



Scission oxydante de l'acide oléique sous ultrasons en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Mémoire

Gloire Justesse Adolphe Mbou

Maitrise en génie chimique
Maitre ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada

© Gloire Justesse Adolphe Mbou, 2018

Scission oxydante de l'acide oléique sous ultrasons en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Mémoire

Gloire Justesse Adolphe Mbou

Sous la direction de :

Serge Kaliaguine, directeur de recherche
Trong-On Do, codirecteur

Résumé

Les huiles végétales ont été identifiées depuis longtemps comme première ressource naturelle à fort potentiel permettant de remplacer le pétrole. Les acides gras insaturés obtenus à partir des huiles végétales constituent une alternative pour la production de biopolymères. La scission oxydative de l'acide oléique (C18:1) conduit aux acides azélaïque et pélargonique. Ces acides gras possèdent de nombreuses applications industrielles : en particulier l'acide azélaïque qui est le premier précurseur dans la fabrication du polymère (nylon-6: 9) utilisé dans l'industrie textile pour la production de vêtements. Actuellement, cette réaction est réalisée dans l'industrie via l'ozonolyse. Cependant, cette réaction pose de nombreux problèmes, l'ozone est un produit dangereux qui comporte un risque élevé d'explosion. L'objectif est donc de mettre au point un procédé de clivage oxydatif performant, moins couteux et moins polluant que l'ozonolyse. C'est ainsi que pour répondre aux principes de chimie durable, nous avons choisi de travailler avec les ultrasons et un système oxydant à base d'eau oxygénée, associée à des nanocatalyseurs sous forme de nanoparticules magnétisables de façon à pouvoir les séparer par application d'un champ magnétique. Ce travail aborde le sujet du développement d'un système permettant la production des monoacides et diacides sous ultrasons dans un réacteur soit discontinu (batch) ou soit à alimentation continue. L'aspect original des conclusions du travail est la vision par laquelle les ondes ultrasonores affectent la vitesse des réactions de clivage oxydatif qui passe de 5 h à 15 min pour des conversions très élevées supérieures à 98 %. En utilisant ce processus, le temps et l'énergie sont sauvés. La cavitation par ultrason est rapide et génère de fines émulsions du système biphasique dans tout le volume du réacteur qui affectent le transfert de matière interphase. Celui-ci est accéléré, ce qui permet de hautes conversions de l'huile de canola en mono et diacides gras (azélaïque et pélargonique) avec un temps de résidence aussi bas que 6 min dans le cas d'un réacteur continu et 15 min dans un réacteur discontinu, sans avoir recours à un solvant organique. La technique de production des acides carboxyliques sous ultrasons est une nouvelle technologie prometteuse pour la fabrication de biopolymères.

Mots clés: ultrason, UHPLC, acide gras, acide oléique, scission oxydative, nanoparticule

Abstract

Vegetable oils have long been identified as a natural resource with high potential to replace petroleum. Unsaturated fatty acids obtained from vegetable oils are an alternative for the production of biopolymers. The oxidative cleavage of oleic acid (C18: 1) leads to azelaic and pelargonic acids. These fatty acids have many industrial applications: in particular azelaic acid which is a precursor in the manufacture of the polymer (nylon-6: 9) used in the textile industry for the production of clothing. Currently, this reaction is carried out in the industry via ozonolysis. However, this reaction poses many problems, since ozone is a dangerous product with a high risk of explosion. The objective is to develop an efficient oxidative cleavage process, less expensive and less polluting than ozonolysis. Thus, to meet the principles of sustainable chemistry, we chose to work with ultrasound and an oxidizing system based on hydrogen peroxide, associated with nanocatalysts in the form of magnetizable nanoparticles to separate them by a magnetic field.

This work deals with the development of a system allowing the production of monoacids and diacids under ultrasound in a batch reactor or a continuous feed reactor. The original aspect of this work is the vision by which the ultrasonic waves affect the speed of the oxidative cleavage reactions which goes from 5 h to 15 min with conversions higher than 98%. Using this process, time and energy are saved. Ultrasonic cavitation is rapid and generates fine biphasic system emulsions throughout the reactor volume that affect interphase material transfer. The latter is accelerated which allows high conversions of canola oil into mono and di-fatty acids (azelaic and pelargonic) with a residence time as low as 6 min in the case of a continuous reactor and 15 min in a batch reactor, without the use of an organic solvent. The technique of producing carboxylic acids under ultrasound is a promising new technology for the manufacture of biopolymers.

Key words: ultrasound, UHPLC, fatty acid, oleic acid, oxidative cleavage, nanoparticle

Table de matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Liste des tableaux	viii
Liste des figures.....	ix
Abréviations	xi
Dédicaces	xii
Remerciements	xiii
Chapitre 1	1
1 Introduction générale	1
1.1 Les huiles végétales	4
1.1.1 Production des huiles végétales.....	4
1.1.2 Les différentes applications non alimentaires des huiles végétales	5
1.1.3 Compositions des huiles végétales	6
1.1.4 Problématique et objectif du mémoire.	7
1.1.5 Approche du projet.....	8
Chapitre 2	10
2 Revue de la littérature	10
2.1 Production des acides gras plus précisément de l'acide oléique	10
2.1.1 Transestérification des huiles végétales (Triglycérides).....	11
2.1.2 Hydrolyse des triglycérides en acides gras.....	12
2.1.3 Autres méthodes de séparations des triglycérides	13
2.2 Les techniques de synthèse des acides carboxyliques par clivage oxydant des acides gras insaturés (en particulier de l'acide oléique).....	14
2.2.1 Oxydation par voie indirecte	14
2.2.1.1 Oxydation via la métathèse des acides gras	14
2.2.1.2 Oxydation par les intermédiaires époxyde et dihydroxy-	16
2.2.2 Oxydation par voie directe	17
2.2.2.1 Oxydation de l'acide oléique par ozonolyse	18
2.2.2.2 Oxydation catalytique par le tétroxyde de ruthénium	21
2.2.2.3 Oxydation catalytique par le tétroxyde d'osmium	22
2.2.2.4 Oxydation catalytique par le permanganate de potassium	23
2.2.2.5 Oxydation catalytique en présence de l'oxygène O ₂	25
2.2.2.6 Oxydation catalytique en présence du peroxyde d'hydrogène.....	26
2.2.3 Applications des mono- et diacides carboxyliques issus de l'oxydation de l'acide oléique... ..	28

2.2.3.1	Applications de l'acide azélaïque	29
2.2.3.2	Applications de l'acide pélargonique.....	30
2.3	Les ultrasons	31
2.3.1	Principe ultrasonique.....	32
2.3.2	Cavitation	33
2.3.3	Cavitation acoustique	35
2.3.4	Sonochimie.....	36
2.3.5	Différents types de réacteurs sonochimiques	39
2.3.5.1	Échelle de laboratoire	39
2.3.5.2	Échelle industrielle	41
2.3.6	Applications des ultrasons dans différentes réactions chimiques.....	43
Chapitre 3	45
3	Partie expérimentale	45
3.1	Matériel.....	45
3.1.1	Réactifs utilisés	45
3.1.2	Appareillage	46
3.1.2.1	Générateur ultrasonique UP200St.....	46
3.1.2.2	Les appareillages d'analyses (GC-MS, UHPLC-MS).....	47
3.1.2.2.1	Chromatographie en phase gazeuse.....	47
3.1.2.2.2	Chromatographie en phase liquide à haute performance UHPLC	49
3.2	Synthèse des Nanoparticules (NPs)	52
3.2.1	Synthèse du catalyseur à base de nanoparticules d'oxyde de tungstène NP-WO ₃	52
3.2.2	Synthèse du catalyseur cœur-coquille magnétite MNPs, Fe ₃ O ₄ @WO ₃	53
3.2.3	Synthèse du catalyseur cœur-coquille, Fe ₃ O ₄ @MoO ₃	54
3.3	Méthodes de caractérisation.....	56
3.3.1	Microscopie électronique à transmission (MET)	56
3.3.2	Diffraction des rayons X, analyse XRD	57
3.3.3	Spectroscopie photoélectronique par rayons XPS.....	58
Chapitre 4	59
4	Résultats et discussion	59
4.1	Scission oxydative de l'acide oléique par un catalyseur hétérogène avec le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant sous ultrasons dans un réacteur discontinu	59
4.1.1	Essais préliminaires pour l'optimisation des paramètres opératoires pour la production des mono- et diacides (Acide pélargonique et azélaïque)	59
4.1.2	Détermination de la quantité de catalyseur pour la scission oxydante de l'acide oléique.	60
4.1.3	Détermination du taux de conversion de l'acide oléique et des rendements en acides.	61

4.1.4	Protocole d'oxydation de l'acide oléique	64
4.1.5	Essais avec solvant	65
4.1.5.1	Réaction catalytique en présence du <i>tert</i> -butanol	66
4.1.5.2	Réaction catalytique en présence d'autres solvants.	68
4.1.6	Essais sans solvant	69
4.1.7	Influence du temps de réaction sur les rendements des produits issus de la réaction d'oxydation	71
4.1.8	Caractérisation du catalyseur avant et après la réaction d'oxydation de l'acide oléique sous ultrasons.	76
4.1.9	Recyclage du catalyseur	76
4.1.10	Réaction catalytique avec différents catalyseurs de nanoparticules magnétiques MNPs.	77
4.2	Scission oxydative de l'acide oléique par un catalyseur homogène avec le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant sous ultrasons dans un réacteur à alimentation continue.....	81
4.3	Analyse des produits de réaction.....	85
4.3.1	Méthode d'analyse à deux phases	85
4.3.2	Méthode d'analyse à une phase.....	88
Chapitre 5		92
Conclusion.....		92
Bibliographie		94
Travaux futurs		99
Annexes.....		100
Mécanisme de formation du C ₂₇ H ₅₂ O ₅		103

Liste des tableaux

Tableau 2-1. Oxydation de l'acide déc-9-énoïque par différents systèmes oxydants ^[34, 48]	15
Tableau 2-2. Résultats obtenus lors du clivage oxydant en présence de H ₂ O ₂ et de catalyseur ^[90]	27
Tableau 3-1. Réactifs utilisés lors des expériences.....	46
Tableau 3-2. Méthode d'analyse HPLC développée.	51
Tableau 3-3. Quantité de réactifs utilisés pour la synthèse du catalyseur cœur-coquille Magnétite MNPs de Fe ₃ O ₄ @WO ₃	54
Tableau 4-1. Oxydation d'acide oléique par le système AO/H ₂ O ₂ /WO ₃ /US en fonction de la puissance ultrasonique.	59
Tableau 4-2. Conversions et rendements en acides par rapport à la quantité du catalyseur dans le milieu réactionnel.	60
Tableau 4-3. Temps de rétention des composés étudiés.	64
Tableau 4-4. Conditions opératoires pour les essais de scission oxydative de l'acide oléique sous ultrasons. .	65
Tableau 4-5. Oxydation de l'acide oléique par WO ₃ /H ₂ O ₂ sous ultrasons en présence du tert-butanol.	67
Tableau 4-6. Oxydation de l'acide oléique en présence de différents solvants.	68
Tableau 4-7. Oxydation de l'acide oléique par NP- WO ₃ /H ₂ O ₂ sous ultrasons sans solvant.	71
Tableau 4-8. Conversion de l'acide oléique au cours du temps.	72
Tableau 4-9. Comparaisons des résultats de la scission oxydative de l'acide oléique.....	74
Tableau 4-10. Conditions opératoires pour l'oxydation de l'acide oléique en présence de catalyseurs de nanoparticules magnétiques (MNPs).....	78
Tableau 4-11. Conditions opératoires pour la scission oxydante de l'acide oléique dans un système continu. 83	
Tableau 4-12. Résultats obtenus en présence du solvant (méthode à 2 phases).	87
Tableau 4-13. Conversion de l'acide oléique en absence de solvant.	90
Tableau 0-1. Bilan de matière	100

Liste des figures

Figure 1-1. Scission oxydative de l'acide oléique	2
Figure 1-2. Exportation d'huiles végétales par le Canada au Japon en 2015 ^[5]	5
Figure 1-3. Composition des acides gras dans différentes cultures oléagineuses ^[13]	7
Figure 2-1. Transformation des triglycérides en esters d'acides gras avec un alcool par transestérification ^[3, 18]	11
Figure 2-2. Transformation des triglycérides en esters d'acides gras avec un alcool par transestérification ^[3, 18]	12
Figure 2-3. Réaction d'hydrolyse des triglycérides	13
Figure 2-4. Métathèse de l'acide oléique en présence d'éthylène ^[3, 18]	15
Figure 2-5. Réaction d'ozonolyse de l'acide oléique ^[18, 65]	18
Figure 2-6. Mécanisme général de l'ozonolyse ^[3, 62]	19
Figure 2-7. Mécanisme proposé par Oget et coll pour le système oxydant NaIO ₄ /RuO ₄ ^[2-3]	22
Figure 2-8. Mécanisme proposé par Borhan et coll. pour le système oxydant OsO ₄ /NaIO ₄ ^[54, 78]	23
Figure 2-9. Mécanisme oxydation d'oléfines par le permanganate de potassium en acides carboxyliques ^[3, 82]	24
Figure 2-10. Mécanisme de la synthèse du polyamide 6,9 ^[96]	30
Figure 2-11. Le pélargonate d'isodécyle ^[93]	31
Figure 2-12. Propagation d'une onde acoustique dans un milieu liquide	33
Figure 2-13. Sonolyse de l'eau par les ultrasons ^[112]	34
Figure 2-14. Illustration des zones de la bulle de cavitation ^[113]	34
Figure 2-15. Phénomène de cavitation acoustique (formation de bulles par ultrasons et leur implosion violente) ^[118]	35
Figure 2-16. Réacteurs sonochimiques fermés : bacs à ultrasons ^[111]	39
Figure 2-17. Bain ultrason Cole-Parme 8891	39
Figure 2-18. a, b) Montage de sondes ultrasonores ; c) réacteur à circulation : montage de sonotrode	40
Figure 2-19. : Sonde ultrasonique de laboratoire : Sonificateur - homogénéiseur à ultrasons Omniprutor	40
Figure 2-20. Différents types de cornes ou sonotrodes à ultrasons	41
Figure 2-21. Réacteurs à ultrasons industriels de 30 à 1000 L - REUS-compagnie	42
Figure 2-22. Dispositifs ultrasoniques à échelle industrielle (systèmes de sonde à flux continu).- Hielscher. (https://www.hielscher.com/fr/i1000_p.htm)	42
Figure 3-1. Photo du générateur UP200St et les types de sonotrodes à ultrasons	47
Figure 3-2. Photo de l'appareil Ultimate 3000 Dionex de chromatographie en phase liquide (UHPLC) dans le laboratoire de catalyse Université Laval	52
Figure 3-3. Représentation schématique de la synthèse d'oxyde de fer ^[139]	55
Figure 3-4. Photo du TEM JEOL JEM-1230	56
Figure 3-5. Photo du DRX Siemens D5000	57
Figure 3-6. XPS image dans le laboratoire de surface Université Laval	58
Figure 4-1. Courbes d'étalonnage typiques de l'acide oléique (AO), acide azélaïque (AA), acide pélargonique (PA)	62
Figure 4-2. Chromatogramme HPLC d'un standard commercial (vérifié par HPLC-MS)	62
Figure 4-3. Schéma du montage pour l'oxydation de l'acide oléique sous ultrasons	65
Figure 4-4. Clivage oxydatif de l'acide oléique	66
Figure 4-5. Courbe de progression de la température durant la réaction (en présence de ter-butanol)	67
Figure 4-6. Courbe de progression de la température durant la réaction (en absence de solvant)	70
Figure 4-7. Différentes hypothèses des étapes du clivage oxydatif de l'acide oléique avec H ₂ O ₂	72

