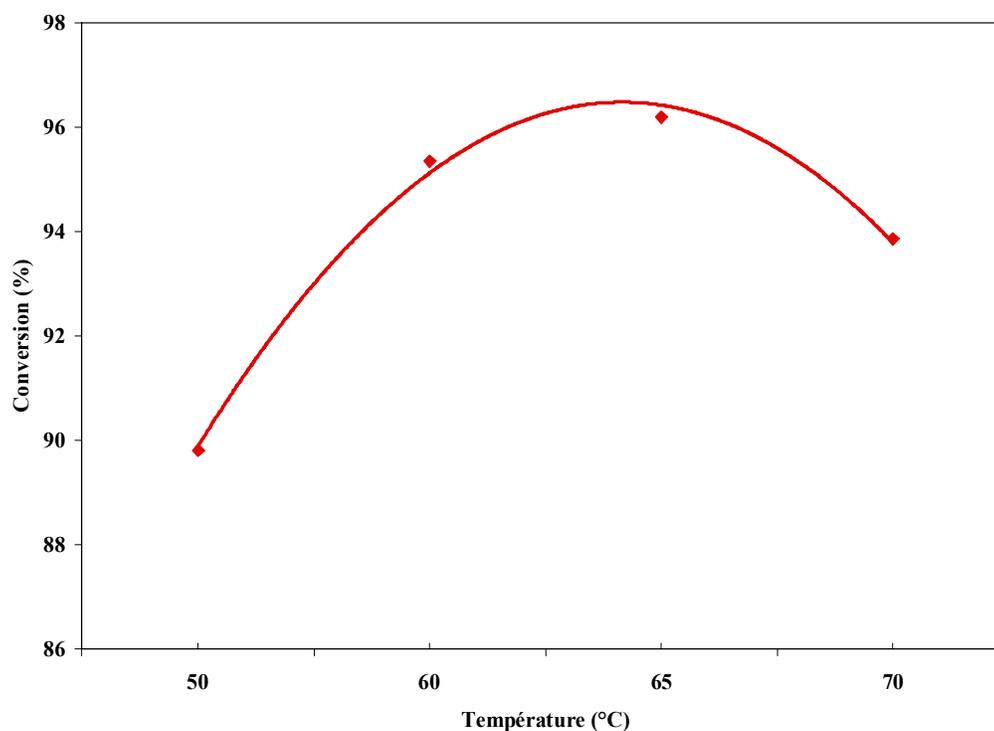


Figure 28 : Effet de la température sur la cinétique de l'oxydation du lactose et la conversion.

5.3.3 Effet de la concentration initiale sur la cinétique :

À une concentration donnée du catalyseur la conversion maximale diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du lactose (Figures 29, 30). Comme il y a un nombre défini de sites actifs qu'offre le catalyseur à une concentration bien définie de celui-ci, ce ne sont pas toutes les molécules de lactose qui pourraient s'adsorber sur les sites actifs du catalyseur, ce qui nous permet de conclure, qu'il est important d'optimiser le rapport de la masse de catalyseur utilisé et la concentration initiale de la solution de lactose pour une meilleure conversion.

Dans notre cas la valeur optimale de la concentration du lactose est de 21 mM pour une masse de catalyseur de 0.3 g dans un volume de 200 mL de la solution.

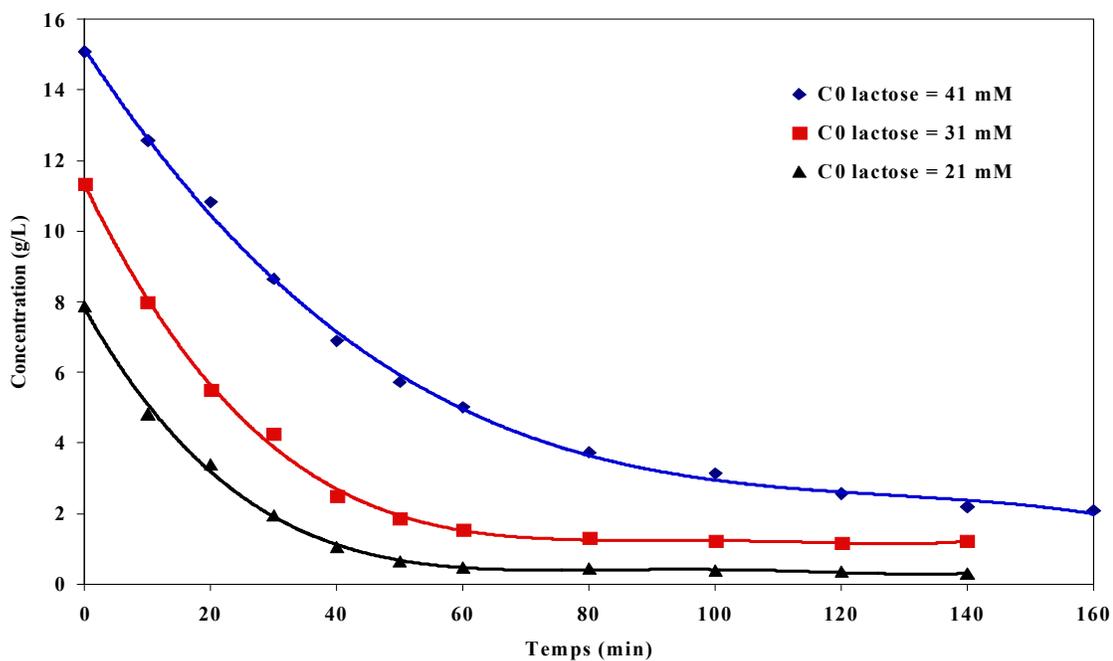


Figure 29 : Influence de la concentration initiale sur la cinétique d'oxydation du lactose.
 Conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$ et débit $\text{O}_2=40$ ml/min.

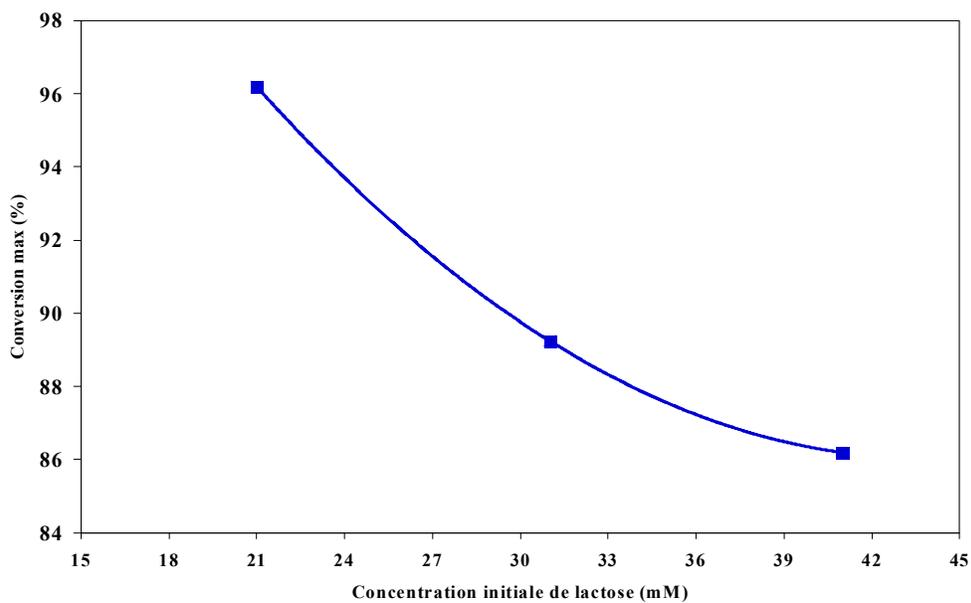


Figure 30 : Effet de la concentration initiale du lactose sur la conversion maximale.

5.4 Étude de la désactivation du catalyseur dans une utilisation consécutive :

Le catalyseur (1,02Pd 0,64Bi/SBA-15) a été utilisé pour déterminer son comportement vis-à-vis de la désactivation dans les conditions d'utilisation consécutives. La quantité de catalyseur utilisée est de 0.6g pour un volume de 400 mL de la solution du lactose. Les expériences sont effectuées dans les conditions suivantes : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$ et une agitation de 1100 rpm.

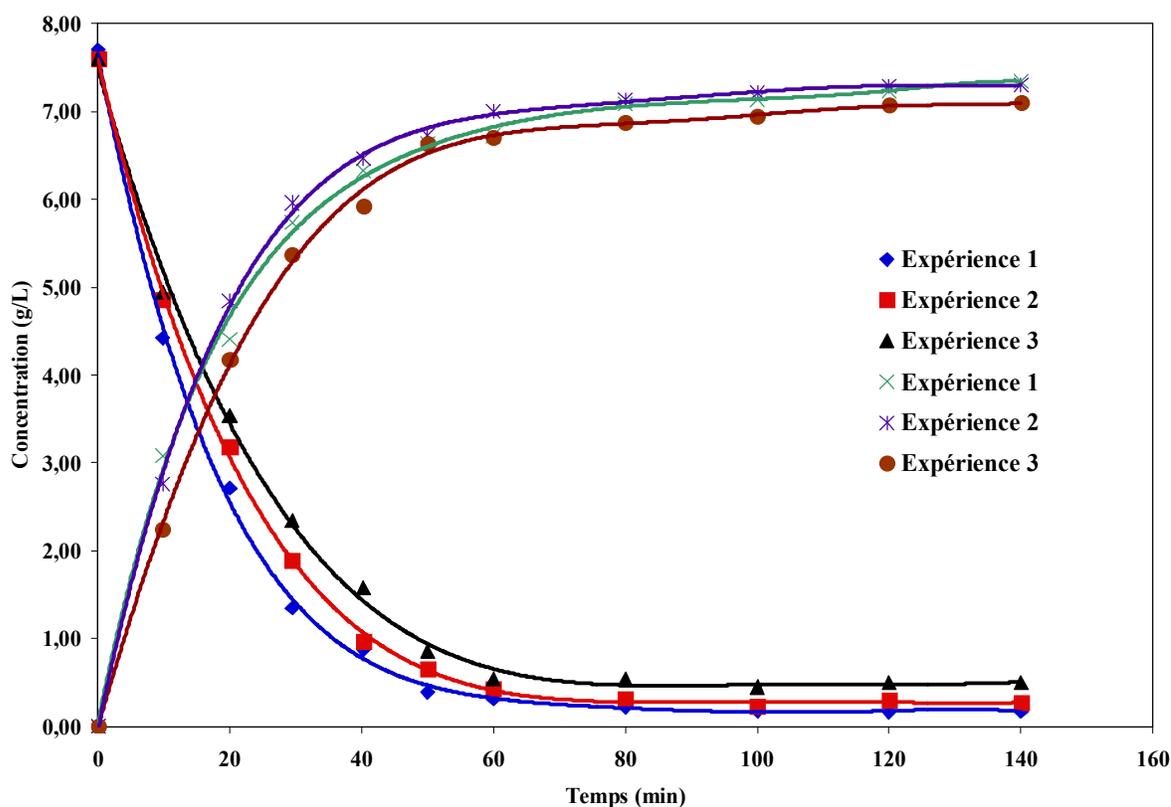


Figure 31 : Désactivation du catalyseur dans une utilisation consécutive ; Conditions $m_{cat}=0,06\text{g}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$ et débit $\text{O}_2=40\text{ml/min}$.

Avec un débit d'alimentation en oxygène de 40 mL/min, la perte en masse du catalyseur due à sa récupération a été estimée dans les réactions précédentes à 0,07g.

Il est très facile d'observer que le catalyseur qui est utilisé plusieurs fois perd plus ou moins son activité, comme le montre la cinétique de l'oxydation (Figure 31). Cependant cette perte reste faible et on peut dire que la vitesse de la réaction est très rapide, ce qui

permet au catalyseur d'être réutilisé sans aucune modification ou manipulation. Cette perte d'activité peut être attribuée à la diminution de la surface d'adsorption (oxygène, lactose).

5.5 Recyclage de catalyseur en cas de désactivation:

Dans ces expériences, on a utilisé 0.6 g de catalyseur pour 400 mL de solution de lactose, on a effectué 4 essais avec le même catalyseur après son recyclage (récupération, séchage, calcination et réduction sous un courant d'hydrogène).

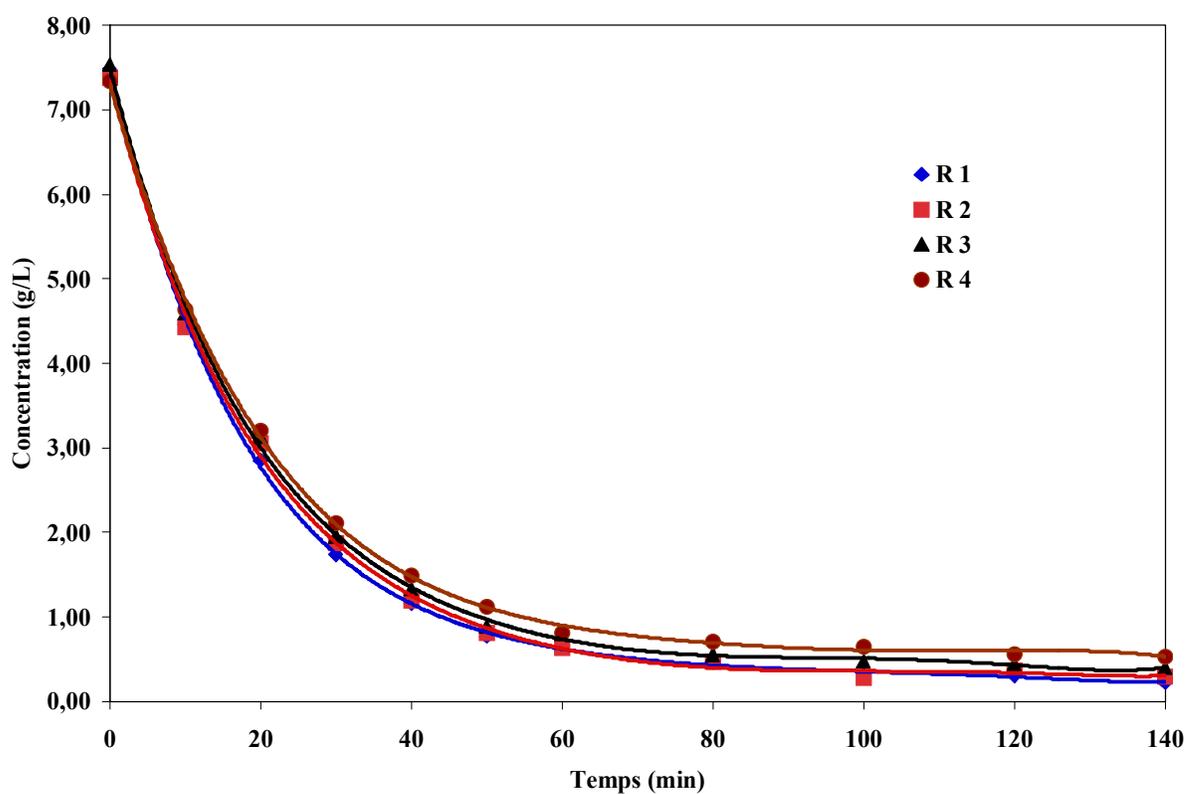


Figure 32 : Effet de recyclage du catalyseur sur la cinétique d'oxydation du lactose.

Conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$ et débit $\text{O}_2=40\text{ml/min}$.

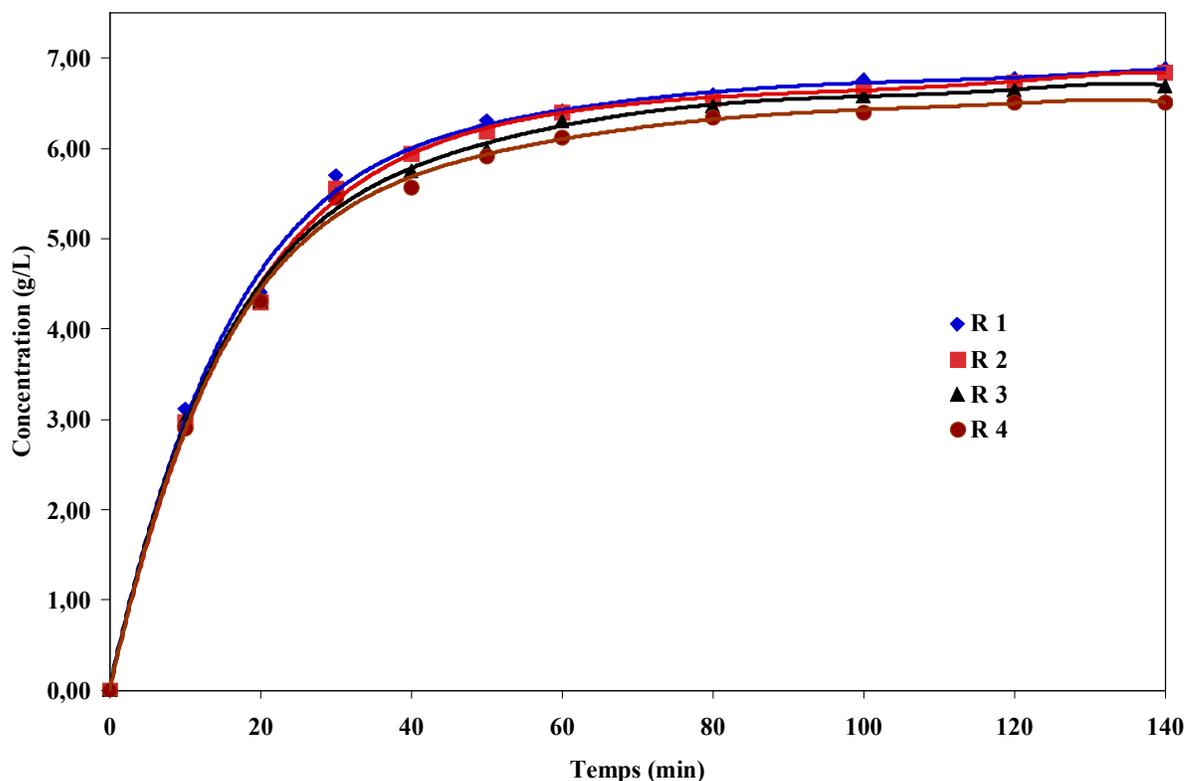


Figure 33 : Effet de recyclage de catalyseur sur la cinétique de la formation de l'ALB

Conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$ et débit $\text{O}_2=40\text{ml/min}$.

Les Figures 32 et 33 montrent la cinétique d'oxydation du lactose, et la formation de l'ALB. Sur ces dernières, on remarque que cette cinétique est très similaire pour les deux premiers essais R1 et R2 où on atteint une conversion totale de 97%, mais, à partir de troisième essai R3, le catalyseur commence à perdre un peu de son activité. Cependant cette perte est considérée minime si on regarde le nombre d'étapes de séchage, calcination et réduction que la même batch de catalyseur a subit. Pour l'essai R3 et R4, on atteint une conversion max de 95% 94% respectivement. Cette baisse de conversion et de la cinétique est liée directement à l'activité de catalyseur, qui peut être attribuée au phénomène de lixiviation possible du Bismuth qui protège le catalyseur contre la suroxydation. Globalement, le recyclage du catalyseur en cas de désactivation est possible ce qui est très encourageant pour la minimisation des coûts économiques de l'emploi de ce catalyseur.

5.6 Discussion :

Dans les premières réactions effectuées, on révèle le rôle très important et crucial de la présence de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel (solution de lactose), pour expliquer son rôle dans la réaction d'oxydation. Différentes stratégies d'injection de l'oxygène ont été développées et appliquées à la réaction d'oxydation de lactose en acide lactobionique en présence du catalyseur 1,02%Pd 0,64% Bi/SBA-15. Les résultats de la cinétique de conversion du lactose en LBA et ceux du suivi de la concentration d'oxygène révèlent que la procédure n° 4 assure une très bonne conversion (97%) et un meilleur comportement du catalyseur contre la désactivation par la suroxydation. Cette procédure d'injection de l'oxygène n°4 consiste à effectuer un démarrage inerte où le catalyseur et le milieu réactionnel sont à la température de la réaction sous atmosphère d'azote. La concentration initiale en oxygène dans la solution est nulle, suivi d'une alimentation en cycles périodiques, oxygène pour une durée de 10 min et dégazage avec l'azote pendant 5 min durant la première heure. Pour le reste de la réaction, le cycle oxygène/ azote est de 5 min pour l'oxygène et 10 min pour l'azote.

La cinétique de la réaction d'oxydation du lactose en acide lactobionique a montré une grande dépendance quant à la présence d'oxygène à des conditions bien précises de pH et de température.

À une température de 65°C, la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel fournit un meilleur transfert de masse ainsi qu'une bonne diffusion à la surface du catalyseur. Ceci peut s'expliquer par la stabilité de l'oxygène dans la solution, et qui malheureusement diminue avec l'augmentation de la température.

Très similaire aux réactions d'oxydation des autres molécules [Besson et Gallezot, 2000, Brönnimann et al., 1994 ; Governo et al., 2004], la réaction de l'oxydation du lactose est très sensible au pH de la solution. Celui-ci a un effet très important sur la formation de l'acide lactobionique. Le pH du milieu réactionnel a un effet très similaire à celui de la température, sur la vitesse de la réaction et de la formation de l'ALB, la vitesse de la réaction est accélérée avec l'augmentation de pH et la conversion maximale atteinte est de 97% pour une valeur de pH =9. À de faibles valeurs de pH, la cinétique de la réaction d'oxydation est très faible à cause de l'inhibition et désactivation de la surface active du

catalyseur par une forte adsorption de l'ALB [Tokarev et al., 2006]. Au-delà des valeurs de pH >10,5 on observe une couleur jaune qui vire au marron en raison de l'isomérisation non désirée du lactose et de la dissolution du catalyseur attribué à la faible stabilité du support mésoporeux SBA-15 à des valeurs élevées de pH.

L'étude effectuée sur l'effet de la concentration initiale sur le comportement du catalyseur a montré que la quantité de catalyseur utilisée est proportionnelle à la concentration initiale du lactose pour avoir une meilleure conversion [Kuusisto et al., 2007 ; Tokarev et al., 2005]. Il est très judicieux et pratique d'avoir un rapport optimal entre la concentration de la solution de lactose et la masse de catalyseur.

Les réactions conduites pour comprendre l'effet de la désactivation du catalyseur 1,02%Pd 0,64%Bi/SBA-15 dans les conditions d'une utilisation consécutive, ont montré que le catalyseur subit une désactivation négligeable après le deuxième essai. Cela est causé par l'adsorption irréversible de l'acide lactobionique formé à la surface du catalyseur.

Pour des raisons d'applications pratiques, il est très important de prolonger la durée d'utilisation du catalyseur (durée de vie de catalyseur). C'est pour cela qu'on a procédé dans notre étude à son recyclage. Les résultats des expériences montrent que le catalyseur recyclé sous un courant d'hydrogène a un comportement très satisfaisant et similaire à un catalyseur fraîchement utilisé. Il nous a permis d'avoir des conversions maximales très proches de celles obtenues initialement avec le catalyseur frais.

La réaction d'oxydation du lactose en acide lactobionique effectuée dans un réacteur agité avec un volume de 400 mL d'une solution de lactose en présence de catalyseur 1,02%Pd 0,64%Bi/SBA-15, dans les conditions 65°C, pH =9, agitations de 1100 rpm avec un contrôle stricte de la concentration de l'oxygène, a montré une conversion max de 97 % pour moins de 100 min de réaction pour une sélectivité de 100% envers l'acide lactobionique.

L'oxydation d'une solution aqueuse du lactose effectuée en présence de l'air et du catalyseur Bi-Pd/SBA-15, s'effectue selon un mécanisme d'hydrogénation – oxydative spécifique aux réactions d'oxydation hétérogènes des aldoses en présence d'un catalyseur bimétallique Bi-M (dans notre cas M=Pd).

Ces résultats obtenus sont très prometteurs pour une application future de ce procédé, ainsi que pour les possibilités réelles d'être une nouvelle alternative prometteuse pour la production de l'ALB.

CONCLUSION GENERALE

Le catalyseur Pd/Bi supporté sur de la silice mésoporeuse (1,02%Pd 0,64%Bi/SBA-15) est appliqué avec succès pour la réaction d'oxydation de lactose en ALB dans un intervalle de pH et de température (8-10.5), (50-70°C), respectivement en mode de microaération. La présence de l'oxygène est un facteur très crucial dans cette réaction d'oxydation catalytique.

La première partie du travail nous a permis de déterminer la concentration de l'oxygène et la procédure de démarrage de la réaction l'oxydation du lactose ainsi que l'effet des différentes conditions expérimentales sur le comportement de la réaction en termes d'activité, sélectivité de catalyseur et la conversion.

Les meilleures conditions pour obtenir la conversion la plus élevée de lactose en ALB est:

- Un contrôle strict de la quantité d'oxygène dissoute dans le milieu réactionnel pour éviter la suroxydation de catalyseur, de la saturation de la solution pour obtenir la meilleure conversion de lactose
- Maintenir un pH constant au voisinage de pH = 9.
- Maintenir une température constante toute au long de la réaction $T = 65^{\circ}\text{C}$.