Figure 4-8. Images TEM des nanoparticules oxyde de tungstène (NP-WO ₃).....	76
Figure 4-9. Recyclabilité du catalyseur synthétisé NP-WO ₃ ; rendements de production d'acide azélaïque sur les catalyseurs synthétisés en deuxième cycle (conditions de réaction: temps: 5 h, température: 35 °C, quantités initiales d'acide oléique: 1 g, H ₂ O ₂ : 4 ml.	77
Figure 4-10. Séparation à l'aide d'un aimant des catalyseurs de nanoparticules magnétiques.....	78
Figure 4-11. HPLC, chromatogramme des produits en présence du catalyseur magnétique (Fe ₃ O ₄ @WO ₃)... ..	79
Figure 4-12. HPLC, chromatogramme des produits en présence du catalyseur magnétique (Fe ₃ O ₄ @MoO ₃). ..	79
Figure 4-13. Analyse XPS de l'échantillon Fe ₃ O ₄ @WO ₃	80
Figure 4-14. Photo du montage pour l'oxydation de l'acide oléique sous ultrasons dans un système continu. ..	81
Figure 4-15. Cycle catalytique pour le clivage oxydatif d'un alcène avec l'acide tungstophosphorique et l'eau en présence du peroxyde hydrogène ^[142]	83
Figure 4-16. Chromatogramme HPLC des produits (Système continu).	84
Figure 4-17. Chromatogramme HPLC des produits de l'essai avec solvant.	86
Figure 4-18. Chromatogramme HPLC des produits essai sans solvant.	88
Figure 4-19. Chromatogramme HPLC des produits essai sans solvant.	89
Figure 5-1. Mécanisme de formation du C ₂₇ H ₅₂ O ₅	103

Abréviations

AA	Acide azélaïque
AcOEt	Acétate d'éthyle
AO	Acide oléique
AP	Acide pélargonique
Ampl.	Amplitude
CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
Cat.	Catalyseur
GC	Chromatographie en phase gazeuse
NP	Nanoparticule
US	Ultrasons
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance

Dédicaces

Je dédie ce travail de recherche qui prend forme d'un mémoire à mes parents Adolphe Mbou et Rosalie Mbou, à ma précieuse épouse Vivie Adolphe-Mbou et à mon bébé qui s'en vient dans quelques mois. À mes parents, j'aimerais leur exprimer ma profonde reconnaissance pour tout le temps, avec toutes les ressources et au prix de tous les grands sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard pour faire de moi ce que je suis aujourd'hui. Je ne trouve pas la forme exacte de mots et les paroles convenables pour vous exprimer tout mon respect et le grand amour que j'ai pour vous. Je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi. Merci pour vos prières, vos encouragements tout au long de mes études commençant par la Russie et au Canada. Que le Dieu tout puissant soit toujours avec vous. Merci à vous deux, mes respects et mes souhaits de longue vie pleine de bonheur. Je vous aime énormément.

À ma précieuse épouse, je tiens à te souligner ma profonde reconnaissance pour ton soutien, ton amour et tes prières. Merci pour ta présence dans les moments les plus heureux, mais surtout les plus durs. Je t'aime.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à rendre grâce à Dieu le tout puissant et le miséricordieux, qui nous a donné toute la force, la patience, et surtout toute la sagesse qu'il fallait pour mener à bien ce travail. Que toute la gloire lui soit rendue. Ces travaux de mémoire ont été réalisés au Laboratoire de catalyse de l'université Laval. C'est ainsi que je voudrais adresser mes sincères remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur aide et avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pour l'aboutissement de ce mémoire.

J'aimerais en premier lieu remercier mon directeur de recherche, le professeur Serge Kaliaguine, d'avoir accepté si gentiment d'être mon directeur de recherche, pour son accueil au sein du laboratoire de catalyse, cette acceptation m'a permis d'étudier à l'université Laval. Merci pour son soutien, ces précieux conseils et son aide durant toute la période de ma maîtrise. Sa motivation, son enthousiasme, la rigueur scientifique, son expertise et la très grande pédagogie m'ont beaucoup apporté. Il a toujours été à l'écoute toujours disponible pour des discussions, sa vision extérieure à mes travaux m'a permis de mener à bien mes recherches. J'ai beaucoup appris pendant ma maîtrise grâce à ses connaissances dans de nombreux domaines et grâce à ce projet de recherche très intéressant. Je suis vraiment reconnaissant envers le Professeur Kaliaguine pour sa confiance de me laisser mener ce projet, ce qui m'a permis de développer un esprit critique et innovateur et d'obtenir une maîtrise, cela a également changé ma vie. C'est pourquoi je le remercie très sincèrement.

Je voudrais également remercier le professeur Trong-on Do d'avoir accepté d'être mon codirecteur. Ses connaissances en nanomatériaux ont considérablement enrichi mon expérience. Merci également au Dr Bendaoud Nohair qui m'a guidé dans le monde de la recherche et avec qui j'ai pu discuter et apprendre beaucoup.

Je suis très reconnaissant envers M. Pierre Audet du département de chimie à l'université Laval, dont l'expertise en spectrométrie de masse me fut d'une grande importance, avec qui j'ai pu discuter et apprendre beaucoup tout au long de ma maîtrise. Merci, pour son aide, son support technique de notre instrument UHPLC-MS et pour l'aide apportée lors de nos

analyses en spectrométrie de masse. Je lui exprime avec un cœur rempli de joie mon appréciation pour sa sympathie et sa sincérité.

Je remercie également Mme Guoying Xu pour sa gentillesse, merci pour son sourire qui apporte la joie au sein du laboratoire et pour son soutien.

Je remercie le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) d'avoir financé ce projet de recherche. Je tiens également à remercier les partenaires industriels SiliCycle et Arkema pour leur soutien financier additionnel.

Je tiens à remercier également M. Clid Melphys Ntsoumou, merci pour son accueil dès mon arrivée à Québec, pour ses conseils, ses encouragements, son soutien dans tous les moments de ma vie ici à Québec. Il est devenu pour moi un grand frère et un modèle. Merci pour tout. Je t'aime grand frère.

Mes remerciements vont également aux membres passés et présents de l'équipe de recherche du Prof. Kaliaguine du laboratoire de catalyse pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je remercie M. Luc Charbonneau pour ses aides nombreuses et ses énormes connaissances en chimie, j'ai beaucoup appris lors de nos discussions, merci d'être toujours là pour mettre de l'ambiance au sein du laboratoire et bonne chance pour le reste de ton doctorat. Ainsi, je remercie également M. Tien Binh Nguyen (pour ses aides nombreuses et sa bonne humeur), Chi Cong Tran, Rouholamin Biriaei, Raof Bardestani, Madame Sara Madadi et les docteurs, Dr Thanh Binh Nguyen, Dr Arsia Afshar Taromi (pour son accueil dès mon arrivée à l'aéroport de Québec), Dr Lin Chen, ce fut un grand plaisir de travailler avec eux.

Enfin, je souhaiterais remercier ma famille qui eux ont contribué à leur façon et de beaucoup à ce travail, malgré la distance. À mes parents, je voudrais leur exprimer ma plus profonde gratitude et mes remerciements sincères pour leurs conseils, leurs prières et pour tous ces moments d'écoutes, merci également d'avoir accepté mon choix professionnel et de m'avoir soutenu durant toutes ces périodes où parfois le doute et le découragement prenaient le dessus, mais vous étiez toujours là pour m'encourager. J'adresse aussi un immense merci à

mes frères et sœurs et aux différents membres de la famille pour leurs encouragements tout au long de mes études. Un immense et spécial merci à la personne qui compte le plus pour moi depuis maintenant cinq ans, mon amour d'épouse Vivie pour qui ces années ont sûrement été plus difficiles que pour moi, merci pour son amour sans limites, ses prières, ses encouragements et de sa présence pendant toutes ses années. Je sais que ça n'a pas été facile, mais si tu regardes bien on voit la lumière, là-bas, qui s'en vient, accompagner de notre petit bébé à venir. Je lui suis reconnaissant pour tout.

Pour finir, un grand merci à tout le monde dont j'ai croisé le chemin durant ces deux ans ainsi qu'à toutes les personnes que j'aurais pu oublier.

Merci à tous

Gloire Justesse Adolphe-Mbou

« Toutes choses concourent au bien de ceux qui aiment Dieu » (Romains 8:28)

« Je puis tout par celui qui me fortifie. » (Philippiens 4:13)

Chapitre 1

1 Introduction générale

Ce projet fait partie d'un programme appuyé financièrement par deux compagnies, Silicycle et Arkema pour trois ans et intitulé : « Oxydation régiosélective des oléagineux pour la production de polymères durables à haut rendement Phase 2 ». En plus de celui du professeur Kaliaguine, il implique également le laboratoire du professeur Trong-On Do de l'Université Laval et un autre organisme de recherche appliquée, Oleotek. Lors de la phase 1, le professeur Do a développé un nanocatalyseur capable d'effectuer le clivage oxydatif des doubles liaisons sur la chaîne alkyle d'un triglycéride (les constituants principaux des huiles végétales). Suite aux résultats obtenus lors de la phase 1 du projet, des travaux de faisabilité industrielle devront être réalisés. C'est dans ce contexte qu'une phase 2 du projet a été mise au point. Le projet INNOV UC s'inscrit dans un contexte de développement de nouveaux marchés, non alimentaires, à forte valeur ajoutée, à partir de ressources locales. L'objectif principal de ce projet phase 2 est le développement de technologies vertes pour la production industrielle de monomères biosourcés destinés à la fabrication de bioplastiques.

Conscients des enjeux de la pétrochimie et des perspectives environnementales de la production de polymères renouvelables, différents gouvernements et plusieurs acteurs industriels investissent des efforts considérables dans le développement de ces technologies afin de produire des bioplastiques avec une efficacité, une durabilité et un coût de production rivalisant avec les plastiques pétroliers, pour ainsi protéger la qualité des eaux et des sols. L'engouement de notre ère pour les biopolymères ou polymères renouvelables est de plus en plus palpable et la recherche a besoin de l'intérêt d'acteurs de premier plan comme le Groupe Arkema et Silicycle dans le développement de technologies novatrices menant à la commercialisation de polymères d'origines naturelles.

Les grands objectifs de ce projet (phase 1) étaient de développer des technologies menant à des molécules pouvant servir de monomères dans la fabrication des polymères renouvelables. Les travaux de l'équipe du professeur Do ont permis de mettre au point un système catalytique hétérogène et récupérable pour effectuer le clivage oxydatif de l'acide oléique en acide azélaïque et pélargonique avec une sélectivité et une conversion de 90%. La Figure 1-1 représente le schéma réactionnel.

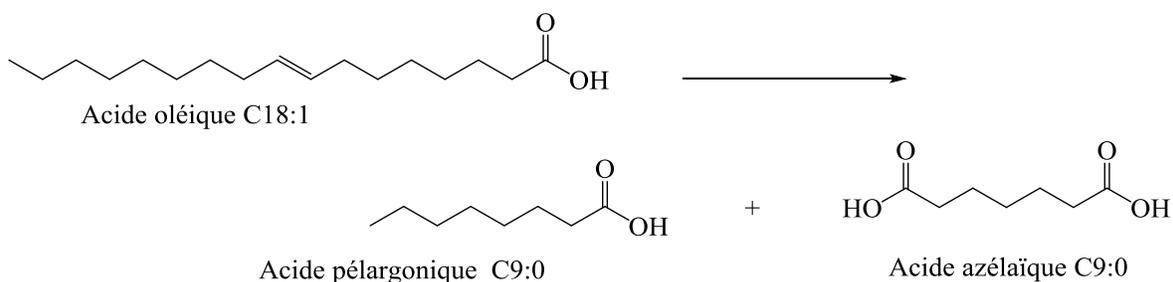


Figure 1-1. Scission oxydative de l'acide oléique.

Ce système efficace utilise de nouveaux types de nanoparticules de catalyseur à base d'oxyde de tungstène WO_3 mettant en œuvre dans leur fabrication le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) comme tensioactif. Ces nanocatalyseurs ont montré qu'ils constituent d'excellents catalyseurs pour l'oxydation de l'acide oléique en présence de H_2O_2 avec une conversion de 90% et une sélectivité de 78% en acide azélaïque après 5h de réaction.

Actuellement, la synthèse industrielle de ces deux acides est réalisée à l'aide d'une réaction d'ozonolyse qui est la méthode la plus efficace et rentable développée par la société Cognis Oleochemicals.^[1] Bien que réalisée à grande échelle, cette réaction présente certains inconvénients, comme l'utilisation de l'ozone qui est un gaz toxique avec un fort risque d'explosion lié à la formation d'un produit instable de type ozonides. D'autres approches nécessitent deux étapes, soit la dihydroxylation de la double liaison, suivie d'un clivage du diol résultant. En plus de requérir deux étapes de transformation, le clivage glycolique ne présente pas toujours de bons rendements et demande l'ajout de sels ou d'oxydes métalliques ou inorganiques irrécupérables et parfois très coûteux comme le chlorure de ruthénium et $NaIO_4$.^[2] Par contre le système oxydatif développé lors de la première phase de ce travail démontre des avantages concurrentiels à ce qui existe présentement : une petite quantité de catalyseur récupérable permet d'obtenir de bons rendements et conversions avec comme seul oxydant le peroxyde d'hydrogène, un oxydant bon marché et vert qui ne produit que de l'eau et l'oxygène lors de sa décomposition.

Bien que le système catalytique mis en place lors de la phase 1 soit avantageux, il nécessite plusieurs améliorations pour qu'il soit encore plus performant du point de vue économique et environnemental, car il emploie un solvant organique lors du clivage oxydatif, un temps

de réaction de 5h, une température (élevée) et utilise une méthode analytique par dérivatisation des produits post-réactionnels coûteuse.

Afin d'optimiser cette réaction, nous avons eu recours à une nouvelle technologie d'intensification des procédés en utilisant des énergies d'ordre mécaniques plus précisément les ultrasons. Les ultrasons de puissance participent au contrôle des procédés, car ils accélèrent les réactions chimiques tout en réduisant au maximum la consommation d'énergie par la sélectivité de leurs actions mécaniques et thermiques qui interviennent au sein même du milieu. L'utilisation des ultrasons pour l'intensification des procédés est de plus en plus courante. Ces derniers mettent en jeu les phénomènes physiques et chimiques qui diffèrent fondamentalement des procédés classiques de clivage oxydatif. Les ultrasons offrent donc un certain nombre d'avantages en termes de productivité, de rendement et de sélectivité, avec des temps de traitement optimisés, une amélioration de la qualité, une réduction des risques physiques et chimiques ainsi que le respect de l'environnement.

En faisant appel aux ultrasons, nous voulons proposer un procédé de scission oxydante de l'acide oléique performant pour une utilisation à plus grande échelle et conforme aux principes d'une chimie plus durable.

Les travaux présentés dans ce mémoire portent donc sur le développement d'un nouveau procédé d'oxydation chimique d'acides gras insaturés pour obtenir l'acide azélaïque et l'acide pélargonique sous ultrasons avec le peroxyde hydrogène comme agent oxydant en présence de nanocatalyseurs.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux conditions d'obtention des huiles végétales et leurs applications non alimentaires, suivi de la problématique et de l'objectif de ce travail. Enfin une approche de projet est exposée pour clore ce chapitre. Dans le second chapitre, une revue de la littérature a été effectuée sur les conditions d'obtention des acides carboxyliques par scission oxydative d'acides gras insaturés. Le troisième chapitre est basé sur la méthode expérimentale mise en place pour le clivage de l'acide oléique.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la scission oxydative de l'acide oléique sous ultrasons dans un réacteur discontinu et dans un réacteur à alimentation continue. Pour cela, des catalyseurs hétérogènes et homogènes ont été étudiés. Enfin le cinquième chapitre est consacré à une conclusion générale du travail et aux travaux futurs à faire.

1.1 Les huiles végétales

Produites à partir des cultures oléagineuses, les huiles végétales riches en lipides avec une forte proportion de 98% en triglycérides et 2% d'autres composés tels que : les polyphénols, terpènes, etc. ^[3], sont généralement utilisées dans l'industrie agroalimentaire pour leurs qualités nutritionnelles. Ces huiles végétales sont aussi utilisées pour d'autres raisons non alimentaires dans l'industrie chimique pour remplacer le pétrole.

1.1.1 Production des huiles végétales

Le Canada est un petit producteur de produits chimiques à l'échelle mondiale, par rapport aux États-Unis et la France, car il en produit 15 fois moins que les USA et 1,5 fois moins que la France.^[4] Le Canada dispose cependant d'une importante capacité de production de biomasse et est reconnu au niveau mondial comme un grand producteur d'huile de canola. Les exportations qui se font sous forme d'huile de canola, de graines et de tourteau (aliment pour le bétail très riche en protéines) représentent une valeur de 57% pour les graines, suivie de 27% pour les huiles et de 15% pour du tourteau^[5].

En 2012, selon Euromonitor International, le Canada a exporté vers le Japon environ 59 % de sa production annuelle d'huile végétale ce qui représente 40% pour les huiles de canola et 19% pour celles de soja. Il n'est donc pas exclu qu'avec de telles ressources et les vastes territoires agricoles canadiens, des cultures d'oléagineuses soient entreprises pour les fins de production de matières premières de futurs bioplastiques. Les résultats publiés concernant l'exportation d'huiles végétales par le Canada sont représentés sur la Figure 1-1^[5].

Suite aux résultats publiés concernant l'exportation des huiles végétales, l'huile de colza représente la grande partie de la production du Canada. Cette huile avec une forte teneur en acide gras est bien placée pour des productions non alimentaires.

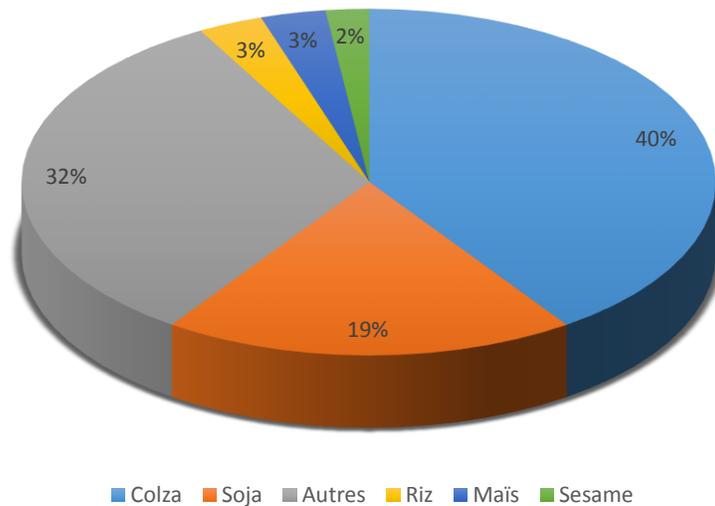


Figure 1-2. Exportation d’huiles végétales par le Canada au Japon en 2015^[5].

1.1.2 Les différentes applications non alimentaires des huiles végétales

Suite aux accords de Kyoto sur les gaz à effet de serre et l’épuisement progressif des ressources fossiles, plusieurs industriels se sont intéressés aux agroressources pour des applications énergétiques ou chimiques, dans le cadre d’une stratégie de développement durable. Parmi ces agroressources, on trouve les huiles végétales qui présentent de nombreux avantages étant biodégradables, facilement accessibles et renouvelables.^[6] Avec de telles caractéristiques ces huiles trouvent applications dans plusieurs domaines, car elles favorisent le développement durable. Possédant donc de telles propriétés intéressantes, elles sont utilisées dans l’industrie chimique pour la production de biocarburant, biolubrifiant et biocombustible.^[7] Dans cette optique, elles sont aussi transformées dans la filière lipochimique en scindant les triglycérides provenant des huiles en glycérol et acides gras ou esters. Vu leurs applications dans divers domaines, le concept d’oléochimie a vu le jour, basé sur la nature des matières premières utilisées et non sur les réactions mises en œuvre.^[8] Les produits d’origines oléochimiques tels que les acides gras et esters issus des huiles végétales, dotés de propriétés fonctionnelles sont employés comme intermédiaires pour la production de composés lipochimiques^[9]. Leur valorisation touche plusieurs domaines industriels : en tant qu’additifs pour biodiesel, plastiques, polymères, peintures, colles, enduits, solvants, savons, tensioactifs, détergents, cosmétiques et parfums^{[10] [11] [7]}.

1.1.3 Compositions des huiles végétales

Les huiles végétales sont obtenues à partir de cultures oléagineuses sous plusieurs formes : de noix, graines ligneuses ou du noyau des fruits^{[12] [13]}. Au niveau industriel, les graines riches en huiles sont lavées, décortiquées, ensuite broyées par friction. Lorsqu'elle est combinée à un mouvement de frottement avec une forte pression, cette opération s'appelle trituration. Ensuite elles suivent les étapes suivantes : laminage, aplatissage, cuisson et pression pour recueillir l'huile vierge autrement appelée « huile de pression ». L'extraction qui est la deuxième partie du procédé industriel permet d'obtenir l'huile brute aussi appelée « l'huile d'extraction ». Celle-ci est souvent extraite par un solvant organique qui est l'hexane, utilisé pour sa capacité à dissoudre des huiles végétales souvent visqueuses.^[3] Après extraction les huiles peuvent contenir des composés nuisibles à leur qualité. Les impuretés sont alors éliminées lors du raffinage pour les rendre plus propres à la consommation. Après toutes ces étapes de traitement, les huiles obtenues se composent en grande partie de triglycérides et d'une petite proportion de divers composés. Le manuel intitulé corps gras, Tome 2, publié en 1992 par Karleskind, indique que les huiles végétales après extraction sont composées de 98% de triglycérides et de 2% d'autres composés tels que les phosphatides, les chlorophylles et les insaponifiables^[14]. Ces derniers composés proviennent d'une destruction partielle des cellules lors de l'extraction^[15]. Une fois les triglycérides obtenus, une opération de saponification est faite pour obtenir les acides gras. Ils sont classés en trois grandes familles: les saturés, les mono-insaturés et les polyinsaturés. La composition en acides gras de l'huile végétale dépend de l'origine de la plante oléagineuse et de sa provenance liée aux facteurs environnementaux suivants : climat et nature du sol. Un acide gras peut provenir de différentes huiles végétales en proportion très différentes. Tel est le cas de l'acide mono-insaturé (acide oléique qui possède une double liaison) et de l'acide polyinsaturé (acide linoléique qui possède deux doubles liaisons). La production mondiale de ces deux acides représente 60% des acides gras commercialisés.^[13] Le graphique ci-dessous montre la composition en acides gras de différentes huiles végétales.

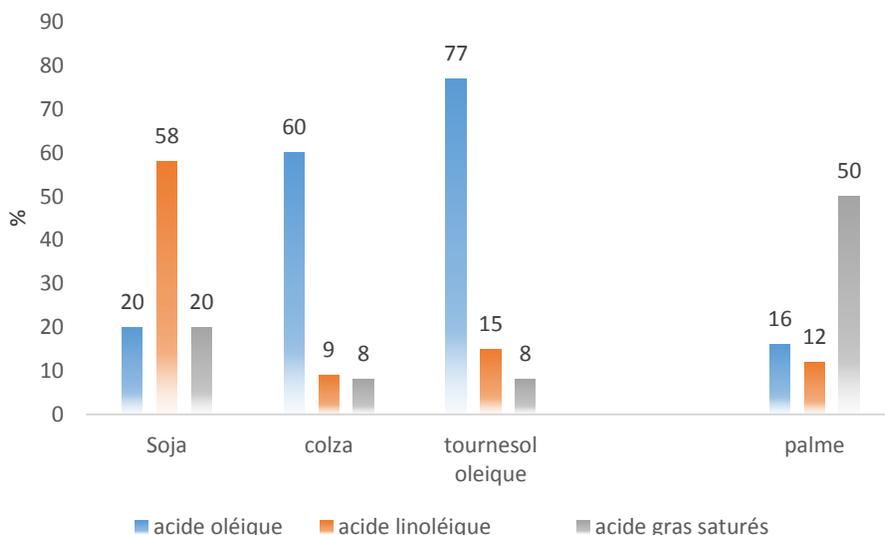


Figure 1-3. Composition des acides gras dans différentes cultures oléagineuses^[13].

1.1.4 Problématique et objectif du mémoire.

Les travaux de la phase 1 ont démontré l'avantage des nanocatalyseurs employés par rapport aux catalyseurs supportés classiques. Les nanocatalyseurs en suspension fine présentent les avantages des catalyseurs homogènes qui sont solubles. Le problème est la difficulté à les séparer du milieu réactionnel pour permettre leur réutilisation comme les catalyseurs hétérogènes qui eux sont insolubles.

Un problème majeur pour l'utilisation à grande échelle des nanocatalyseurs est la difficulté à les séparer du milieu réactionnel. C'est ainsi que dans ce projet nous proposons une solution innovante à ce problème en préparant ces catalyseurs sous forme de nanoparticules magnétisables de façon à pouvoir les séparer par application d'un champ magnétique. Nous souhaitons aussi effectuer la réaction catalytique dans un réacteur discontinu et dans un réacteur à alimentation continue sous ultrasons. Les nanocatalyseurs pourront ainsi être utilisés dans un procédé continu sous ultrasons, ce qui permettra d'accélérer de façon très significative la réaction biphasique (huile + solution H_2O_2) de clivage oxydatif.

Dans ce projet de phase 2, il est proposé de mettre au point un procédé industriel de scission oxydative d'acides gras insaturés tels que l'acide oléique et le nitrile oléique, par oxydation

catalytique hétérogène en phase liquide. L'oxydation de nitriles insaturés et d'acides gras insaturés obtenus à partir d'huiles riches en acides insaturés comme celle de canola ou de tournesol, sera effectuée à l'aide de nanocomposites d'oxydes mixtes et de nanoparticules d'oxyde de métaux supportés afin de préparer des monomères industriels.

Pour ce faire, il faudra :

1. Produire des nanocatalyseurs d'oxydation efficaces et sélectifs
2. Caractériser ces nanocatalyseurs
3. Évaluer l'activité sur une gamme de substrats (acides et nitriles) en réacteur discontinu et continu utilisant la technique aux ultrasons
4. Démontrer la séparation et réutilisation des nanocatalyseurs après réaction
5. Optimiser la réaction d'oxydation en condition classique « batch » sous ultrasons.
6. Mettre point une nouvelle méthode d'analyse des acides gras par HPLC.

Les travaux présentés dans ce rapport portent donc sur le développement d'un nouveau procédé d'oxydation chimique d'acides gras insaturés pour obtenir l'acide azélaïque et divers autres acides tels que l'acide pélargonique sous ultrasons. De plus une nouvelle méthode d'analyse d'acides gras insaturés par HPLC (la chromatographie liquide à haute performance) devra être développée. L'association des ultrasons pour le clivage oxydatif des acides gras insaturés et de la méthode d'analyses par HPLC constituera une nouvelle technologie.