Ces conditions nous ont permis d'avoir une conversion de lactose de l'ordre de 97% pour 100% de sélectivité à ALB en moins de 100 min de temps.

Une autre partie de l'étude nous a permis de voir l'état et le comportement du catalyseur dans les conditions de plusieurs réactions successives d'une part et son recyclage d'une autre part. On arrive à la conclusion que le catalyseur reste très actif après son recyclage ce qui permet d'augmenter sa durée de vie.

Comparativement à d'autres procédés, l'utilisation du catalyseur Bi-Pd supporté sur la silice mesoporeuse est actif, 100 % sélectif et stable. Ce catalyseur est très versatile et offre une perspective pour devenir une alternative techniquement viable pour les réactions d'oxydation en général et de l'oxydation du lactose en particulier.

RECOMMANDATIONS POUR LES TRAVAUX FUTURS

Dans les travaux futurs, il est très important de comprendre et d'approfondir l'étude de la cinétique et la compréhension du mécanisme de cette oxydation, en s'appuyant sur les données expérimentales. Exploiter les connaissances acquises pour une future conception d'un procédé industriellement économique et qui va répondre à des exigences industrielles pour l'oxydation catalytique du lactose en acide lactobionique et procéder à une étude technico-économique de l'approche envisagée et la comparer aux procédés actuellement appliqués est fortement encouragé.

L'emploi de ce nouveau catalyseur est une très bonne alternative et qui va trouver de nouvelles applications dans la chimie de transformation, qui va constituer la nouvelle génération des procédés de la chimie verte. Ceci amène à approfondir les études qui touchent la synthèse de ce catalyseur pour élargir leurs champs applications industrielles.

Aussi, Il sera aussi très avantageux de faire :

- La modélisation et simulation de la cinétique suivant le mécanisme réactionnel suggéré.
- Approfondir l'étude reliée à la désactivation de catalyseur.
- Étudier les différentes techniques de régénération de catalyseur.
- Procéder à l'étude technico-économique pour une probable application industrielle et comparaison avec les procédés utilisés actuellement pour la production d'ALB.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Abbadi, A., Gotlied, K.F., Meiberg, J. B. M., van Bekkum, H. **1997**. *Appl. Catal. A: General*. 156, 105.
- 2) Akada, M., Nakano, S., Sugiyama, T., Ichitoh, K., Nakao, H., Akita, M., Moro-Oka, Y. **1993**. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 1511.
- 3) Als-Nielsen, B. , Gluud, L. L., Gluud, C. **2004**. *British Med. J.* 328, 1046.
- 4) Belkacemi, K, Vlad ,C. M., Hamoudi, S, Arul, J. **2007**. *Int. J. Chem. React. Eng.* 5, A64.
- 5) Berardesca, E., Distanto, F., Vignoli, G. P., Oresajo C., Green, B. **1997**. *British J. Dermatol.* 137, 934.
- 6) Besson, M., Lahmer, F., Gallezot, P., Fuertes, P., Flèche G. **1995**. *J. Catal.* 152, 116.
- 7) Besson, M.; Gallezot, P. **2000**. *Catal. Today*, 57, 127.
- 8) Brönnimann, C., Bodnar, Z., Hug, P., Mallat, T., Baiker, A. **1994**. *J. Catal.* 150, 199.
- 9) Carrettin, S.; McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Hutchings, G. **2002**. *J. Chem. Commun.* 696.
- 10) Casella, G. I., Gatta, M., Contursi, M., **2004**. *J. Electroanal. Chem.* 561, 103.
- 11) Charloux, C., Paul M., Loisançe, D., Astier, A. **1995**. *Free Radical Biol. Med.* 19, 699.
- 12) Cort, W.M, Connors, W. M, Roberts, H. R, Bucek, W. **1956**. *Arch. Biochem. Biophys.* 63, 477.
- 13) de Wit ,G., de Vlieger, J. J., Kock-van, Dalen A.C., Laroy, R. H., van Hengstum, A. J., Kieboom, A. P. G., van Bekkum , H.. **1981**. *Carbohydr. Res.* 91, 125.
- 14) Di Cosimo, R., Whitesides, G. M. **1989**. *J. Phys. Chem.* 93, 768.
- 15) Druliolle, H., Kokoh, K.B., Beden, B., **1994**. *Electrochem. Acta*, 39, 2577.
- 16) Druliolle, H., Kokoh, K.B., Beden, B., **1995**. *J. Electroanal. Chem.*, 385, 77.
- 17) Druliolle, H., Kokoh, K.B., Hahn, F., Lamy, C., Beden, B., **1997**. *J. Electroanal. Chem.* 426, 103.
- 18) Dutta, S.K, Basu, S. K. **1979**. *US Patent* 4 137 397.

- 19) EMEA, **2002**. (The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products).
- 20) FAO (Food and Agriculture Organization) Data **2004**.
- 21) Fordham, P., Besson, M., Gallezot, P. **1997**. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108, 429.
- 22) Fordham, P., Garcia, R., Besson, M., Gallezot, P. **1996**. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101, 161.
- 23) Frelink, T., Visscher, W., van Veen, J.A.R. **1995**. *J. Electroanal. Chem.* 382, 65.
[125] Röper, H. **1991**. *In: Carbohydrates as Organic Raw Material*, Lichtenthaler, F. W., Ed.; VCH: Weinheim, 267.
- 24) Gallezot, P. **1997**. *Catal. Today*, 37, 405.
- 25) Gangwal, V.R., van der Schaaf, J., Kuster, B.F.M., Schouten, J. C. **2005**. *J. Catal.* 232, 432
- 26) Gänzle, M. G., Gottfried, H., Jelen P. **2008**. *Int. Dairy J.* 18, 685.
- 27) Gerling, K. G, Wilke, D. **1991**. *US Patent* 5 069 808.
- 28) Gerling, K. G. **1998**. *Int. Dairy Fed.* 9804, 251.
- 29) Gomes, H.T., Orfao, J. J. M., Figueiredo, J. L., Faria J. L. **2004**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1216.
- 30) Governo, A.T., Proença, L., Parpot, P., Lopes, M. I. S., Fonseca, I. E. T. **2004**. *Electrochim. Acta.* 49, 1535.
- 31) Governo, A.T., Proença, L., Parpot, P., Lopes, M. I. S., Fonseca, I.E.T. **2004**. *Electrochim. Acta* 49, 1535.
- 32) Green, J. W. **1980**. *In: the Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry*, Pigman W. and Horton D. (Eds.). Vol. 1B, Académie Press , 24.
- 33) Griffin, K. G.; Johnston, P.; Bennett, S.; Kaliq, S. **2003**. *In: Catalysis of Organic Reactions*, Morell, D. G., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 169.
- 34) Gupta, K.C., Sharma A., Misra V.D. **1981**. *Tetrahedron.* 37, 2887.
- 35) Gupta, M. L. S, Bhattacharya, N, Basu, U.P. **1967**. *Indian J. Technol.* 5. 152.
- 36) Haines, A. H. **1976**. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 33, 86.
- 37) Hamm, U. W., Kramer, D., Zhai, R. S., Kolb, D. M. **1998**. *Electrochim. Acta* 43, 2969.
- 38) Hendriks, H. E.J., Kuster, B. F.M., Marin, G. B. **1990**. *Carbohydr. Res.* 204, 121.
- 39) Heyns, K, Paulsen, H. **1957**. *Angew. Chem.* 69, 600.

- 40) Hicks, K. B., Parrish, F. W., **1980**. *Carbohydrate Res.* 82, 393.
- 41) Hoffhine, C. E. **1956**. *US Patent* 2 761 859.
- 42) Horanyi, G. **1994**. *Catal. Today.* 19, 285.
- 43) Hronec, M., Cvengrosova, Z., Kizlink, J. **1993**. *J. Mol. Catal.* 83, 75.
- 44) Hudson, C. S., Isbell, H. S. **1929**. *Bur Standards J. Res.* 3, 57.
- 45) Isbell, H. S., Frush, H. L., **1933**. *Bur. Standards J. Res.* 11, 849.
- 46) Jacquet, F., Granado, C., Rigal, L., Gaset, A. **1985**. *Appl. Catal.* 18, 157.
- 47) Jankiewicz, B., Soleniewicz, R. **1991**. *Acta Pol. Pharm.-Drug Res.* 48, 7.
- 48) Jelemensky, L., Kuster, B. F. M., Marin, G. B. **1997**. *Chem. Eng. Sci.* 51, 1767.
- 49) Jenness, R., Sloan, R. E. **1970**. *Dairy Sci. Abst.* 32, 599.
- 50) Jiang, X., Chang, S.-C., Weaver, M. J. **1993**. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 223.
- 51) Karski, S. **2006**. *J. Mol. Catal. A: Chemical* , 253, 149.
- 52) Karski, S. J. **2006**. *Mol. Catal. A: Chemical.* 253, 149.
- 53) Karski, S. J., Witonska, I., Goluchowska, J. **2005**. *J Mol. Catal. A: Chemical.* 245, 225.
- 54) Karski, S., Witonska, I., Goluchowska, J. **2005**. *J. Mol.Catal. A: Chemical.* 245, 225.
- 55) Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., Inaya, Y. **1993**. *Appl. Catal. A General.* 96, 217.
- 56) Kiyoura, T., Kimura, T., Sugiura, T. **1976**. *Japan. Kokai* 76, 52121.
- 57) Klauser, R. J., **1991**. *Throm. Res.* 62, 557.
- 58) Kokoh, K. B., Alonso-Vante, N. **2006**. *J. Appl. Electrochem.*, 36, 147.
- 59) Kuusisto, J., Tokarev, A.V., Murzina E.V., Roslund M. U., Mikkola, J.-P., Murzin, D.Y., Salmi, T. **2007**. *Catal. Today.* 121, 92.
- 60) Lefranc, H. **1999**. *European Patent* 0 667 331 B1, Rhodia Chimie, France.
- 61) Ludwig, R., Ozga, M., Zamocky, M., Kulbe, K. D., Haltrich, D. **2003**. Paper 342. *Advances in Biocatalysis. In: Proc. 225th ACS National Meeting*, New Orleans, LA.
- 62) Mallat, T. Baiker A., **1994a**. *Catal. Today* 19, 247.
- 63) Mallat, T., Baiker, A. **1991**. *Appl. Catal. A General*, 79, 41.
- 64) Mallat, T., Baiker, A. **1994b**. *Catal. Today.* 19, 247.

- 65) Mallat, T., Baiker, A., Patscheider J. **1991**. *Appl. Catal. A General*. 79, 59.
- 66) Mallat, T., Bodnar, Z., Baiker, A. **1993**. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78, 377
- 67) Mallat, T., Bodnar, Z., Hug, P., Baiker, A. **1995**. *J. Catal.* 153, 131.
- 68) Mallat, T.; Bodnar, Z., Brönnimann, C., Baiker, A. **1994**. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88, 385.
- 69) Markusse, A. P. Kuster, B. F. M. Schouten, J. C. **2001**. *Catal. Today*. 66, 191.
- 70) Markusse, A. P., Kuster, B. F. M., Koningsberger, D. C., Marin, G. B. **1998**. *Catal. Lett.* 55, 141.
- 71) Markusse, A. P., Kuster, B. F. M., Schouten, J. C. **1999**. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126, 273.
- 72) Markusse, A. P., Kuster, B. F. M., Schouten, J. C. **2000**. *J. Mol. Catal.* 158, 215.
- 73) Miao, S; Roos, Y.H. **2004**. *J. Food Sci.* 70, 69.
- 74) Miyamoto Y, Ooi, T., Kinoshita S. **2000**. *Biotechnol. Lett.* 22, 427.
- 75) Mulherin, B., Mullen, T., Delaney, R.A.M., Harper, W. J. **1979**. *New Zealand J. Dairy Sci. Technol.* 14, 127.
- 76) Moulijn, J.A., Makkee M. and van Diepen A.E. **2001**. *Chem. Proc. Technol.* New York: Wiley. 453.
- 77) Murakami H, Kawano J, Yoshizumi H, Nakano H, Kitahata S. **2002**. *J Appl Glycosci.* 49, 469.
- 78) Nakayama, M., Kimura, A., Eguchi, H., Matsui, T. **1982**. *Eur. Pat. Appl.* EP 48, 974.
- 79) Nickerson T.A. **1979**. *J. Agric. Food Chem. Soc.* 27, 672.
- 80) Nicoletti, J. W., Whitesides, G. M. **1989**. *J. Phys. Chem.* 93, 759.
- 81) Ogata, Y., Fujita, K., Ishigami, H., Hara, K., Terada, A., Hara, H., Fujimori I, Mitsuoka T **1993**. *J. Jpn Soc. Nutr. Food Sci.* 46, 317.
- 82) Okada, J., Morita, S., Matsuda, Y., Takenawa, T. **1967**. *Yakugaku Zasshi.* 87, 1326.
- 83) Okado, K., Ogas, K., Tomita, M., **1977**. *US patent* 4 142 916.
- 84) Ostwald, W. Z. **1897**. *Phys. Chem.* 22, 289.
- 85) Parsons, R., Vander Noot, T. **1988**. *J. Electroanal. Chem.* 257, 9.
- 86) Pinxt, H. H. C. M., Kuster, B. F. M., Marin, G. B. **2000**. *Appl. Catal A General.*, 191, 45.