1.1.5 Approche du projet

Bien que l'idée première du projet fût de travailler avec des nanocatalyseurs magnétiques, nous avons décidé de tester le catalyseur non magnétique à base de tungstène qui fut utilisé dans la phase 1 afin d'optimiser la réaction d'oxydation de l'acide oléique et d'améliorer l'activité du catalyseur de clivage oxydatif. Lors de cette phase, les conditions réactionnelles employées n'ont pas été optimisées étant donné l'échelle des essais effectués. La quantité de catalyseur par rapport au substrat, la température de réaction, l'effet de la présence ou absence de solvant organique, la concentration du peroxyde d'hydrogène et le temps de la

réaction sont les principaux paramètres investigués dans ce mémoire pour optimiser les conditions réactionnelles. Ceci a impliqué un assez grand nombre d'essais réactionnels effectués pour optimiser la réaction, ce qui nous a aidé à obtenir les conditions réactionnelles optimales. Cela nous a aussi permis d'identifier les paramètres ayant le plus d'effet sur l'issue de la réaction principalement sur le taux de conversion de l'acide gras au cours du clivage oxydatif et le rendement des molécules obtenues. La caractérisation du milieu réactionnel par HPLC-MS sans dérivatisation préalable, nous a permis d'identifier des molécules plus lourdes avec de un rapport m/z supérieur à 300, ce qui n'avait pas été identifié lors de la phase 1, bien que cela soit mentionné dans la littérature. En 1997 I.V. Kozhevnikov et al. ont publié un article sur le clivage oxydatif de l'acide oléique mentionnant que leurs analyses indiquaient qu'il y avait présence de molécules lourdes, HMW (High molecular weight). Nous avons aussi effectué des essais avec des catalyseurs magnétiques et homogènes, dans le cas du système continu. Les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre 4 de ce mémoire.

Chapitre 2

2 Revue de la littérature

2.1 Production des acides gras plus précisément de l'acide oléique

Les acides gras se présentent souvent sous forme de molécules avec trois groupements esters d'un trialcool, le glycérol, d'où l'appellation de triglycérides. La composition en acides gras dans les huiles végétales est déterminée après hydrolyse des triglycérides (triacylglycérols) en glycérol et en acides gras. Cette séparation ou décomposition peut se faire de trois manières différentes. Les acides gras issus des triglycérides sont obtenus soit par hydrolyse ou par réaction avec certains enzymes.^[16] L'hydrolyse et la transestérification sont les deux méthodes principalement utilisées industriellement pour les transformations des huiles végétales en acides gras ou en esters d'acides gras, respectivement^[3].

La longueur de la chaîne lipophile permet la distinction des acides gras en fonction du nombre d'atomes de carbone qu'ils possèdent et de la nature de leurs liaisons. L'acide le plus abondant dans les huiles végétales est l'acide oléique ou acide (9Z)-octadéc-9-énoïque (C18:1). Cet acide gras mono-insaturé possède une chaîne carbonée à 18 atomes de carbone et une insaturation C=C de configuration *cis* en C9^[17] ^[18]. On le trouve dans différentes huiles végétales telles que : l'huile d'olive (65-85%), de colza (50-65%) et environ 80% dans l'huile de tournesol pour les variétés à haute teneur en acide oléique^[18]. Grâce à sa double liaison, l'acide *cis*-octadéc-9-énoïque (C18:1), communément appelé acide oléique sous sa forme libre, est une molécule très intéressante, car elle conduit à plusieurs produits lors de sa transformation chimique. Cette transformation chimique peut se faire par diverses voies chimiques ou biologiques ce qui permet d'obtenir une large gamme de produits renouvelables à haute valeur ajoutée. Les méthodes de transformation chimique les plus utilisées sont l'estérification, la dimérisation, l'époxydation, la mono- ou dihydroxylation et la scission oxydative. La scission oxydative de sa double liaison permet l'obtention d'acides gras comportant moins de 12 atomes de carbone, tels que l'acide pélargonique et d'autre part l'acide azélaïque. Ces acides étant peu disponibles à l'état naturel, leur synthèse à partir de l'acide oléique semble très importante de nos jours^[3] ^[19].

2.1.1 Transestérification des huiles végétales (Triglycérides)

La transestérification est une méthode utilisée pour la préparation du glycérol et des esters d'acides gras dont le mélange constitue le biodiesel. Elle consiste à faire réagir des triglycérides avec un alcool. Les alcools utilisés pour les réactions de transestérification des triglycérides sont l'éthanol ou le méthanol^[20]. Le méthanol est l'alcool le plus utilisé pour la transestérification des acides gras, on parle alors de méthanolyse^[21]. Le choix du méthanol comme réactif est justifié par les caractéristiques physico-chimiques des esters méthyliques d'acides gras ainsi obtenus, du point de vue de la viscosité, du point d'éclair, etc.^[22]. Rappelons qu'au niveau industriel, les acides gras sont souvent utilisés sous leur forme méthylique. La réaction entre les triglycérides et l'alcool se fait en trois étapes consécutives et réversibles de manière à obtenir trois esters d'acides gras: la première étape est l'alcoololyse de triglycérides en diglycérides, suivie de la formation des monoglycérides et du glycérol représenté ci-dessous par la Figure 2-1 et 2-2. La réaction de transestérification est souvent effectuée en présence de différents types de catalyseurs homogènes ou hétérogènes, des catalyseurs acides (tels que l'acide sulfurique, chlorhydrique)^[23], des bases organiques (méthanolate de sodium de potassium, amines, pyridine...)^[24] ou ionique (potasse, alcanates)^{[25] [26] [3]}, des enzymes^[16, 27], des zéolithes^[28], etc. Les catalyseurs alcalins et les alcanates sont habituellement les plus efficaces et les plus privilégiés industriellement, car ils accélèrent la vitesse de la réaction^[3, 29]. Ces réactions sont souvent réalisées au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool et à pression atmosphérique^[3].

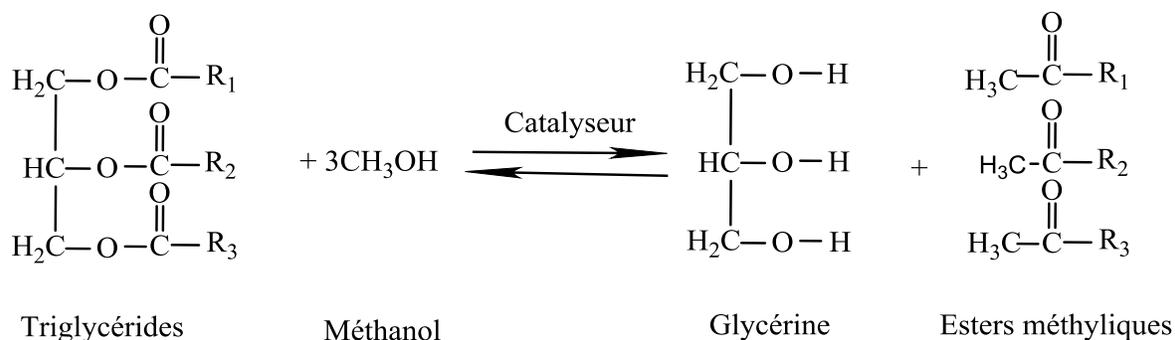


Figure 2-1. Transformation des triglycérides en esters d'acides gras avec un alcool par transestérification^[3, 18].

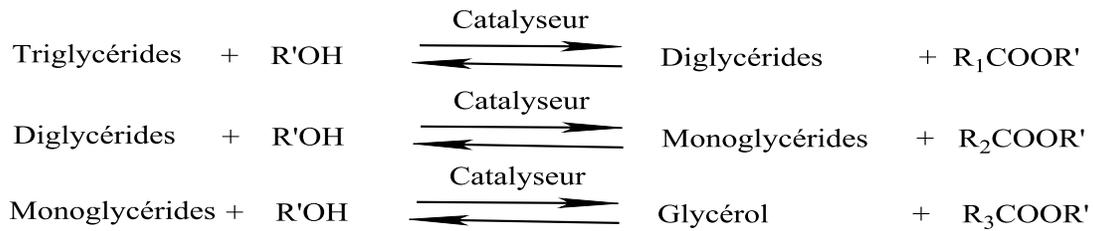


Figure 2-2. Transformation des triglycérides en esters d'acides gras avec un alcool par transestérification^[3, 18].

Industriellement, la transestérification est une méthode rentable, car elle permet de synthétiser des esters méthyliques qui sont applicables directement pour la production de biocarburants, tel que le biodiesel. Ces esters méthyliques sont également utilisés comme biolubrifiants, biosolvants, etc. Des esters éthyliques qui sont aussi produits lors de la réaction de transestérification en présence de l'éthanol comme réactif sont utilisés dans les domaines agroalimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Par contre au niveau de l'industrie, l'acide oléique est obtenu par la réaction d'hydrolyse de l'huile de tournesol.

2.1.2 Hydrolyse des triglycérides en acides gras

L'hydrolyse des triglycérides permet la production des acides gras et du glycérol. Cette réaction peut se faire en présence de différents catalyseurs : acides, bases ou enzymes. Elle peut aussi avoir lieu uniquement en présence d'eau, à des températures élevées et sous pression. Les catalyseurs enzymatiques^[30] et chimiques^[31] sont les plus utilisés^[3]. L'hydrolyse des triglycérides peut se faire dans un réacteur discontinu (batch) souvent appelé procédé de Twitchell, ou dans un réacteur continu (procédé Colgate-Emery)^[32]. Industriellement, la réaction d'hydrolyse en continu pour la production des acides gras est réalisée par action de vapeur d'eau à contre-courant dans une colonne, sous des pressions variant entre 20 et 60 bars^[33] et à des températures de 250°C^{[18] [34]}. Dans ces conditions la réaction est effectuée sans ajout de catalyseurs, la conversion des triglycérides est de 98%, voire 99%, au bout de 1 à 3 heures. En réacteur continu le glycérol est extrait continuellement du milieu réactionnel^[35]. La Figure 2-3 présente la réaction d'hydrolyse des triglycérides.

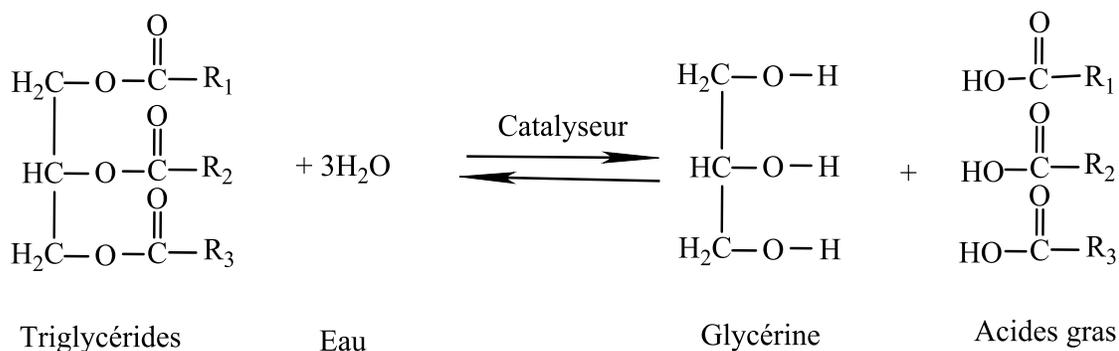


Figure 2-3. Réaction d'hydrolyse des triglycérides.

L'hydrolyse des triglycérides permet la production du glycérol. Le glycérol produit par hydrolyse est un produit secondaire qui trouve application dans plusieurs domaines (pharmaceutique, agroalimentaire et cosmétique)^[3, 36]. La réaction d'hydrolyse effectuée en présence d'une solution de soude NaOH permet la fabrication du savon. Ce procédé, appelé saponification, est réalisé dans un milieu alcalin ce qui permet la formation des sels d'acides gras (R-COO, Na⁺), ingrédients essentiels pour la fabrication du savon^[37]. Le glycérol est un élément essentiel dans les filières oléochimiques, car il trouve valorisation dans la synthèse des polymères grâce au carbonate de glycérol, et les monoglycérides sont utilisés comme émulsifiants, lubrifiants et dans de nombreux autres procédés.^{[38] [39]}

2.1.3 Autres méthodes de séparations des triglycérides

L'hydrolyse des triglycérides en acides gras et en glycérol peut se faire par réaction des triglycérides avec des lipases^[16, 40]. Les lipases sont des enzymes souvent sous forme de liquide concentré capable d'effectuer la réaction d'hydrolyse *in vivo* des triglycérides^[41].

L'utilisation des lipases pour la production des acides gras permet d'effectuer des réactions à basse température. Dans ces conditions, les réactions secondaires et la production des sous-produits sont limitées^[42]. Il semble que les lipases sont plus sélectives, et cela aux dépens de la fonction et la position de la liaison carbone de l'acide gras sur le glycérol^[41], ce qui permet le contrôle de la réaction. Rappelons que la plupart des lipases sont d'origines bactériennes. Par leur capacité à hydrolyser les graisses, les lipases trouvent des applications importantes

dans différents secteurs industriels, comme dans le domaine des détergents et dans la composition des lessives industrielles et domestiques^[13]. Grâce à leur fonction naturelle d'hydrolyse, elles possèdent également la capacité de synthétiser des esters en présence d'eau^[13].

2.2 Les techniques de synthèse des acides carboxyliques par clivage oxydant des acides gras insaturés (en particulier de l'acide oléique).

Les acides carboxyliques issus de l'oxydation des acides gras peuvent être synthétisés de diverses façons, par voie indirecte (séparément) ou par voie directe (simultanément). Le clivage oxydatif des acides gras mono-insaturés conduit à un mono- et diacides carboxyliques^[19]. En effet l'acide oléique est l'acide gras majoritaire présent dans les huiles végétales^[19]. Son oxydation permet de synthétiser l'acide pélargonique (C9:0) et l'acide azélaïque (diacide en C9), ce mode de production est très intéressant puisque les acides sont obtenus simultanément par rapport à d'autres voies de synthèse indirecte qui nécessitent deux étapes^[1].

2.2.1 Oxydation par voie indirecte

2.2.1.1 Oxydation via la métathèse des acides gras

L'oxydation de l'acide oléique par la réaction de métathèse ne permet pas le clivage oxydatif direct de l'acide oléique^[43]. Cette réaction a lieu en présence de différents catalyseurs hétérogènes ou homogènes^[44]. Dans l'industrie pétrochimique et la chimie des polymères la production d' α -oléfines et de polymères insaturés se fait par métathèse des oléfines et d'éthylène à l'aide de complexes métalliques. Cette technique est également applicable aux acides gras et à leurs esters insaturés^[45]. En effet l'utilisation de cette technique permet de séparer facilement l'acide gras ω -insaturé de l' α -oléfine. Ces produits peuvent ensuite réagir avec différents systèmes oxydants afin de former les acides azélaïque et pélargonique. Par exemple, en présence d'un catalyseur hétérogène à base de ruthénium, la réaction de métathèse croisée de l'acide oléique et de l'éthylène conduit en un temps de réaction de 3 heures à un acide ω -insaturé (acide déc-9-énoïque) et à une α -oléfine (1-décène). Ces

composés sont ensuite oxydés en mono et diacide carboxyliques par différents systèmes catalytiques avec différents oxydants^[46]. La Figure 2-4 ci-dessous présente la réaction de production par métathèse d'un acide carboxylique en présence de l'éthylène.

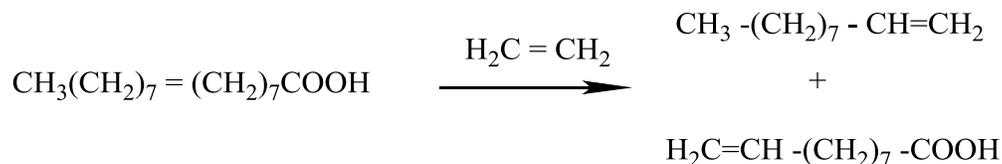


Figure 2-4. Métathèse de l'acide oléique en présence d'éthylène^[3, 18].

Les produits de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle trouvent applications dans différents domaines industriels. Le déc-9-énoate de méthyle (noté acide déc-9-énoïque), obtenu avec une pureté de 99% après distillation, entre dans la fabrication de nombreux produits chimiques (parfums, lubrifiants, phéromones...etc.) et est aussi utilisé pour la synthèse de polymères (polyesters, polyamides ...etc.)^[34]. Le 1-décène est un intermédiaire important en chimie organique pour la fabrication des polyoléfines, de tensioactifs et de lubrifiants^[18].

La scission oxydative de la double liaison terminale de ces intermédiaires par différents systèmes oxydants ($\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / \text{SnBu}_4$, $\text{RuO}_4 / \text{NaIO}_4$ ou $\text{OsO}_4 / \text{Oxone}$) conduit aux acides azélaïque et pélargonique^{[44] [47] [48]}. À titre d'exemple, la réaction de métathèse de l'oléate de méthyle ou ester méthylique d'acides gras issu d'huiles végétales en présence de catalyseurs au rhénium, par exemple les systèmes : $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / \text{SnBu}_4$ ou $\text{CH}_3\text{ReO}_3 / \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, en proportion 1/1,5/400 étudiée par Warwel et coll. en 1993, ont produit le déc-9-énoate de méthyle et le déc-1-ène avec des rendements supérieurs à 80%^[49]. Par la suite, l'oxydation du 9-décénoate de méthyle a été réalisée par les systèmes $\text{Ru}(\text{acac})_3 / \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ et $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{O}_2$. Cette réaction a conduit aux acides carboxyliques (acides azélaïque et pélargonique)^[50]. Le Tableau 2-1 ci-dessous présente quelques rendements de la conversion de l'acide déc-9-énoïque pour différents systèmes oxydants.

Tableau 2-1. Oxydation de l'acide déc-9-énoïque par différents systèmes oxydants^[34, 48].

Système catalytique	Substrat	Produit	Rendement %
$\text{CH}_3\text{CHOOH} / \text{Ru}(\text{acac})_3$	Ac. déc-9-énoïque	Ac. Azélaïque	83
$\text{R}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{O}_2$	Ac. déc-9-énoïque	Ac. Azélaïque	79
$\text{H}_2\text{WO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$	Ac. déc-9-énoïque	Ac. Azélaïque	40

Certes la réaction de métathèse nécessite deux étapes pour la production des acides carboxyliques, mais elle a un avantage du fait que la récupération et la purification de l' α -oléfine et de l'acide ω -insaturé peut se faire avant leur oxydation. Bien que Warwel et coll. aient étudié l'éthénolyse de dérivés de l'acide oléique, leur procédé nécessitant l'utilisation d'un co-catalyseur à base d'étain pose des problèmes du point de vue de la contamination des produits [34, 50]. De plus, pendant la réaction de métathèse, l'oléfine peut réagir sur elle-même, ce qui entraîne une diminution des rendements en produits désirés.

2.2.1.2 Oxydation par les intermédiaires époxyde et dihydroxy-

Les acides azélaïque et pélargonique peuvent être obtenus à partir des dérivés dihydroxy vicinaux. Pour ce faire, le dérivé dihydroxy est oxydé soit directement en acides carboxyliques, soit oxydé en aldéhydes, qui eux-mêmes sont par la suite oxydés en acides^[51]. Pour arriver à la formation des acides carboxyliques, plusieurs étapes sont nécessaires. Premièrement la formation de l'époxyde qui est obtenu industriellement par l'acide performique HCOOH^[52], ensuite l'ouverture de l'époxyde qui est catalysé par différents catalyseurs métalliques (tungstène, molybdène ...etc.)^[53], pour conduire au dérivé dihydroxy. L'oxydation de l'intermédiaire dihydroxy vicinal permet d'obtenir les aldéhydes qui sont ensuite oxydés en acides carboxyliques^[51]. À titre d'exemple, l'oxydation du dérivé dihydroxy en aldéhyde a été effectuée en présence de l'acide périodique HIO₃, du MnO₂, et de l'O₂, catalysé par CO^{III}. Les produits de cette étape, les acides dihydroxycarboxyliques requièrent deux étapes de purification^{[54] [34]}, car lors de la réaction des peracides sont formés ce qui affecte les rendements en acides carboxyliques. Donc la scission oxydante de la double liaison d'acides gras peut se faire en deux étapes distinctes : une dihydroxylation puis la coupure du diol vicinal^[13]. Dans la plupart de cas, ce procédé nécessite l'utilisation de métaux comme le tétraoxyde d'osmium, le permanganate de potassium ou le tétraoxyde de ruthénium, mais ces matériaux sont très coûteux et difficiles à utiliser à grande échelle^[55]. À l'heure actuelle dans la majorité des cas, la réaction de dihydroxylation de l'acide oléique est réalisée en présence du peroxyde d'hydrogène associé, ou non, à des métaux ou à des acides forts^{[49] [55]}, pour la scission des diols vicinaux. Mais là encore, l'utilisation de métaux peut s'avérer problématique.

2.2.2 Oxydation par voie directe

Les techniques d'oxydation directe de l'acide oléique permettant l'obtention des acides carboxyliques en quantités stœchiométriques sont l'ozonolyse et l'utilisation d'oxydants métalliques associés ou non à un co-oxydant. La scission oxydante en une étape est la voie de synthèse la plus intéressante, car elle permet d'obtenir simultanément l'acide azélaïque et l'acide pélargonique avec un gain de temps certain et de ce fait, une diminution de coût de production.

On peut trouver dans la littérature plusieurs agents d'oxydation pour le clivage de l'acide oléique tel que : l'ozone, l'acide nitrique, l'acide chromique, le tétroxyde de ruthénium, l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène, etc. Parmi ces réactifs, les plus anciens utilisés pour l'oxydation de l'acide oléique sont l'acide nitrique et l'acide chromique.

- Le clivage oxydatif de l'acide oléique par l'acide nitrique (HNO_3) est une méthode ancienne^[56]. En présence de l'acide nitrique dilué à 18% à haute température environ 160-175°C pendant une durée de réaction d'une heure, l'acide oléique peut être clivé sans catalyseur avec une conversion de 68%^[3, 57]. Dans ces conditions les rendements en mono et diacide (pélargonique et azélaïque) ne sont pas satisfaisants, car ils sont faibles. Pour améliorer la sélectivité de la réaction, l'acide nitrique a été couplé au vanadate d'ammonium afin d'effectuer la coupure oxydante de l'acide oléique en mono et diacide carboxyliques^[58]. Même dans ces conditions, après de nombreuses purifications, les rendements en produits isolés sont faibles et varient entre 46% et 52% pour le diacide (acide azélaïque) et de 20% et 57% pour le monoacide (acide pélargonique)^[34, 59]. Dans ce procédé des problèmes de dégradation des produits sont souvent constatés. Considéré comme polluant, l'acide nitrique est considéré comme un oxydant non écologique.
- L'acide chromique ou H_2CrO_4 est également un ancien oxydant étudié dans les années 1940 par la société Émery Industries^[60] en présence d'acide sulfurique pour le clivage oxydatif de l'acide oléique en acides carboxyliques. Cependant ce procédé demande une forte utilisation d'énergie et les rendements en acides carboxyliques

obtenus sont très faibles environ 40% et 39% en acides azélaïque et pélargonique^[61]. Ce procédé est jugé très coûteux, du fait que les solutions d'acide chromique usées réoxydées par électrolyse nécessitaient une forte consommation d'énergie. De plus, des sous-produits avec des rapports molaires m/z très bas, issus de la dégradation des diacides pendant l'oxydation, étaient observés^[62]. Causant des problèmes de sécurité et de nocivité, cet oxydant, très toxique a été remplacé par l'ozone dans le but d'améliorer le clivage oxydant de l'acide oléique^{[3] [34]}.

2.2.2.1 Oxydation de l'acide oléique par ozonolyse.

L'ozonolyse est la seule méthode utilisée à l'échelle industrielle pour la scission oxydative de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique^[63]. Cette méthode réalisée depuis les années 1950 par le groupe Emery-Oleochemicals, basé aux États-Unis, avec une production supérieure à 10.000 tonnes d'acide azélaïque par an, l'acide pélargonique étant considéré comme un co-produit^[64]. L'ozone, autrement appelé trioxygène de formule chimique O₃ est un oxydant gazeux puissant, utilisé pour l'oxydation de l'acide oléique. Le mécanisme de la réaction d'ozonolyse est représenté à la Figure 2-5.

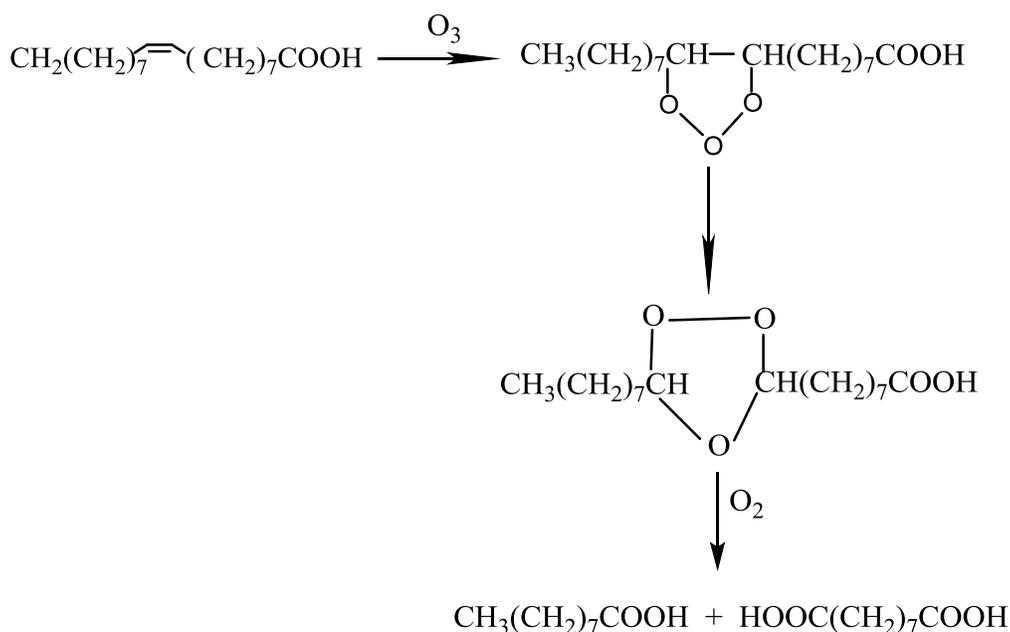


Figure 2-5. Réaction d'ozonolyse de l'acide oléique^[18, 65].

Le mécanisme de cette réaction d'ozonolyse a été bien détaillé par Johnson et coll., notamment comment se forme l'ozonide primaire et secondaire^[62]. Ils ont démontré que la première étape de la réaction conduit à la formation d'un complexe π qui est instable. La deuxième étape est la formation d'un molozonide, communément appelé 1,2,3-trioxolane, qui est aussi instable que le premier. Ensuite un mélange d'aldéhyde et de zwitterion est alors produit, suivi d'une recombinaison des intermédiaires pour produire au final, l'ozonide^[66]. L'ozonide formé est ensuite oxydé avec l'oxygène pour former des acides carboxyliques. Bien que le mécanisme d'ozonolyse soit bien décrit, dans certains cas l'ozonide peut se décomposer spontanément de façon explosive.

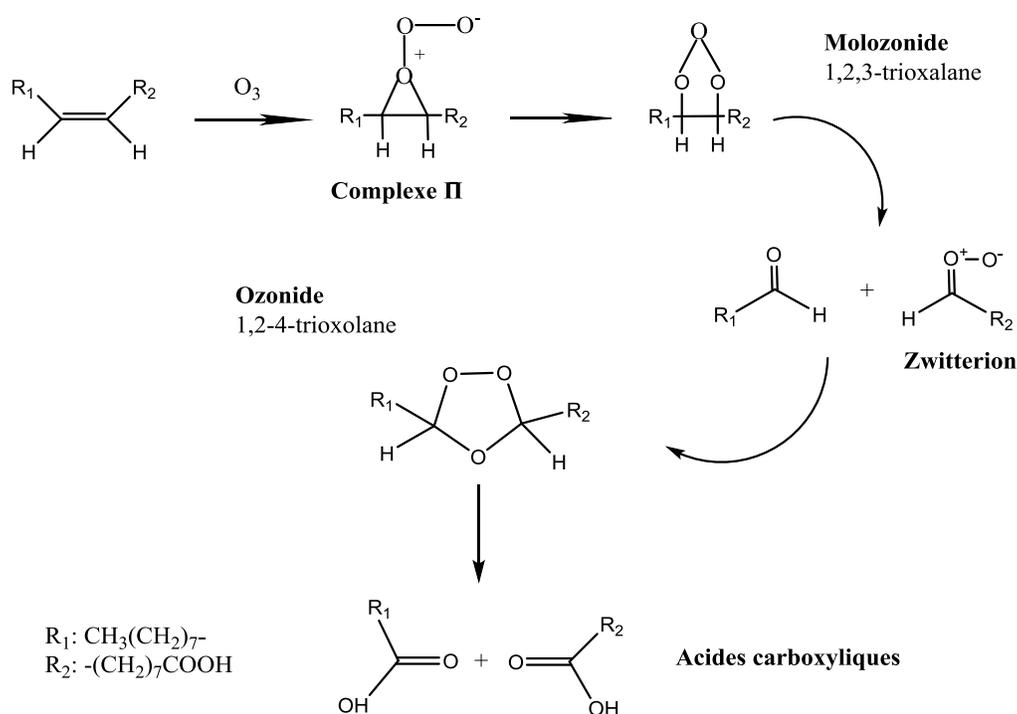


Figure 2-6. Mécanisme général de l'ozonolyse^[3, 62].