- 87) Raake, W, Klauser, R. J., Elling, H., Meinetsberger, E. **1989**. *Thromb Res.* 56, 719.
- 88) Saijonmaa, T, Heikonen, M., Kreula, M., Linko P. **1978**. *Milchowissenschaft*, 33, 733.
- 89) Saijonmaa, T., Heikonen, M., Kreula, M., Linko, P., **1978**. *Milchowissenschaft*, 33, 733.
- 90) Santacesaria E., Sorrentino A., Tesser R., Di Serio M., Ruggiero A., **2003**. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 617, 204.
- 91) Satory, M., Fuerlinger, M., Haltrich, D., Kulbe, D.K., Pittner, F., Nidetzky, B. **1997**. *Biotechnol. Lett.* 19, 1205.
- 92) Schuurman, Y., Kuster, B. F. M., van der Wiele, K. Marin, G. B. **1992b**. *Appl. Catal. A General* 25, 31.
- 93) Schuurman, Y., Kuster, B. F. M., van der Wiele, K., Marin, G. B. **1992**. *Appl. Catal. A General.* 25.
- 94) Schuurman, Y.; Kuster, B. F. M., van der Wiele, K., Marin, G. B. **1992a**. *Appl. Catal. A General.* 89, 47
- 95) Shekhar, R., Barteau, M. A., Plank, R. V., Vohs, J. M. **1997**. *J. Phys. Chem. B* 101, 7939.
- 96) Shepherd, R. E., Issacson, Y., Chensny, L., Zhang, S., Kortés, R., John, K. **1993**. *J. Inorg. Biochem.* 49, 23.
- 97) Shi, L, Wang, X, Pan, J. **1989**. *Zhongguo Yaoxue Zazhi* 24, 217.
- 98) Southard, J. H., Belzer, F.O. **1995**. *Annu. Rev. Med.* 46: 235.
- 99) Srivastava, R. K., Nath, N., Singh, M. P. **1967**. *Tetrahedron.* 23, 1189.
- 100) Stodola, F., Lockwood, L. J. **1947**. *Biol. Chem.* 171, 213.
- 101) Tokarev A.V., Murzina E.V., Kustov L.M., Kuusisto J., Mikkola J.-P., Murzin D.Y. **2005**. Seventh CAFC October 23–27, Bingen/Mainz, Germany, 88.
- 102) Tokarev, A.V., Murzina E.V., Kuusisto J., Mikkola J.-P., Eränen K., Murzin D.Y. **2006**. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 255, 205.
- 103) Tokarev, A.V., Murzina, E.V., Kustov, L.M., Kuusisto, J., Mikkola, J.-P., Murzin, D.Y., **2005**. Seventh CAFC October 23–27, Bingen/Mainz, Germany, 88 Book of Abstracts.

- 104) Tokarev, A.V., Murzina, E.V., Kuusisto, J., Mikkola, J.-P., Eränen, K., Murzin D.Y. **2006**. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 255, 199.
- 105) Tomlinson, GA, Strohm, MP, Hochstein, LI. **1978**. *Can. J. Microbiol.* 24, 898.
- 106) Toshiaki, S, Shuichi, Y, Seiichiro, A, Sakanori, S. **1995**. *Japanese Patent* 07277991.
- 107) Trambouze, P., Ezen J.-P. **2002**. *Dans : Les réacteurs chimiques: de la conception à la mise en oeuvre* Paris, édition Technip.
- 108) Van Dam, H. E., Kieboom, A. P. G., van Bekkum, H. **1987**. *Appl. Catal. A General* 33, 361.
- 109) Van Dam, H. E., Wisse, L. J., van Bekkum, H. **1990**. *Appl. Catal. A General* 61, 187.
- 110) Van Den Berg, R., Peters, J. A., Van Bekkum, H. **1994**. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1, 1117.
- 111) van den Tillaart, J.A.A., Kuster, B.F.M., Marin, G.B. **1994**. *Appl. Catal A General.* 120, 127.
- 112) van der Wiele, K., van der Baan, H. S. **1987**. *Appl. Catal A General.* 33, 83.
- 113) Villermaux J. **1993**. , Lavoisier Tec & Doc, Paris.
- 114) Vinke, P., de Wit, D., de Goede, A. T. J. W., van Bekkum, H. **1992**. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72, 1.
- 115) Vleeming, J. H., Kuster, B. F. M., Marin, G. B. **1997**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3541.
- 116) Webb, B. H. **1970**. *In By-products from milk*. Whittier, 2nd ed. 183-212.
- 117) Wenkin, M., Ruiz, P., Delmon, B., Devillers, M. **2002**. *J. Mol. Catal.*, 180, 141.
- 118) Yang, S.T., Silva, E.M. **1995**. *J. Dairy Sci.* 78, 2541.
- 119) Zadow, J.G. **1984**. *J. Dairy Sci.* 67, 2654.
- 120) Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. **1998**. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6024.

ANNEXES

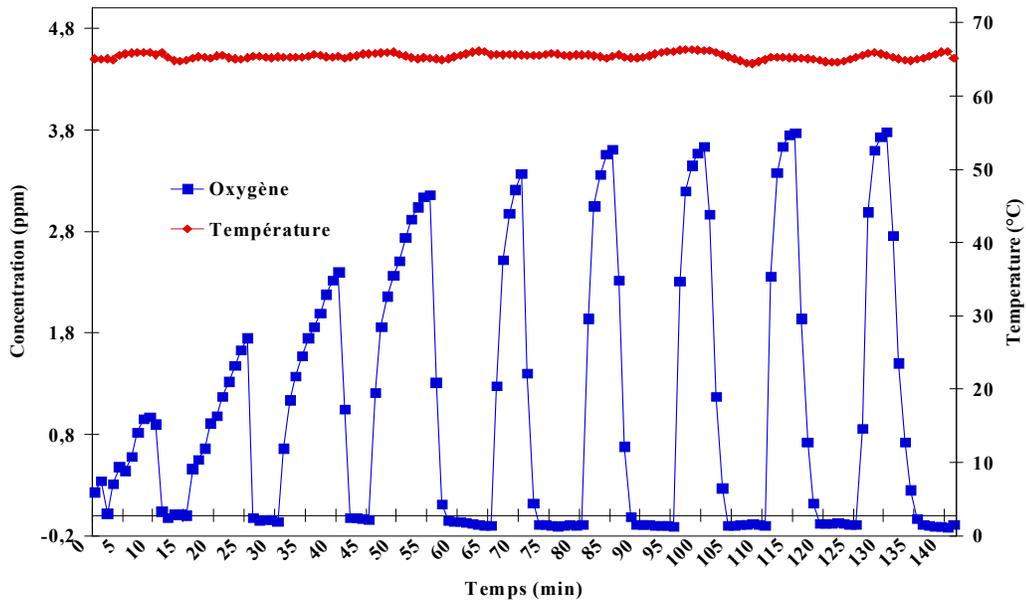
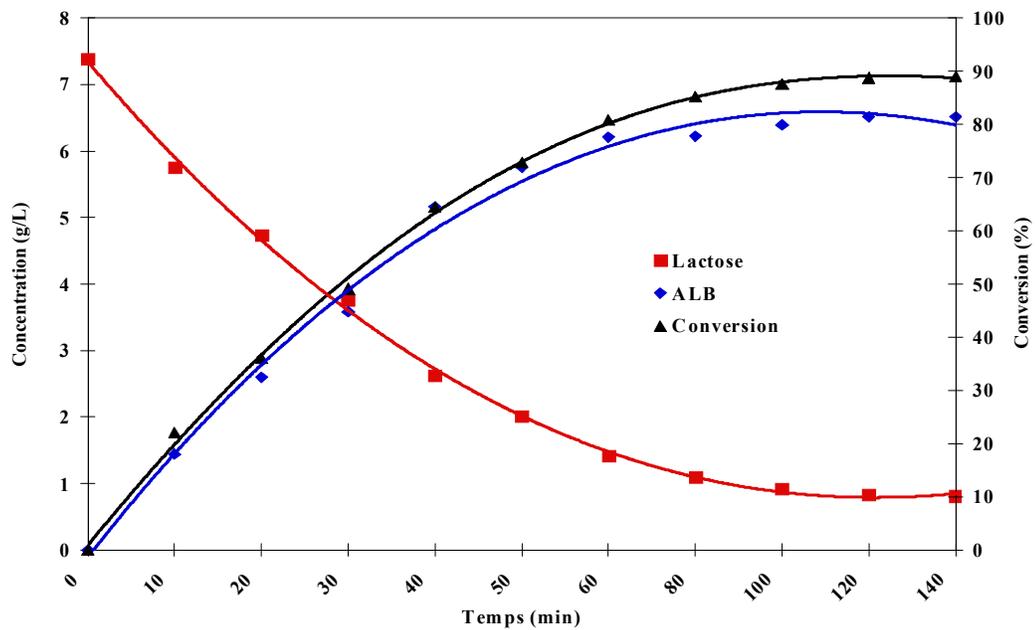