Au niveau industriel, le clivage oxydatif de l'acide oléique par l'ozone se fait de la manière suivante : 1 ou 2% d'ozone sont introduits dans un ozoneur à contre-courant d'un flux d'oxygène avec de l'acide pélargonique, qui est utilisé comme solvant afin de fluidifier le milieu réactionnel. La réaction entre l'ozone et l'acide oléique est très exothermique d'où la réaction à l'interface de contact qui doit être entre 20 et 45 °C. Pour ce faire, l'ozoneur est refroidi et maintenu à cette température. La réaction se poursuit ensuite dans un second

réacteur, où la température est maintenue entre 70 et 100 °C, ce qui nécessite un système d'évacuation de gaz, car l'oxygène gazeux injecté dans le milieu entraîne une décomposition et oxydation rapide de l'ozonide avec un temps de résidence total de 10 minutes^[63]. Ainsi les produits formés sont les acides pélargonique, azélaïque et d'autres co-produits, ainsi que d'autres molécules de rapport molaire m/z très élevé tel que des oligomères formés au cours de l'oxydation. La séparation des produits issus de l'oxydation se fait par distillation sous vide en sortie de réacteur où les composés les plus volatils tel que l'acide pélargonique est obtenu en haut de la colonne. En bas de la colonne les produits moins volatils tels que l'acide azélaïque sont soutirés en grandes quantités avec d'autres, monoacides (stéarique ...etc.). Pour isoler l'acide azélaïque du mélange soutiré en bas de la colonne, une étape d'extraction est effectuée à l'aide d'eau chaude à 95 °C, ce qui permet de séparer l'acide azélaïque des produits insolubles à l'eau. Dans ces conditions l'acide azélaïque pur est obtenu et l'eau est par la suite éliminée par évaporation. Dans le brevet de Goebel publié en 1957, le rendement en acide azélaïque était de 78%. De nombreuses études ont été menées pour améliorer la réaction d'ozonolyse plus précisément sur la décomposition de l'ozonide. Pour ce faire plusieurs catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été étudiés avec de l'acide nitrique^[67] ou l'oxyde de vanadium^[68]. L'ozone présente quelques avantages en tant qu'oxydant vue sa grande réactivité, sélectivité et le fait qu'il forme peu de sous-produits lors de l'oxydation. Cependant il est toxique et instable, cette instabilité le classe comme un réactif à risque, car il nécessite une forte consommation en énergie et certains intermédiaires ozonides produits lors de la réaction d'oxydation sont explosifs^[69]. Une partie de l'ozone dissout dans l'ozoneur, soit 1 à 2 %, entraîne une augmentation du volume de gaz ce qui le rend énergivore. Par conséquent l'ozonolyse est considérée comme non respectueuse de l'environnement^[70]. Ce procédé est toxique et nocif pour la santé humaine. Il touche respectivement le cerveau, les reins, les poumons et les yeux. Pour répondre au principe d'une chimie durable, il nous a paru judicieux de remplacer l'ozonolyse en étudiant d'autres systèmes oxydants comme le peroxyde d'hydrogène ou l'eau, qui sont plus respectueux de l'environnement, peu toxiques et économiques.

2.2.2.2 Oxydation catalytique par le tétr oxyde de ruthénium

Le système catalytique oxydant associant $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$ a été développé par Sharpless en 1981, lors de ses travaux consacrés à l'époxydation et à la dihydroxylation des oléfines^[71]. Dans son étude, il met en jeu le système oxydant $\text{RuCl}_3/\text{NaIO}_4$ dans un mélange de trois solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ (eau/acétonitrile/tétrachlorure de carbone) avec un rapport volumique 3/2/2^[72]. Comparé à d'autres systèmes, celui-ci semble être le plus efficace et bien connu pour effectuer le clivage de l'acide oléique en acides carboxyliques^[73]. Dans ces conditions, le clivage oxydatif a lieu en 4 heures et 30 minutes en utilisant le système 2,2 % $\text{RuCl}_3/4,1$ équivalent NaIO_4 par rapport à l'acide oléique. La conversion en acide oléique est totale avec un rendement de 70 % en acide azélaïque. Avec le même système oxydant, le (E)-5-décène et le 1-décène ont été aussi oxydés en acides pentanoïque et pélargonique avec des rendements supérieurs à 70% pour les deux produits. Il mentionne également que l'ajout d'acétonitrile a une grande importance sur l'activation du catalyseur. En absence du CH_3CN au mélange, il y a formation de complexes (espèces insolubles) de ruthénium avec des acides carboxyliques, ces complexes peuvent causer l'inactivation catalytique du ruthénium, d'où l'importance du CH_3CN qui permet le retour du catalyseur à son état d'oxydation initial en empêchant la formation des complexes. Dans la même lancée, il mentionne également que le tétrachlorure de carbone (CCl_4) lors de la réaction permet de stabiliser le tétr oxyde de ruthénium tout en restant inerte. Bien que le tétrachlorure de carbone soit important lors de la réaction d'oxydation de l'acide oléique en acides carboxyliques avec le tétr oxyde ruthénium, il s'avère être également un solvant toxique, cancérigène et moins respectueux de l'environnement. De plus, avec les nouvelles politiques pour la protection de la couche d'ozone, les ions périodates générés par électrochimie sont transformés en déchets au cours de la réaction. Ces déchets à base d'iode sont très polluants^[74]. Une substitution a donc été étudiée notamment par les solvants tels que l'acétone, le cyclohexane ou l'acétate d'éthyle a donc été étudiée. Il en résulte que l'acétate d'éthyle est le meilleur solvant avec de meilleurs résultats en acides azélaïque. Un rendement de 73% a été obtenu en seulement 2h de réaction. En 2005 lors de sa thèse de doctorat, Zimmermann a montré que l'utilisation d'ultrasons avait une grande influence favorable sur le temps de réaction et sur les rendements lors de l'oxydation de l'acide oléique avec le système oxydant développé par Sharpless^[34]. Le ruthénium peut être associé avec un co-oxydant pour effectuer le clivage oxydatif de l'acide

oléique. À titre d'exemple, le clivage oxydatif de l'oléate de potassium a été effectué en présence de l'hypochlorite de sodium avec le tétr oxyde de ruthénium. Lors de cette réaction, le tétr oxyde de ruthénium est produit *in-situ* par un système de RuO₂/oléate/NaOCl/NaOH avec un rapport molaire de 1/35/800/183. Dans ces conditions les mono et diacides sont obtenus avec un bon rendement, supérieur à 80% en un temps de réaction d'une heure^[75]. Il a été mentionné dans ce travail que le RuO₄ accélérerait la décomposition de l'hypochlorite et faciliterait la réaction de clivage oxydatif^[76]. Vu que le système est hétérogène, à la fin de la réaction le RuO₂ est récupéré sous forme d'un solide et le catalyseur peut être aussi récupéré sans perte d'activité^[76]. En conclusion, le ruthénium apparaît être un bon catalyseur pour la scission oxydative de l'acide oléique lorsqu'il est utilisé avec un co-oxydant. Par contre il doit être manipulé avec une grande prudence, car il est toxique, volatil et peut facilement prendre feu (inflammable), sans oublier son coût d'achat très élevé et sa difficulté à être recyclé. La Figure 2-7 présente l'hypothèse de mécanisme avec le système oxydant NaIO₄/RuO₄ proposé par Oget et coll^[2].

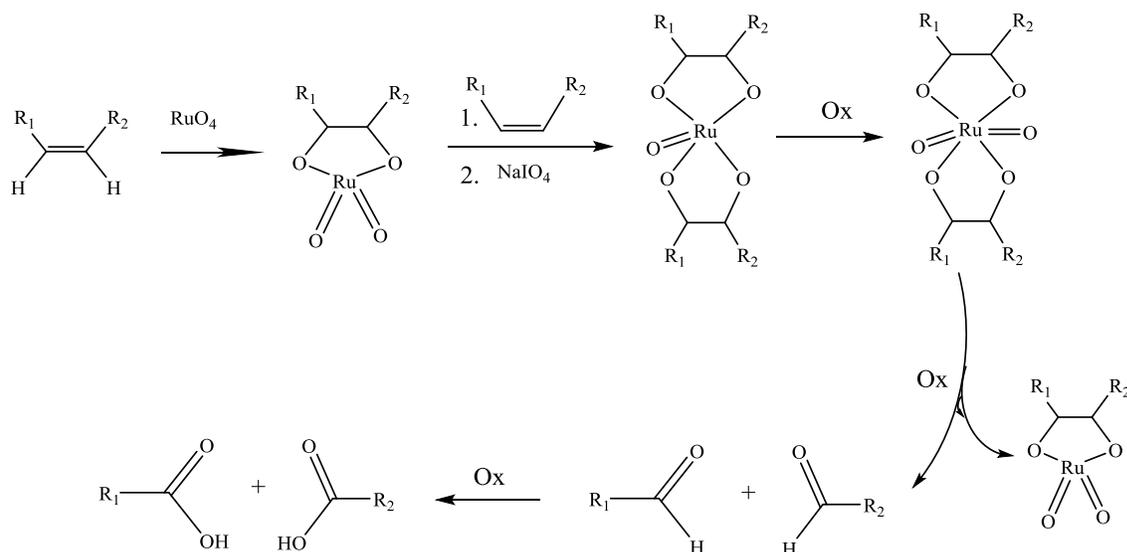


Figure 2-7. Mécanisme proposé par Oget et coll pour le système oxydant NaIO₄/RuO₄^[2-3].

2.2.2.3 Oxydation catalytique par le tétr oxyde d'osmium

Le tétr oxyde d'osmium (OsO₄) est un oxydant puissant qui peut être utilisé pour le clivage oxydatif de l'acide oléique souvent associé à un co-oxydant^[77]. À titre d'exemple, le clivage de la double liaison de substrats cycliques tel que le cyclohexène a été réalisé grâce au

système oxydant de Lemieux-Johnson ($\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$)^[77]. Ce même système a permis l'obtention d'un rendement de 95% par hydroxylation de l'oléate de potassium^[75]. Le tétr oxyde d'osmium a été aussi associé à l'agent d'oxydation hypochlorite de sodium (NaOCl) pour hydroxyler l'oléate de potassium. L'oxone fut aussi utilisé comme co-oxydant au tétr oxyde de l'osmium pour le clivage de la double liaison. Lors de cette étude, un rapport molaire de 1/4/0.01 (oxone/tétr oxyde d'osmium/ oléate de méthyle) est introduit à température ambiante dans le DMF^[54]. Après 3 heures, les produits issus de la réaction sont isolés avec des rendements élevés, soit de 93% pour l'acide azélaïque et de 80% pour l'acide pélargonique. Borhan et coll. ont proposé un mécanisme de la réaction avec le tétr oxyde d'osmium en présence de l'oxone, représenté sur la Figure 2-8.

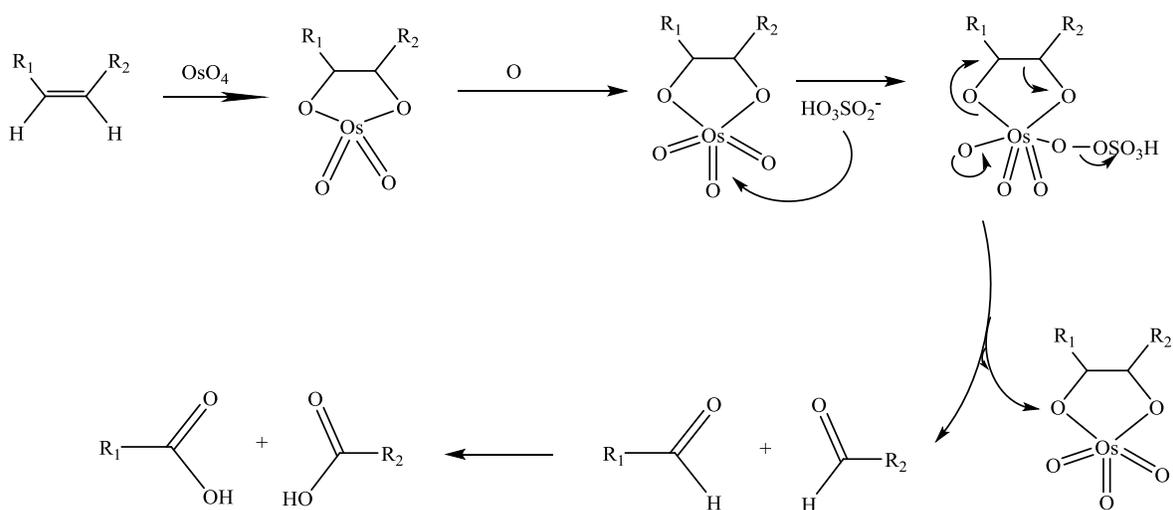


Figure 2-8. Mécanisme proposé par Borhan et coll. pour le système oxydant $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ ^[54, 78].

Par contre le tétr oxyde d'osmium est un oxydant toxique qui demande une manipulation avec de grandes précautions, même en quantités très petites.

2.2.2.4 Oxydation catalytique par le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium (KMnO_4) est un oxydant puissant utilisé depuis plusieurs années en chimie organique. Présenté souvent sous forme de solide, il a été souvent employé pour l'oxydation de l'acide oléique en acides carboxyliques^[79]. La synthèse des acides

azélaïque et pélargonique issus de l'acide oléique par le permanganate de potassium est une méthode efficace souvent réalisée dans une solution aqueuse de permanganate de potassium avec une concentration de 10 % ou 25 %, ce qui permet une bonne hydroxylation de l'acide oléique^[80]. Cependant suivant le pH du milieu réactionnel, l'oxydation peut également conduire à la scission totale du diol en acides carboxyliques^[81].

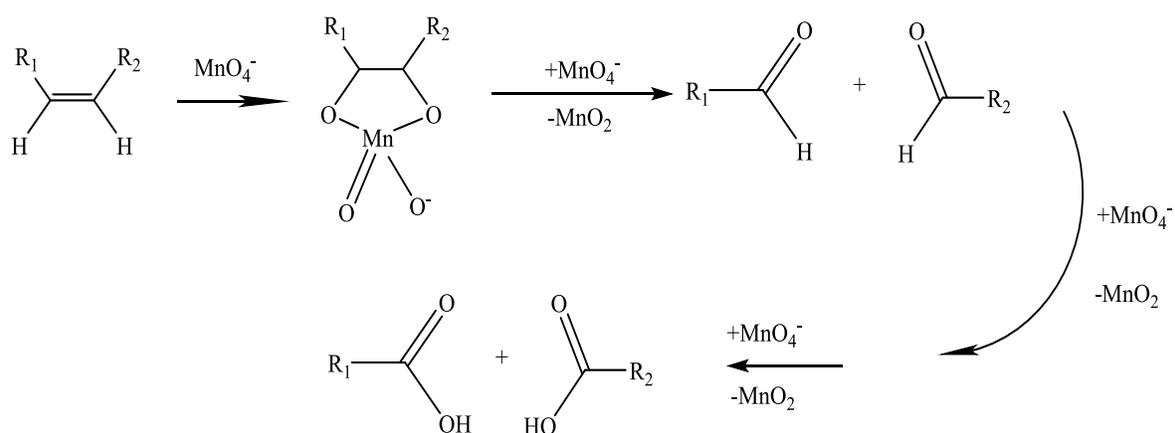


Figure 2-9. Mécanisme oxydation d'oléfines par le permanganate de potassium en acides carboxyliques^[3, 82].

À titre d'exemple, Lemieux et Von ont été les premiers à étudier la réaction de clivage oxydatif de l'acide oléique par le permanganate de potassium en présence d'un co-oxydant^[83]. Lors de leur étude, le système $KMnO_4/NaIO_4/AO$, a été utilisé. Après 20 h de réaction à température ambiante 20 °C, la stœchiométrie de la réaction démontre qu'avec une solution légèrement alcaline d'ions périodates, soit avec un rapport molaire de 8/3 équivalents molaires, les acides azélaïque et pélargonique sont obtenus avec des rendements supérieurs à 90 %. Lors de la réaction, les ions périodates permettent la régénération in-situ du permanganate selon des réactions d'oxydo-réduction^[83]. En 1981, Garti et coll. ont étudié également le clivage oxydatif de l'acide oléique en acides carboxyliques par le permanganate de potassium en présence de différents types d'émulsifiants dans un milieu aqueux. À titre d'exemple lors de leur étude, le polyéthylène lauryl éther (Brij 35) a été utilisé comme co-oxydant, ce qui a permis d'obtenir un rendement de 87% en acide azélaïque en 30 minutes^[84].

Bien que les rendements soient très élevés lors de l'utilisation du permanganate comme oxydant, il présente de nombreux inconvénients, tel que l'utilisation en grande quantité de KMnO_4 , soit 6 fois plus que celle de l'acide oléique, ce qui entraîne une génération en grande quantité d'effluents polluants. Le système utilisé étant homogène ne permet pas son recyclage, donc le milieu nécessite un pH spécifique et dans certain cas un catalyseur de transfert de phase^[84].

En conclusion, la plupart des systèmes oxydants cités ci-dessus permettant de produire simultanément l'acide azélaïque et pélargonique par le clivage oxydatif de l'acide oléique semblent être très efficaces. Par contre, ces systèmes oxydants dits conventionnels ne répondent pas au principe de la chimie verte et sont moins respectueux de l'environnement (oxydant dangereux, toxique, risque élevé d'explosion, utilisation d'une grande quantité d'oxydant, etc.). Lors de la réaction, il y a formation de plusieurs sous-produits, d'autres composés toxiques et non récupérables.

C'est pour toutes ses raisons que plusieurs chercheurs ont eu recours à d'autres oxydants dits verts dans un contexte de chimie durable et plus respectueux de l'environnement. Pour ce faire, de nouveaux oxydants écologiques tels que l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène, autrement appelé eau oxygénée, ont été utilisés. Ces oxydants identifiés comme doux et propres permettent la réduction des impacts sur l'environnement.

2.2.2.5 Oxydation catalytique en présence de l'oxygène O_2

L'oxygène (O_2) a été identifié depuis longtemps comme un agent oxydant efficace grâce à sa capacité de contenir 100% d'oxygène actif. Par contre lors des réactions d'oxydation, seuls 50% de son oxygène actif est transféré, soit un atome d'oxygène vers le substrat, tout en formant une molécule d'eau (H_2O). Cela est dû au fait que l'activation de l'oxygène s'avère difficile. Il faut donc des températures et des pressions très élevées^[3]. Par exemple le clivage oxydatif de l'acide oléique avec l'oxygène a été réalisé en présence de différents catalyseurs tels que le vanadium(V)^[85], l'acétate de cobalt^[86] et de porphyrines métalliques^[87]. Dans ces conditions, il faut des températures supérieures à 100°C et des pressions supérieures à 4 bar pour qu'il y ait activation de l'oxygène. Loder et Salzberg, lors de leur travail publié en 1946

par le brevet US 2, 292,950, ont étudié le clivage oxydatif de l'acide oléique par l'oxygène en présence d'acétate de cobalt. Cette réaction a conduit à un taux de conversion de 77% d'acide oléique après 4 heures de réaction, avec un rendement inférieur à 15% en acide azélaïque. Cette réaction eu lieu à des pressions entre 30 et 40 bars et à une température comprise entre 120 °C et 130 °C^[86]. Bien que la réaction soit lente, il est possible de l'accélérer en utilisant des catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition, tels que le manganèse, chrome, ou cobalt. Avec de tels systèmes, le clivage de l'acide oléique peut se faire rapidement et le catalyseur peut être recyclé avec une faible perte d'activité.

2.2.2.6 Oxydation catalytique en présence du peroxyde d'hydrogène

Avec une production mondiale de $2,2 \times 10^6$ tonnes par an^[3], l'eau oxygénée est un oxydant idéal et performant, grâce à son faible coût et du fait qu'il soit non-toxique^{[88] [89]}. Il forme comme sous-produits de l'eau et de l'oxygène lors de sa décomposition. Le peroxyde d'hydrogène possède une bonne capacité de transfert d'oxygène (excellent donneur d'oxygène) «avec 47% d'efficacité atomique»^{[88] [89]}. La coupure de la double liaison avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant a fait l'objet de nombreuses études. Cependant son utilisation pour le clivage oxydatif de l'acide oléique demande la présence de catalyseurs. La réaction étant exothermique, l'utilisation d'un catalyseur (comme le dioxyde de manganèse, Pt, enzyme, etc.) peut causer une décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène^[88]. Ceci entraîne un dégagement très intense de chaleur (élévation de température). C'est ainsi que dans la plupart des réactions d'oxydation la concentration de peroxyde d'hydrogène utilisée est inférieure à 60 %, soit de 30%, car avec une grande concentration, il pose un problème de stockage, de sécurité et peut entraîner une explosion. À titre d'exemple un mélange de matières organiques, telles que le kérosène, l'huile et la graisse, avec des solutions élevées en concentration de peroxyde d'hydrogène peut causer des explosions^[3, 34]. La réaction ci-dessous présente la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène :



Nécessitant un catalyseur pour effectuer le clivage de l'acide oléique, le système H₂O₂/AO a été étudié en présence de différents catalyseurs homogènes et hétérogènes. S. Warwel et Klaas ont pu lors de leurs études montrer différentes méthodes de scission oxydante de l'acide oléique en présence de l'eau oxygénée et de différents catalyseurs, tels que le H₂WO₄^[90] et le Re₂O₇^[48]. Ces systèmes oxydants demandent une forte concentration en peroxyde d'hydrogène et les rendements obtenus en acides carboxyliques sont inférieurs à 60% avec un temps de réaction compris entre 16h et 65h^[90]. Le Tableau 2-2 ci-dessous présente différents systèmes de scission oxydante de l'acide oléique.

Tableau 2-2. Résultats obtenus lors du clivage oxydant en présence de H₂O₂ et de catalyseur^[90].

Catalyseur	Rdt en Ac. azélaïque (%)	Rdt en Ac. pèlargonique (%)
H ₂ WO ₄	48	55
Re ₂ O ₇	52	46

Conditions de la réaction : Re₂O₇/AO/H₂O₂ (85%) = 1/100/500(85%)/1,4-dioxane, 90°C 16h. H₂WO₄/AO/H₂O₂ (60%) = 1/100/500, 1,4-dioxane, 90°C, 65h

Les systèmes oxydants présentés ci-dessus demandent une forte concentration en peroxyde d'hydrogène et ne sont donc pas si efficaces. En 1985, Venturello a décrit pour la toute première fois un procédé efficace pour la scission oxydante des alcènes et des diols en acides carboxyliques avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Le système développé par Venturello était associé à des catalyseurs ou co-oxydants homogènes et hétérogènes, et des métaux de transitions tels que le tungstène, le molybdène et le cobalt, le tout, dans un milieu biphasique^[91]. Cette réaction permet d'obtenir de bons rendements en acides carboxyliques, 82% en acide azélaïque et 79% en acide pèlargonique, après 5 heures de réaction à une température de 85°C^[92]. Plusieurs autres agents chimiques hétérogènes furent associés à l'eau oxygénée pour effectuer le clivage de l'acide oléique. À titre d'exemple le tantale, sous forme métallique (Ta) ou son oxyde Ta₂O₅^[93]^[94] fut associé au peroxyde d'hydrogène pour cliver l'acide oléique. Cette réaction a permis d'obtenir les acides azélaïque et pèlargonique avec des rendements de 35% et 65%^[94]. Le molybdène a également été étudié pour l'oxydation de l'acide oléique en tant que co-oxydant sous la forme d'un peroxy-complexe: MoO(O₂)[C₅H₃N(CO₂)₂](H₂O)^[95] par Turnwald. Les rendements en acides azélaïque et pèlargonique après 5 heures de réaction sont élevés, environ 82%^[95]. Par contre le co-oxydant

n'a pas été recyclé. Cependant de nombreux travaux ont montré l'importance de travailler avec de l'eau oxygénée associée à des catalyseurs à base de métaux de transition. Par contre au cours des réactions le peroxyde d'hydrogène se décompose, causé par la dismutation qui est activée par l'effet de la température en présence des catalyseurs^[48]. Le problème majeur de ces oxydants est l'utilisation d'eau oxygénée à de hautes concentrations, soit supérieure à 65%. À de telles concentrations, la manipulation devient non sécuritaire^[34]. C'est ainsi que plusieurs chercheurs ont proposé des systèmes plus doux en employant de l'eau oxygénée à 30%. À titre d'exemple, Noyori a mis au point un système oxydant $H_2O_2/Na_2WO_3/Q^+$ (Q^+ = sel d'ammonium) utilisant le peroxyde d'hydrogène à 30% pour l'oxydation d'oléfines et de cyclooléfines^[89]. Le même système a été essayé sur l'acide oléique par Zimmermann lors de sa thèse en 2005. Les rendements obtenus avec ce système étaient inférieurs à 10%^[34]. D'autres complexes ont été associés à l'eau oxygénée 30% et les rendements obtenus lors de ses travaux ont montré l'importance de travailler avec du peroxyde d'hydrogène à faibles concentrations.

Tous ces travaux de recherche menés sur le clivage oxydatif de l'acide oléique en présence de l'eau oxygénée démontrent le besoin d'étudier de nouvelles méthodes ou voies de synthèse plus vertes des acides carboxyliques issus de l'acide oléique, en substitution à l'ozonolyse. C'est dans ce contexte que le peroxyde d'hydrogène à 30% a été sélectionné comme oxydant pour notre étude.

2.2.3 Applications des mono- et diacides carboxyliques issus de l'oxydation de l'acide oléique

Les acides carboxyliques obtenus par différentes voies d'oxydation trouvent application dans plusieurs domaines, tels que :

- Médical

Dans le domaine médical, l'utilisation des acides gras est largement efficace pour le traitement de nombreuses maladies.

- Agroalimentaire

Dans le domaine agroalimentaire, les acides carboxyliques sont nécessaires pour l'alimentation de l'homme. La dégradation des acides saturés par β -oxydation pour former des acides propanoïque et acétiques sont importants pour le métabolisme humain.

- Ces acides sont aussi utilisés dans d'autres domaines pour le bien-être humain. Ils sont utilisés dans la fabrication des lubrifiants, pesticides, biocarburants et bien d'autres produits.

Bien qu'il puisse y avoir la présence d'autres composés lors de la scission oxydante de l'acide oléique, nous nous intéresserons plus particulièrement aux deux acides produits en grande quantité lors de la réaction d'oxydation qui sont l'acide pélargonique (mono acide avec 9 atomes de carbone) et de l'acide azélaïque (un diacide en C9:0), ces deux acides trouvent une grande application dans l'industrie.

2.2.3.1 Applications de l'acide azélaïque

L'acide azélaïque trouve application dans le domaine des matériaux, utilisé depuis longtemps pour la synthèse des polymères tels que des polyamides ou des polyesters^[62]. Il est le premier précurseur dans la fabrication du Nylon 6,9^[96], un polyamide utilisé dans l'industrie du textile sous forme de fibre^[62]. Les polymères synthétisés à partir de l'acide azélaïque sont utilisés pour des applications diverses de revêtements, d'encres et d'adhésifs. Ces mêmes polymères sont utilisés dans l'industrie de l'électronique et de l'automobile. Étant l'acide dicarboxylique aliphatique le plus utilisé, l'acide azélaïque trouve application dans plusieurs domaines tels que :

- Dans la fabrication des plastifiants de type PVC (Polychlorure de vinyle), dans la synthèse du caoutchouc^[97] et bien d'autres procédés (la nitrocellulose^[19] par exemple).
- Dans la fabrication des produits pharmaceutiques et cosmétiques, utilisé comme antibactérien, anti-inflammatoire grâce à sa forte activité biologique^[98]. Il est utilisé en dermatologie pour soigner les maladies comme l'acné de la peau^[99].