Figure 34: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les



conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

Figure 35: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

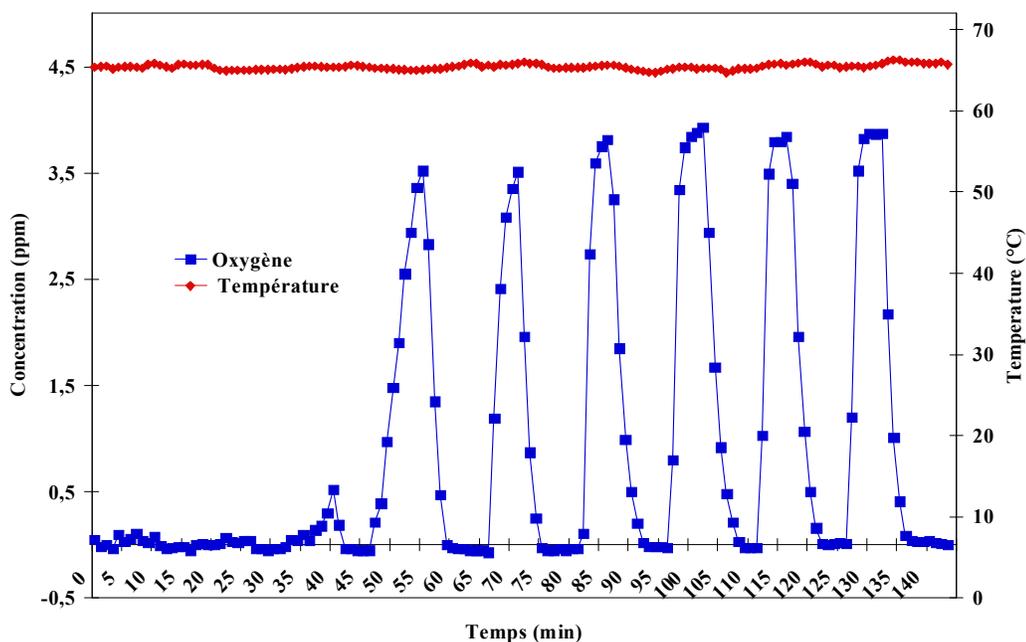


Figure 36: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

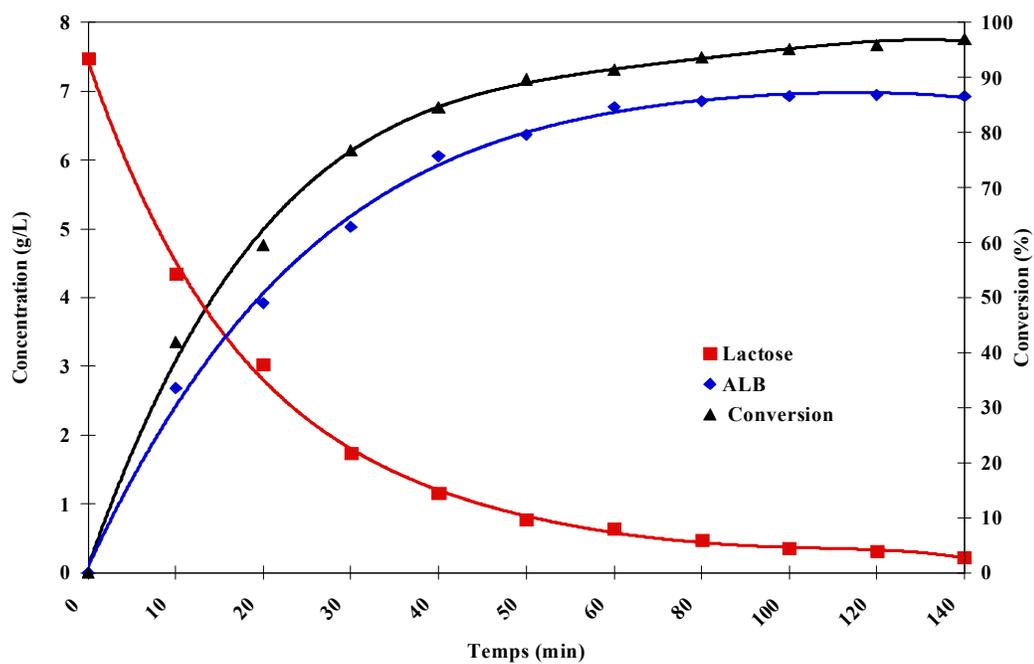


Figure 37: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

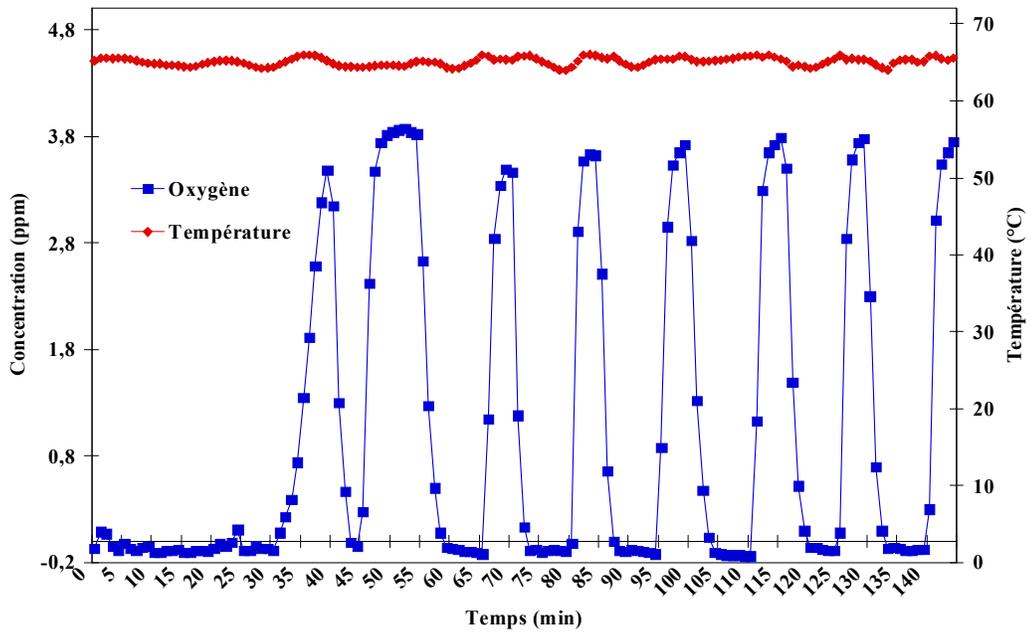


Figure 38: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

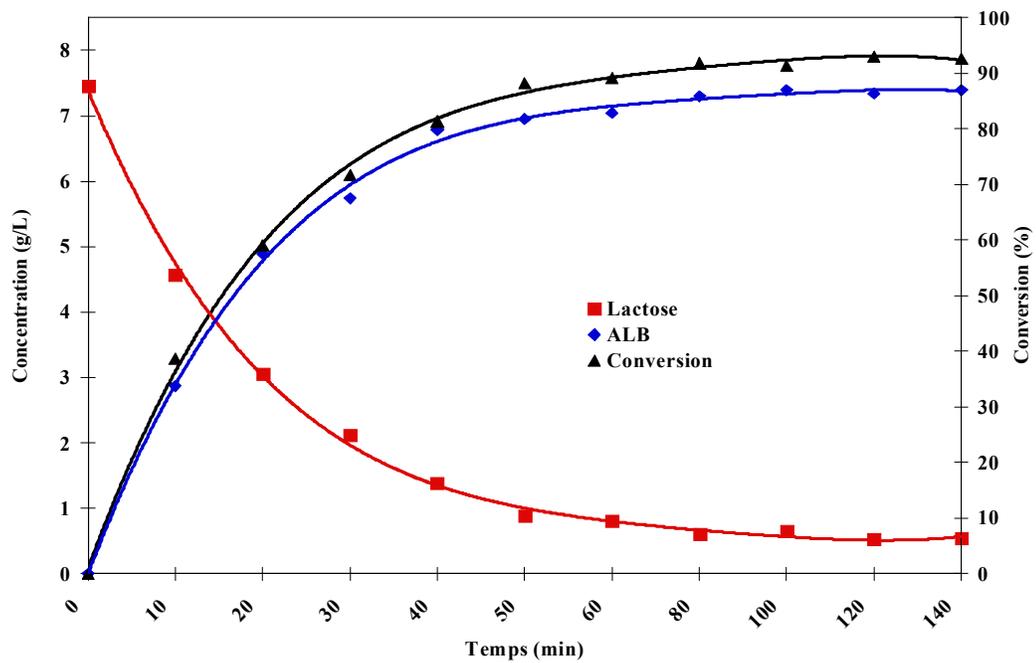


Figure 39: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=10$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

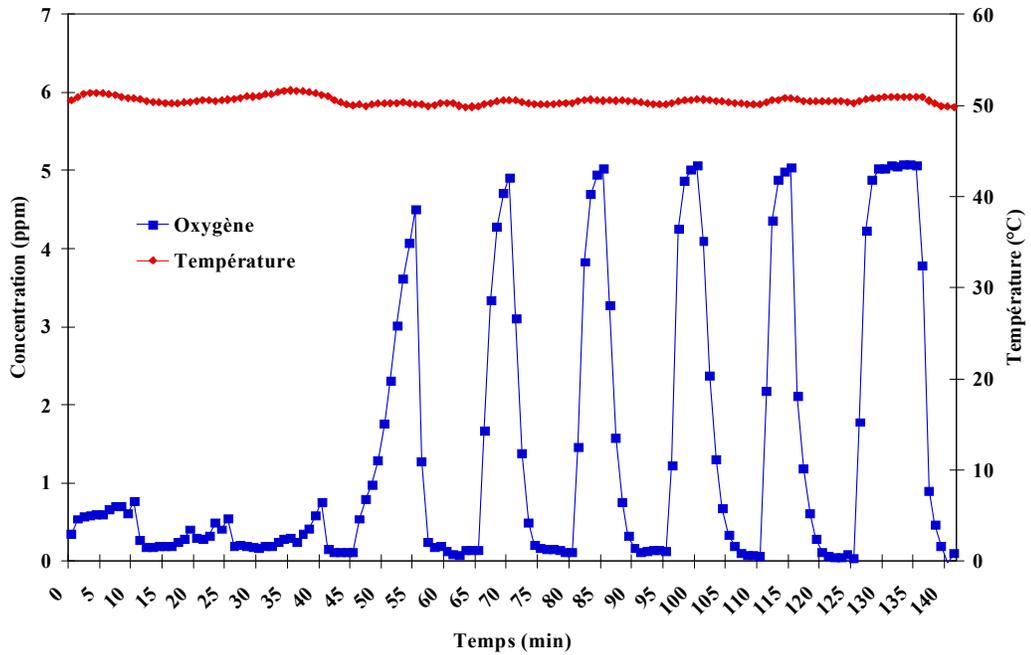


Figure 40: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

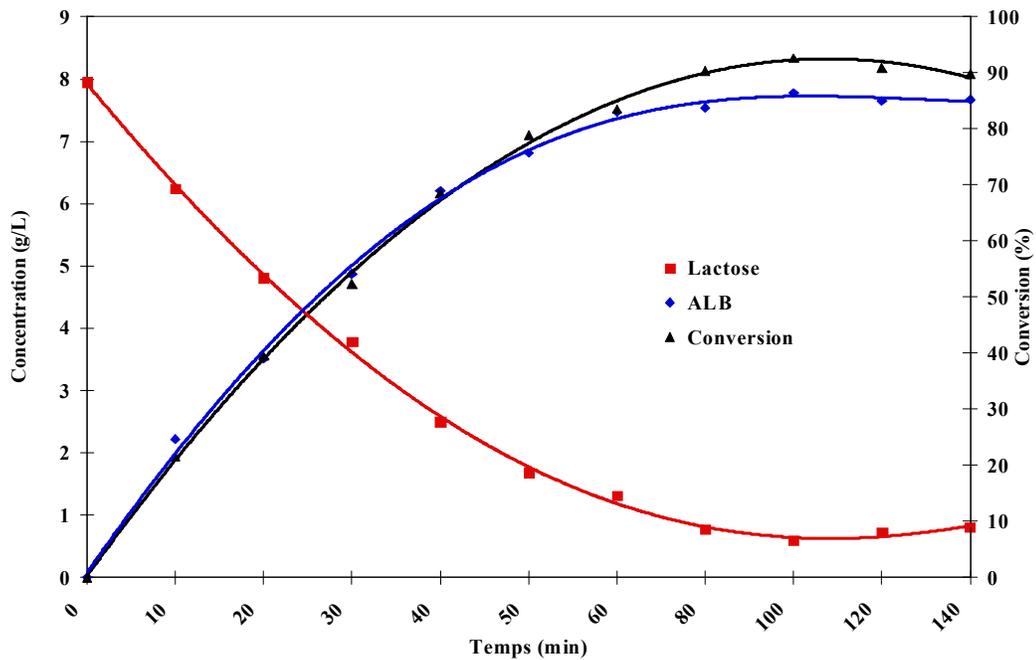


Figure 41: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

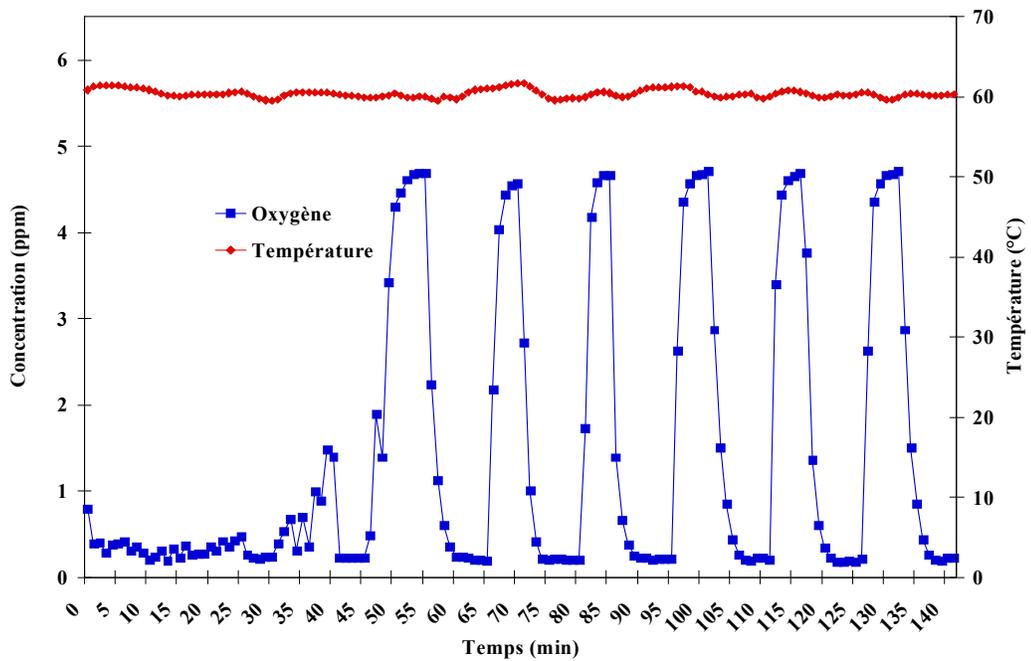


Figure 42: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

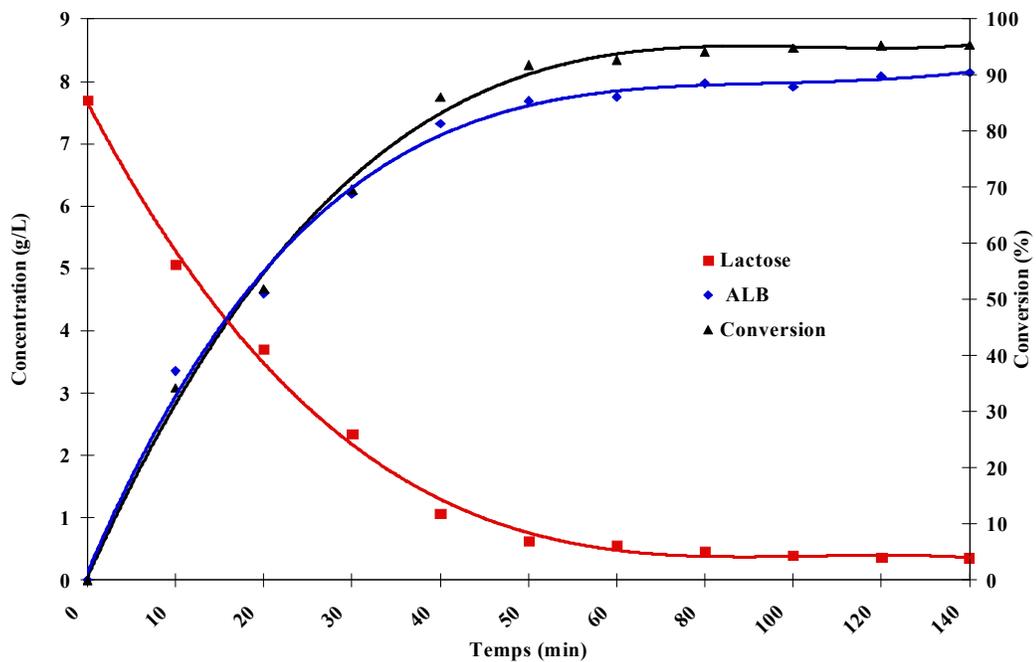


Figure 43: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=60^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

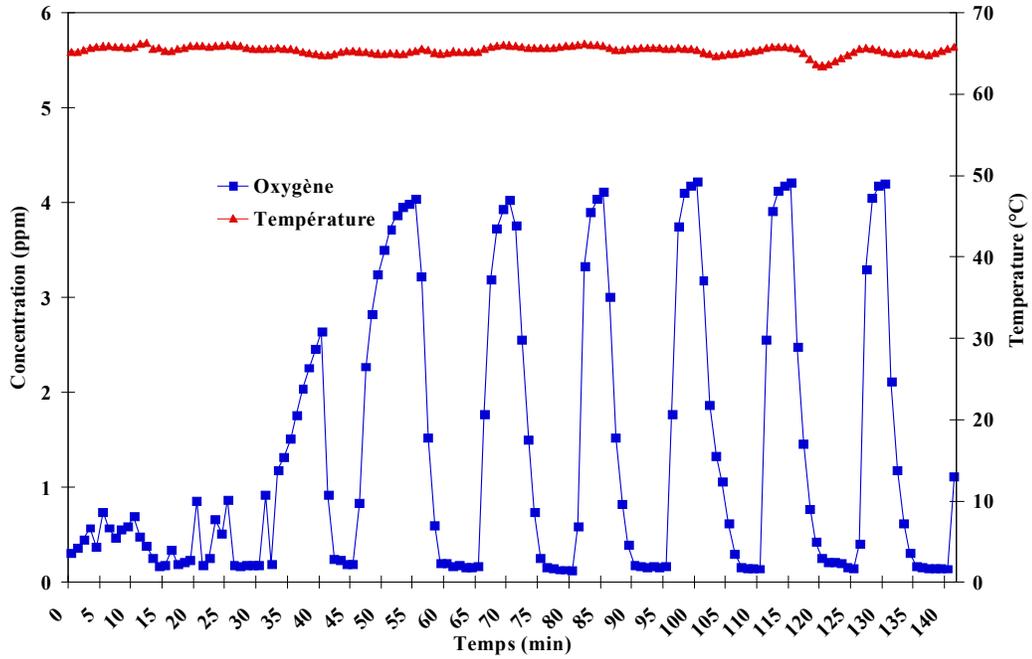


Figure 44: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

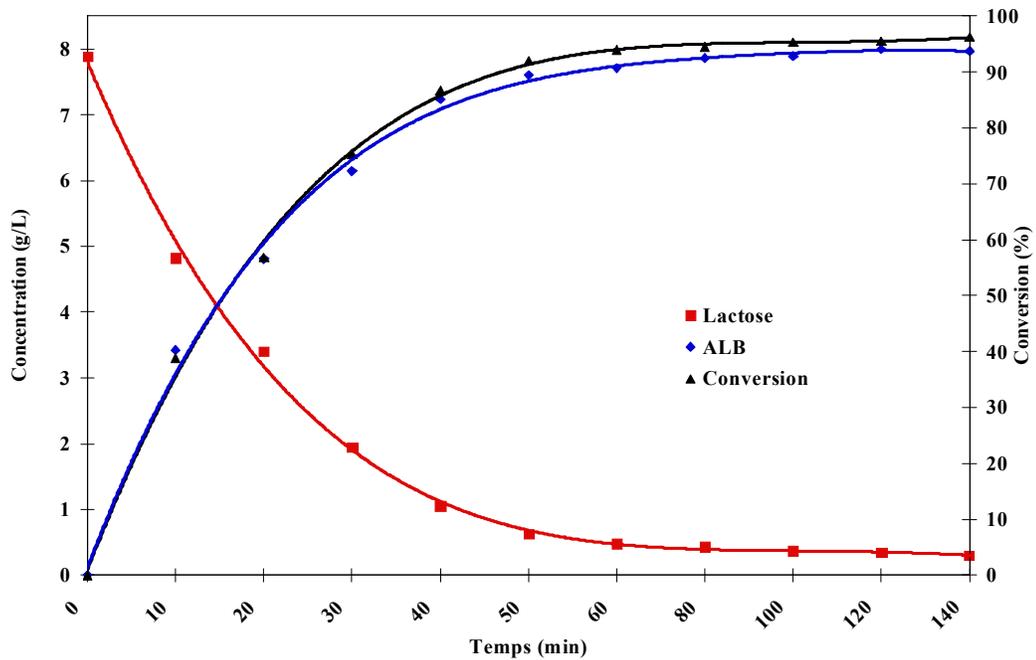


Figure 45: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

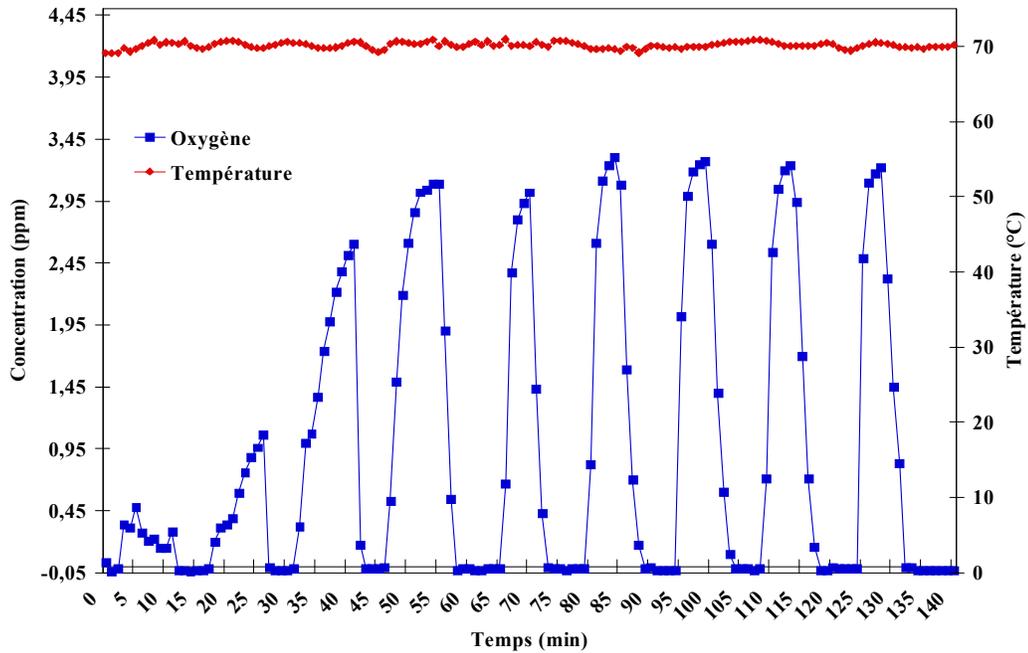


Figure 46: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

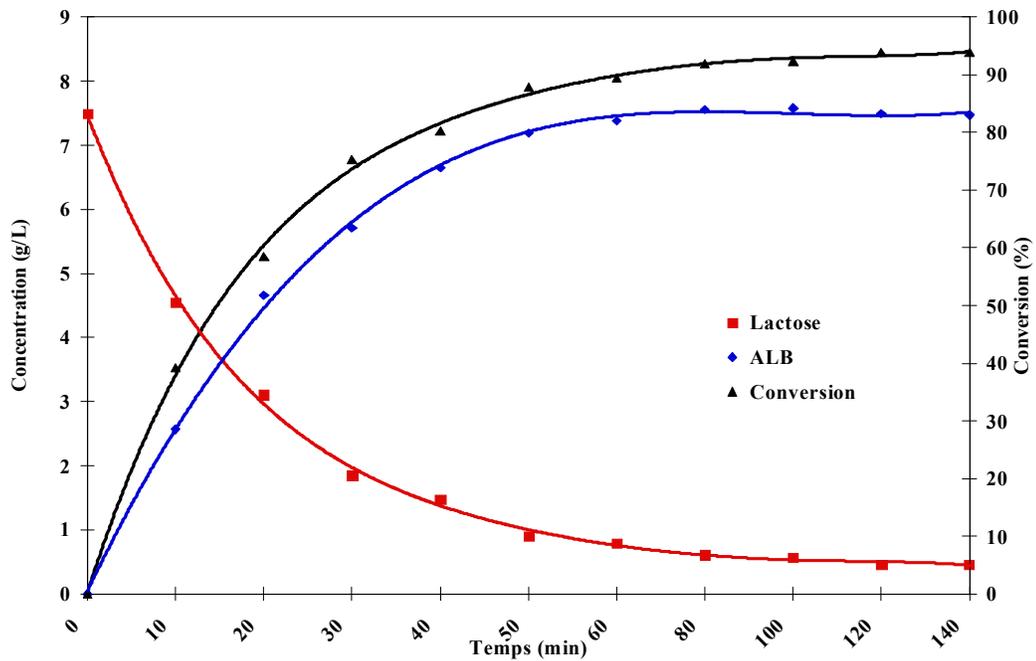


Figure 47: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

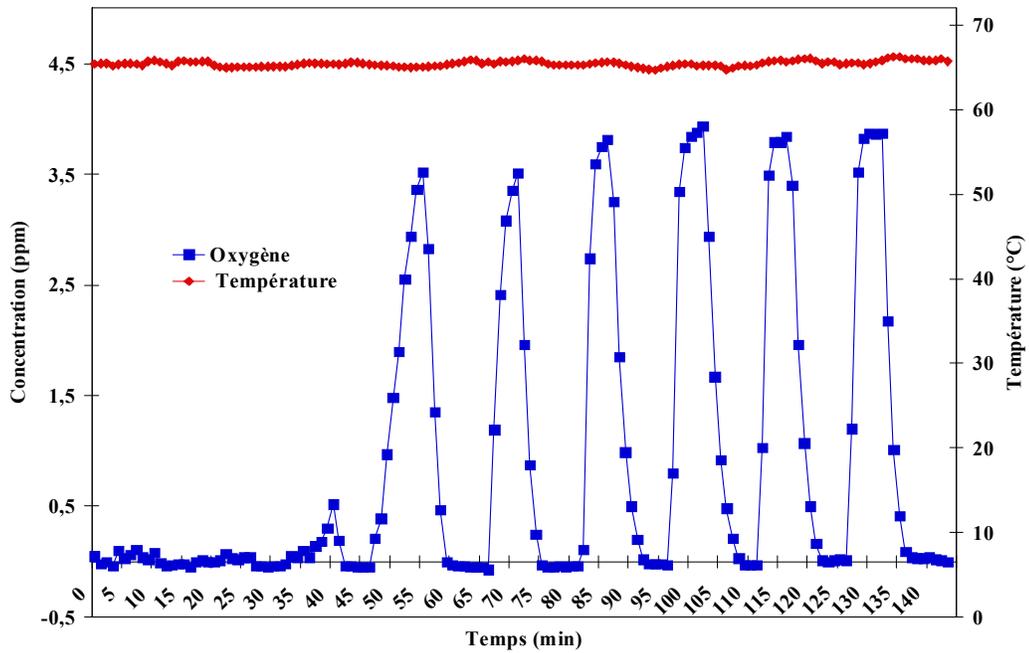


Figure 48: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

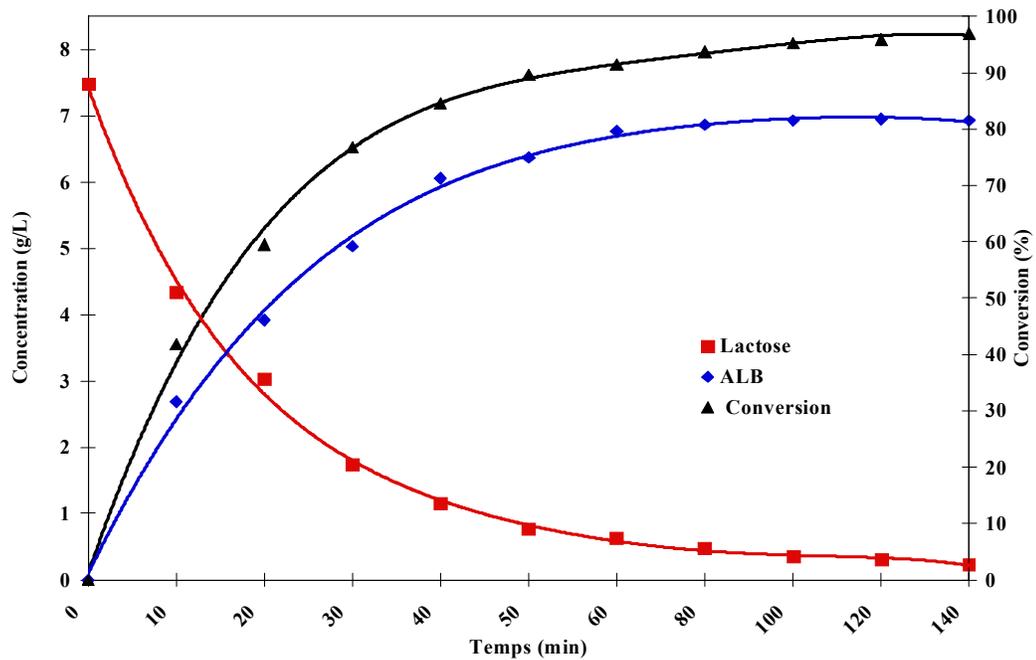


Figure 49: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

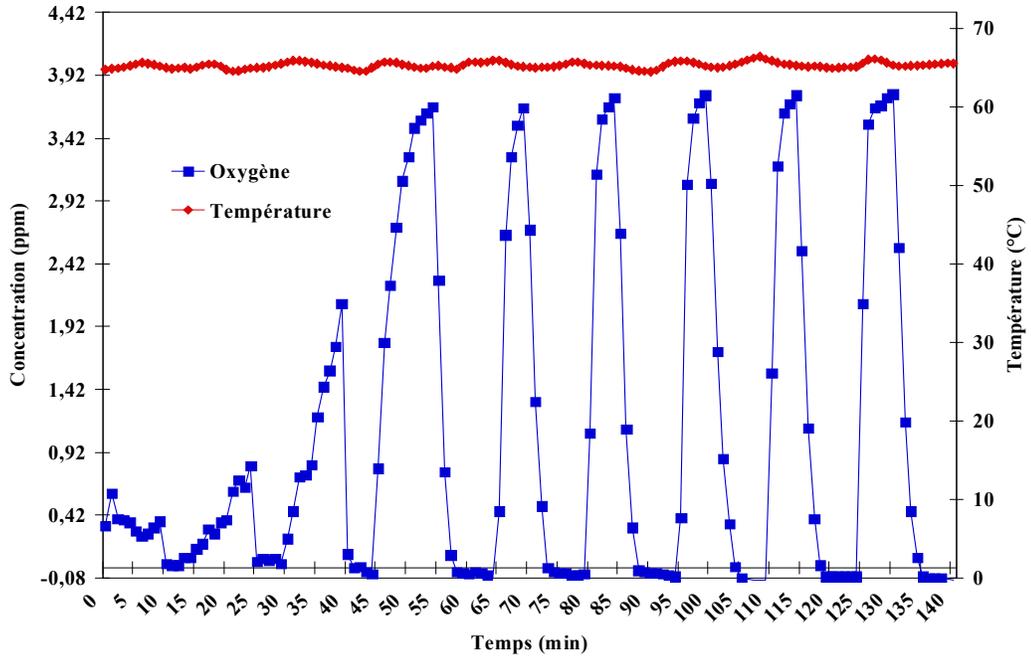


Figure 50: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_0 \text{Lactose} = 31 \text{mM}$, $T = 65^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9$, débit $O_2 = 45 \text{ml/min}$ et agitation = 1100rpm.

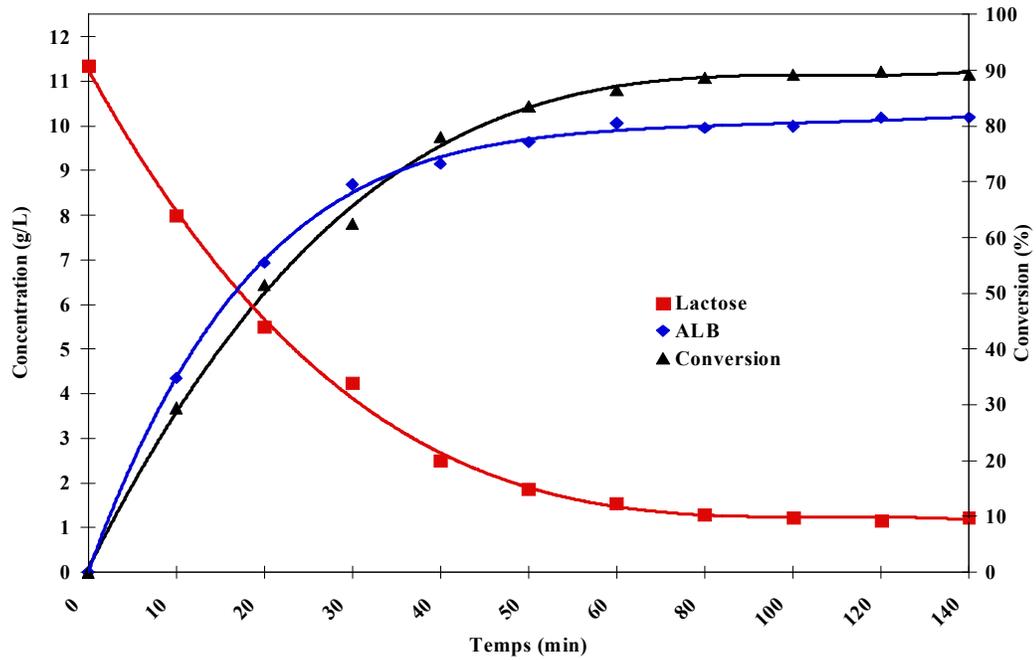


Figure 51: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_0 \text{Lactose} = 31 \text{mM}$, $T = 65^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9$, débit $O_2 = 45 \text{ml/min}$ et agitation = 1100rpm.

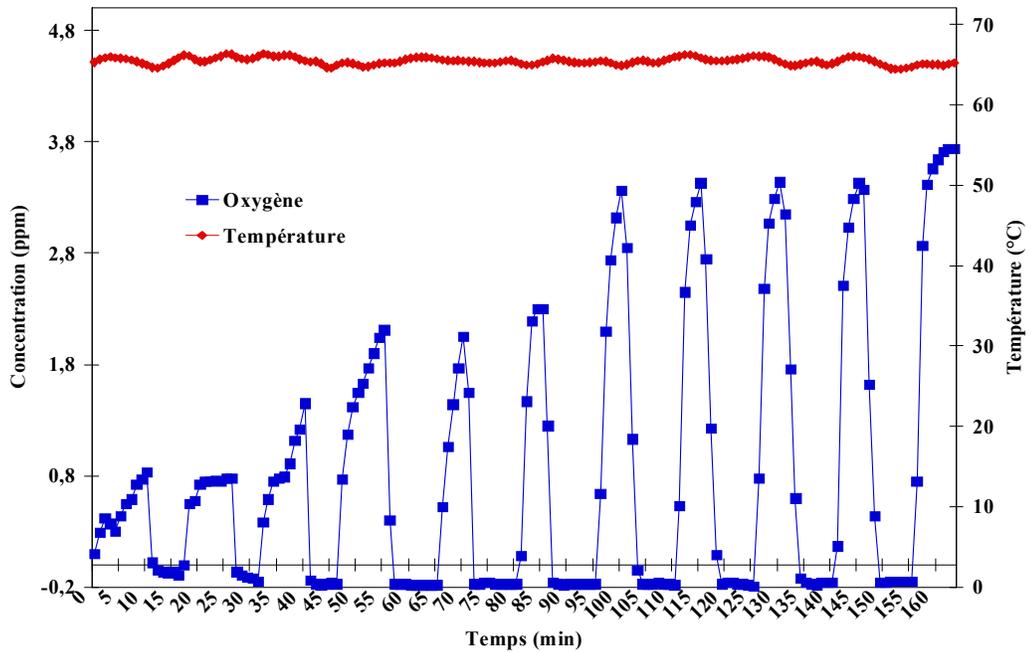


Figure 52: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=41\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $O_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

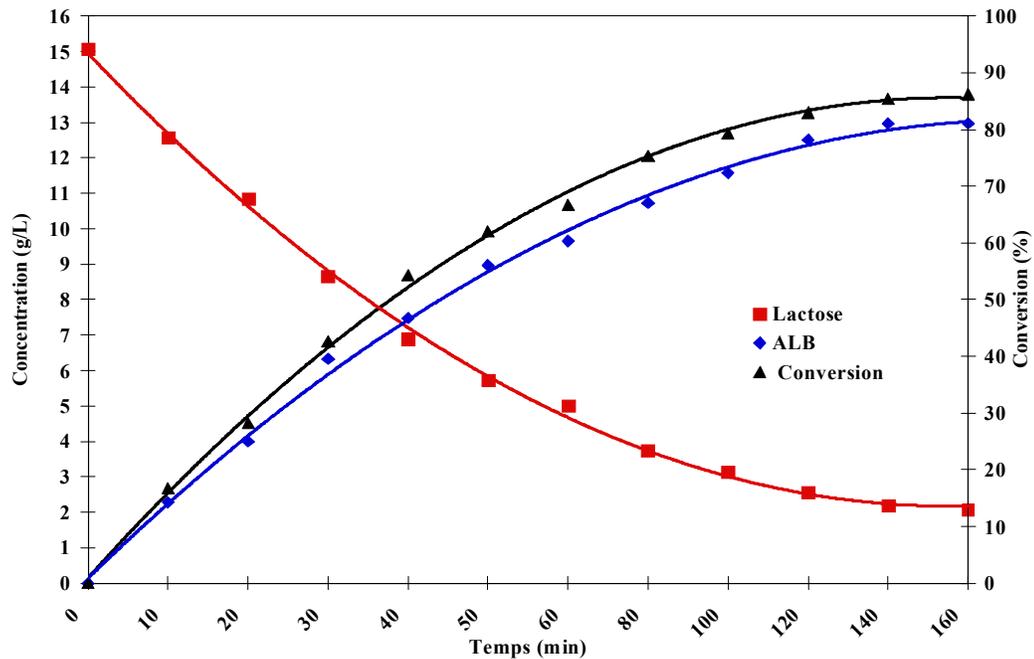


Figure 53: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=41\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $O_2=45\text{ml/min}$ et agitation= 1100rpm .

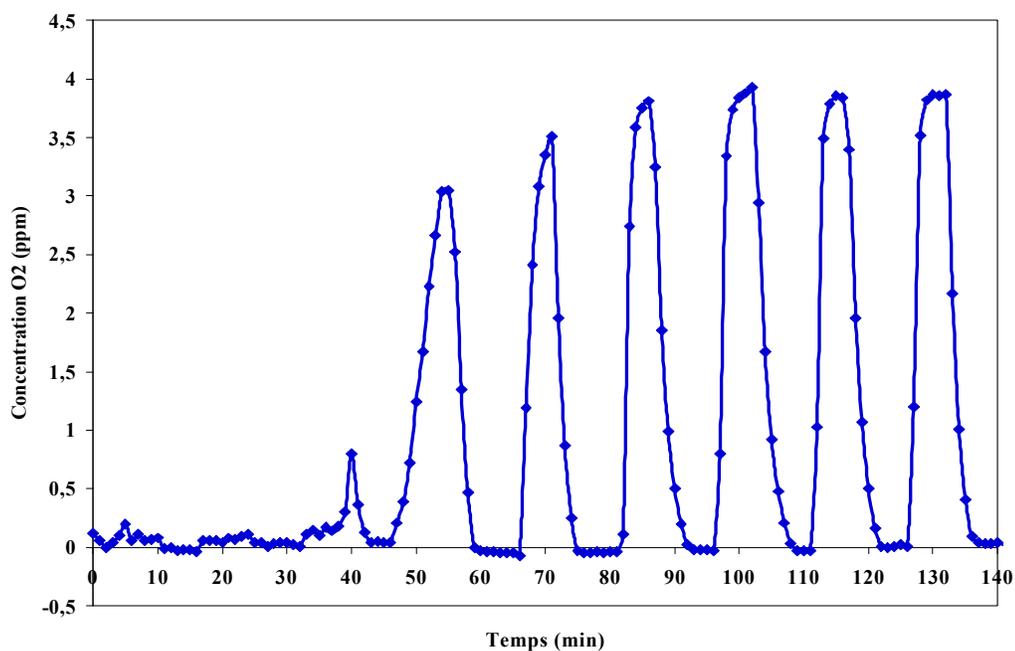


Figure 54: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_0).

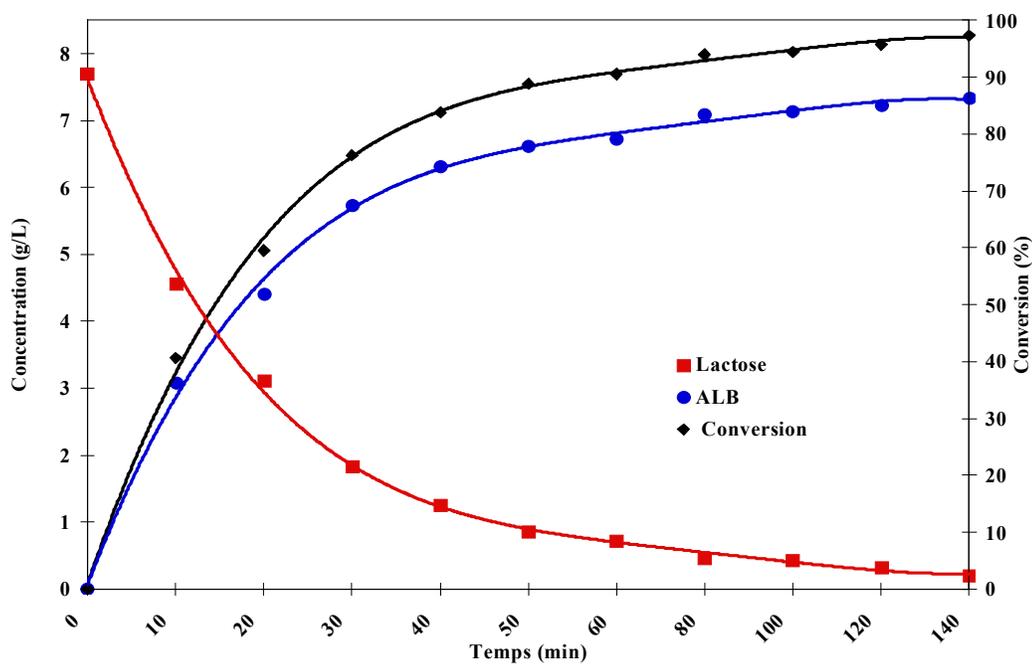


Figure 55: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_0).

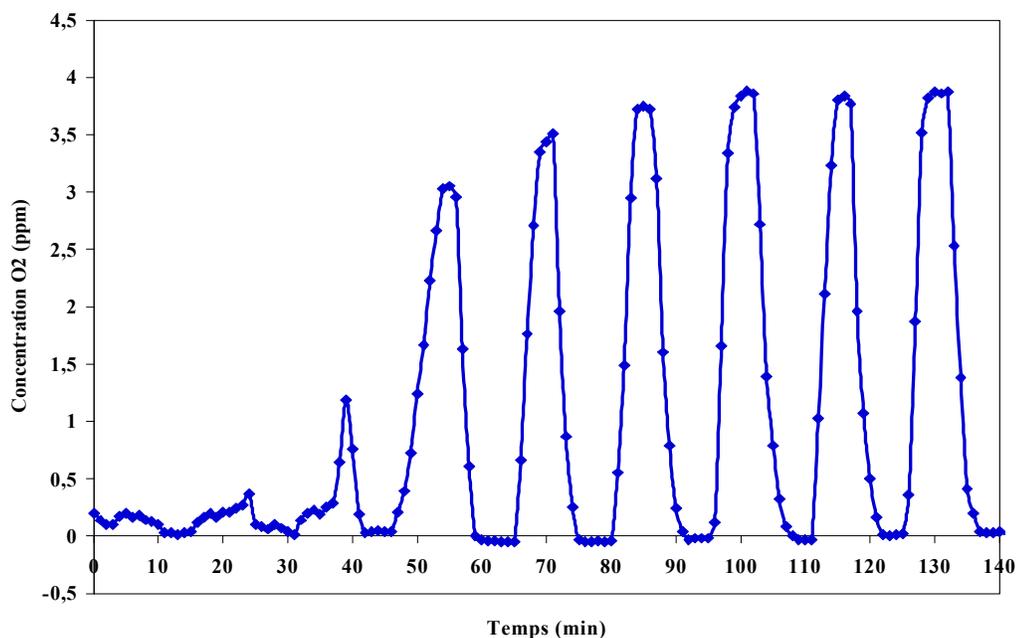


Figure 56: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_1).

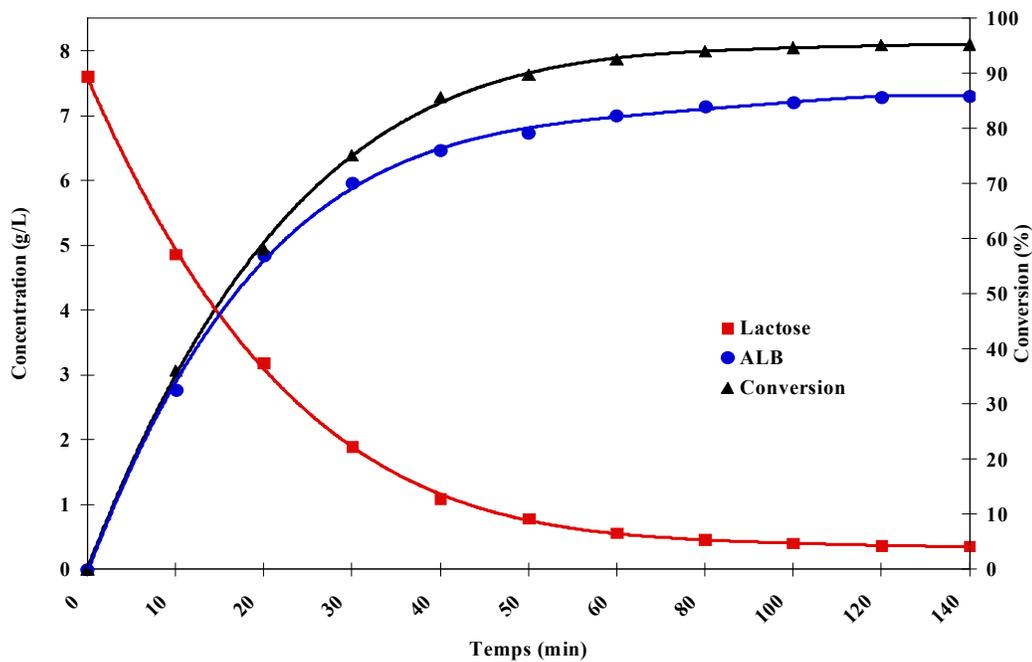


Figure 57: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_1).

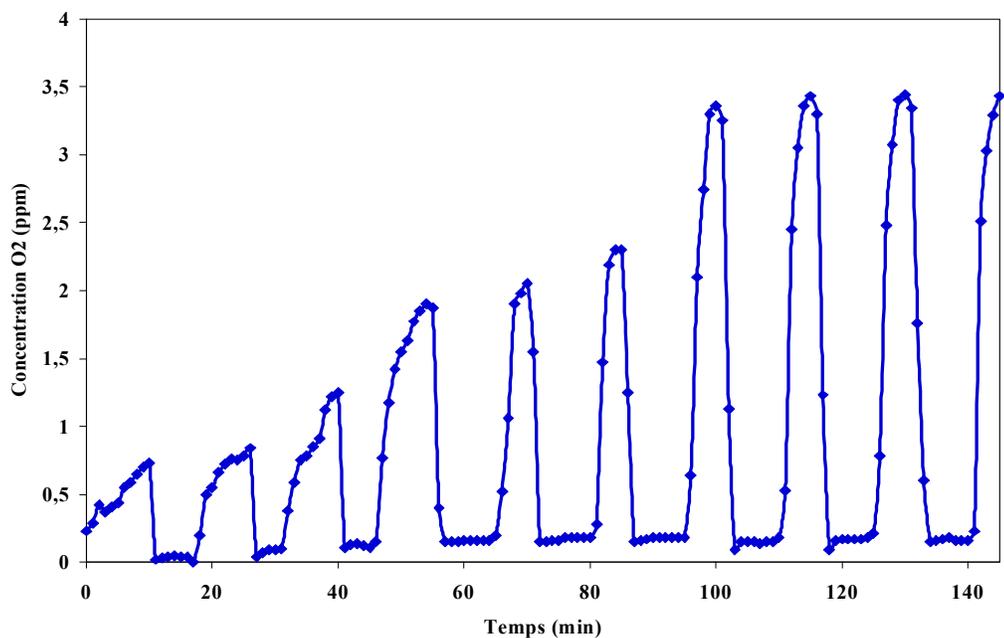


Figure 58: Variation de la concentration d'oxygène dans la solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_2).

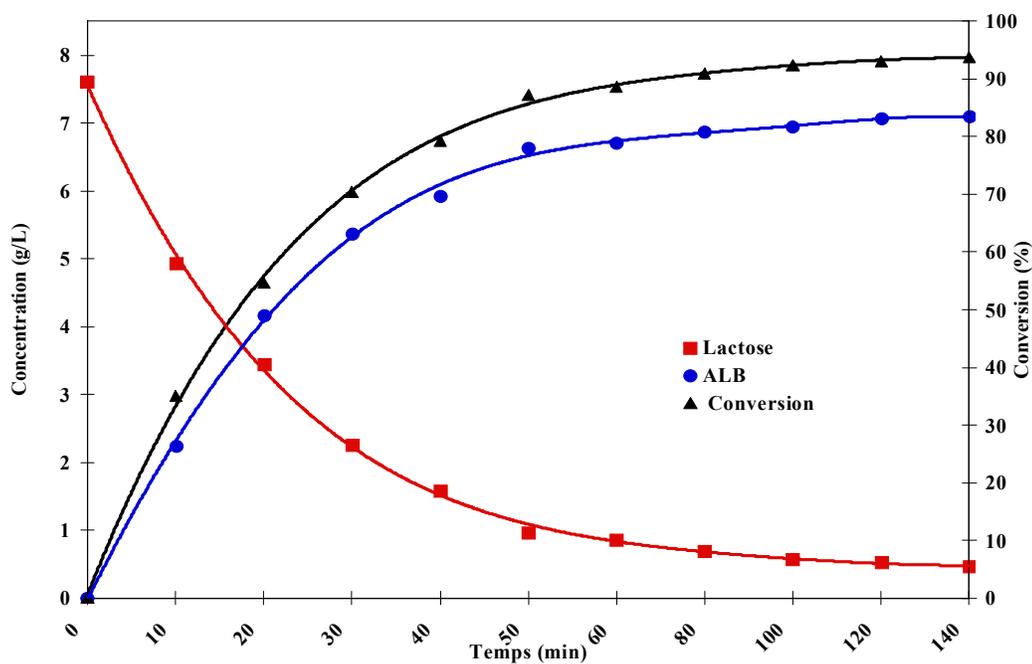


Figure 59: Cinétique de la réaction d'oxydation d'une solution du lactose dans les conditions : $C_{0\text{Lactose}}=21\text{mM}$, $T=65^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9$, débit $\text{O}_2=45\text{ml/min}$, agitation= 1100rpm , $m_{\text{cat}}=0,6\text{g}$, (réaction successive N_2).