À titre d'exemple la synthèse du polyamide 6,9 se fait par la réaction de l'acide azélaïque et l'hexaméthylènediamine^[96]. La figure 2.10 illustre le mécanisme de la synthèse du polyamide

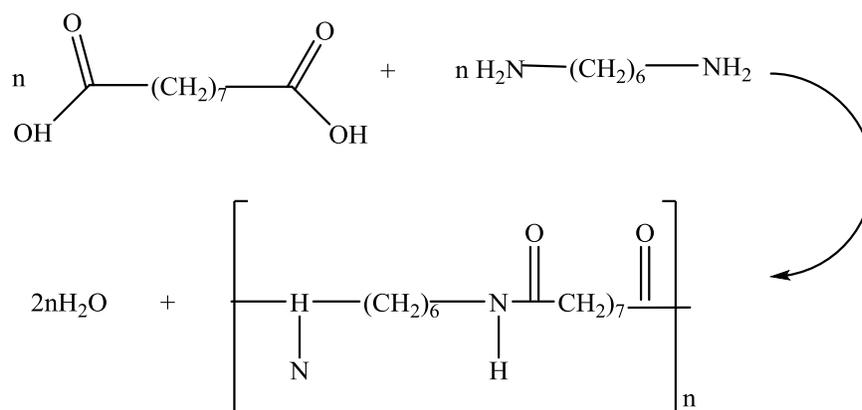


Figure 2-10. Mécanisme de la synthèse du polyamide 6,9^[96].

2.2.3.2 Applications de l'acide pélargonique

L'acide pélargonique est un mono-acide carboxylique autrement appelé acide nonanoïque. Il trouve application dans plusieurs domaines tels que :

- Dans la synthèse de lubrifiants, il est transformé en esters, grâce à la réaction avec divers polyols.
- Les pesticides^[100]
- Les antibactériens^[101]
- Les tensioactifs, l'acide pélargonique est utilisé dans la fabrication de certains savons^[94].
- En cosmétique, grâce à sa bonne odeur, l'acide pélargonique trouve application dans les parfums^[102] [103]. Il est utilisé également comme arôme synthétique ou additif dans le secteur agroalimentaire.
- Dans la synthèse des plastifiants, le pélargonate d'isodécyle obtenu grâce à la réaction d'estérification de l'acide oléique est souvent utilisé comme plastifiant

synthétique^[104]. Le pèlargonate d'isodécyle est représenté ci-dessous à la Figure 2-11.

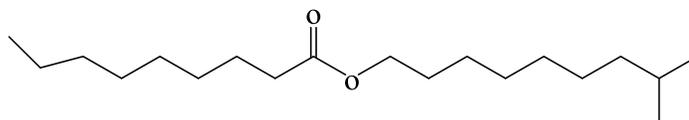


Figure 2-11. Le pèlargonate d'isodécyle^[93].

À cet effet, les acides carboxyliques mono et diacides sont sources d'une grande utilité, car ils trouvent applications dans de nombreux domaines selon leurs transformations chimiques.

2.3 Les ultrasons

Les ultrasons ont été considérés comme une technique innovante et prometteuse, avec de nombreuses applications dans différents secteurs d'activités, tels que l'industrie chimique, le domaine pharmaceutique, cosmétique, l'industrie agroalimentaire, militaire, médical, analyse des matériaux, et en chimie depuis la seconde moitié du XXe siècle^[105]. Les ultrasons se différencient selon deux critères: la fréquence et la puissance. Le domaine ultrasonore est divisé entre les ultrasons de basses fréquences et les ultrasons de hautes fréquences dont la est comprise entre 16 kHz et 200MHz :

- Les ultrasons à haute puissance avec une gamme de fréquences comprise entre 20 kHz à 100 kHz sont utilisés à faible puissance pour l'extraction solide-liquide et la sonochimie. Ce type d'ondes ultrasonores a le potentiel de produire des changements physiques et chimiques dans les liquides quand ils sont utilisés avec des puissances typiquement inférieures à 1 Watt. Les champs ultrasoniques à haute puissance peuvent être extrêmement difficiles à caractériser en raison des activités de cavitation qu'ils produisent. Leurs applications dans l'industrie sont principalement pour des réactions chimiques et à des fins de soudage avec une puissance ultrasonore différente.^[106]

- Les ultrasons de faible puissance avec une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz à 1 MHz ne provoquent aucun changement physique chimique dans le milieu qu'ils traversent. Ceci est dû à leurs faibles puissances. Avec des fréquences élevées, ils sont utilisés comme élément de mesure pour la vitesse et de coefficient d'absorption des ondes dans un milieu. Ils trouvent applications dans plusieurs domaines comme le traitement des taches, le balayage médical, l'imagerie, la dentisterie, etc.^[106].

2.3.1 Principe ultrasonique

En 1880, lors de la découverte des effets piézoélectriques par les Curie, les ultrasons ont vu le jour. Le générateur ultrasonique convertit la tension du secteur électrique en vibration mécanique grâce aux matériaux piézoélectriques^[107]. Les ultrasons sont donc des ondes acoustiques produites par un transducteur par effet piézoélectrique inverse. Dans un liquide, la propagation des ondes ultrasonores n'est pas continue ce qui entraîne des oscillations avec une fréquence donnée qui forme une succession de compressions et de dépressions. Ainsi le milieu réactionnel perturbé par l'onde provoque une rupture de cohésion du milieu^[108]. En effet, il s'agit ici du phénomène de cavitation acoustique qui est liée aux processus chimiques et physiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par les ultrasons. Les ultrasons mettent en jeu des phénomènes dits de cavitation qui correspondent à la formation et l'implosion de millions de bulles de gaz microscopiques dans un liquide qui se propagent par la suite dans la phase de basse pression, et implosent pendant la phase de pression positive^[109]. Les bulles de cavitation ainsi formées sont alors soumises à l'onde ultrasonore qui libère une quantité très importante d'énergie avec de hautes pressions supérieures à 100 atm. Ces bulles de cavitation dues aux effets ultrasonores vont engendrer la formation de radicaux qui sont utiles pour les réactions. Une fois l'éclatement de la bulle de gaz, une zone de haute vitesse est engendrée, ce qui produit une augmentation de température à des endroits très localisés jusqu'à l'ordre de 5000 K^[110]. La fréquence des ondes vibratoires ultrasoniques est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine qui correspond à une fréquence aux environs de 20 000 Hz.

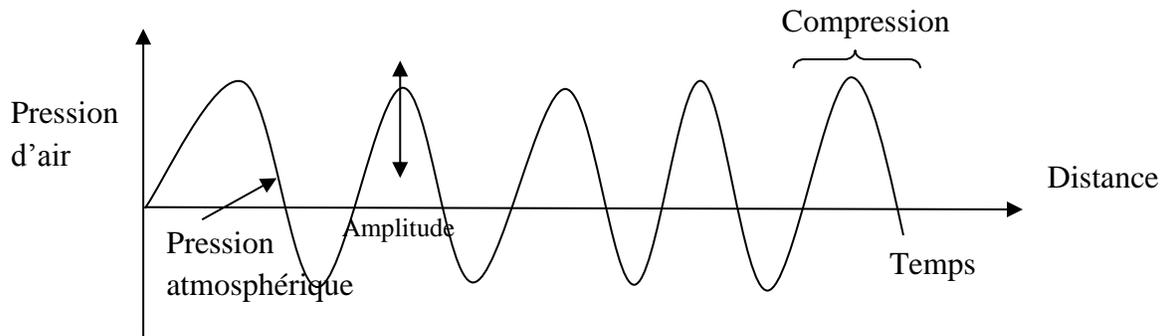


Figure 2-12. Propagation d'une onde acoustique dans un milieu liquide.

Étant des ondes acoustiques, les ultrasons sont mesurés en Hertz avec $1\text{Hz} = 1 \text{ cycle/seconde}$. La fréquence et l'amplitude sont deux (2) critères importants pour la caractérisation d'une onde de pression.

2.3.2 Cavitation

La cavitation est le phénomène de production d'un grand nombre de microbulles dans un liquide lorsqu'une pression négative est appliquée ceci grâce à la présence des gaz qui sont dissous dans le milieu est soumis à des effets des ondes acoustiques^[111]. Il existe deux types de cavitation selon la forme des bulles de cavitation qui varie selon l'amplitude et la variation de pression utilisée. Il s'agit de la cavitation transitoire et de la cavitation stable^[111]. La cavitation stable a lieu à faible amplitude. Lorsque les intensités ultrasoniques sont faibles, la bulle de cavitation formée oscille d'une façon linéaire autour de son rayon et son diamètre varie par rapport à la pression^[18]. La cavitation stable ne conduit pas les phénomènes sonochimiques. Par contre, la cavitation transitoire a lieu à forte amplitude. Lorsque les intensités ultrasoniques sont élevées, une croissance rapide de la bulle de cavitation est alors observée^[18]. Elle va croître jusqu'à atteindre un rayon supérieur à son rayon d'équilibre. Une fois cette valeur critique atteinte, elle va alors exploser et entrer en résonance avec l'onde incidente. Avec une pression et une température élevée, les effets sonochimiques sont créés. La cavitation transitoire conduit donc aux effets sonochimiques.

Une température et une pression élevées créent une zone de haute vitesse de circulation ce qui privilégie le transfert de matière entre la zone et le liquide. Par exemple dans l'eau les fréquences élevées entre 150 et 2000 kHz favorisent la formation de bulles de cavitation

transitoire qui vont par la suite se transformer en divers produits^[18]. Ceci permet la production des radicaux hydroxyles^[112]. Ce phénomène est nommé sonolyse de l'eau.

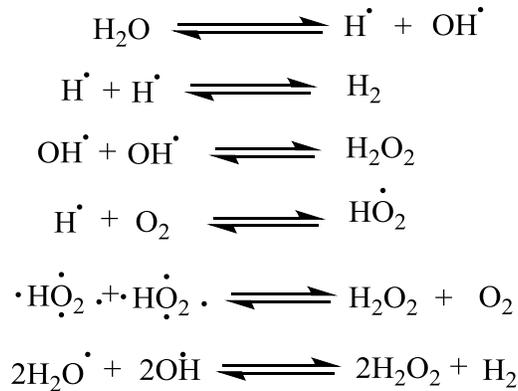


Figure 2-13. Sonolyse de l'eau par les ultrasons^[112].

La bulle de cavitation est constituée de trois zones. La première est la zone aqueuse. la seconde est la zone d'interface où il y a implosion de la bulle et production des radicaux, suivie de la troisième zone où il y a formation du peroxyde d'hydrogène^[113].

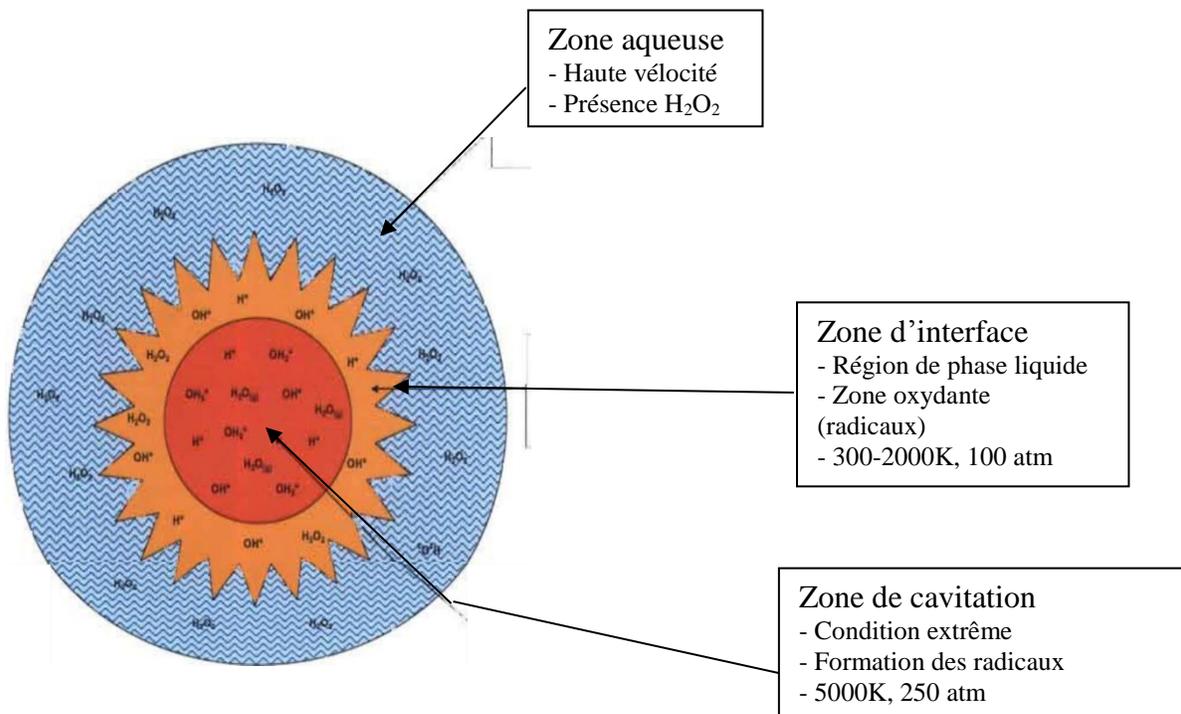


Figure 2-14. Illustration des zones de la bulle de cavitation^[113].

2.3.3 Cavitation acoustique

La cavitation acoustique est le phénomène recherché lors de l'utilisation des ultrasons, plus précisément en sonochimie^[114]. La cavitation acoustique se caractérise par un flux constant dans un fluide par absorption d'oscillations acoustiques de forte amplitude, ce qui entraîne une formation de bulles de vapeur^[115]. Elle est souvent obtenue lors de l'abaissement de la pression hydrostatique à une valeur inférieure à la tension de sa vapeur saturante. Lorsque les ultrasons sont introduits dans un liquide, le phénomène de cavitation intervient dans le liquide. Le mouvement de liquide qui est opposé à la direction des ondes ultrasonores est observé. Cela est dû à l'excitation acoustique de forte puissance^[115]. C'est ainsi que l'énergie sonore est convertie en énergie cinétique. La pression acoustique dans un milieu aqueux est influencée par l'intensité appliquée sur les zones de compression et de raréfaction^[116]. C'est dans ces zones que se propagent des ondes ultrasonores compression-raréfaction induites par les molécules du milieu qu'elles traversent. La bulle de cavitation formée va croître et finir par exploser dans ces zones de raréfaction, où se créent des micros cavités^[117]. C'est ce qu'on appelle par le phénomène de cavitation acoustique représenté par la Figure 2-15, ci-dessous.

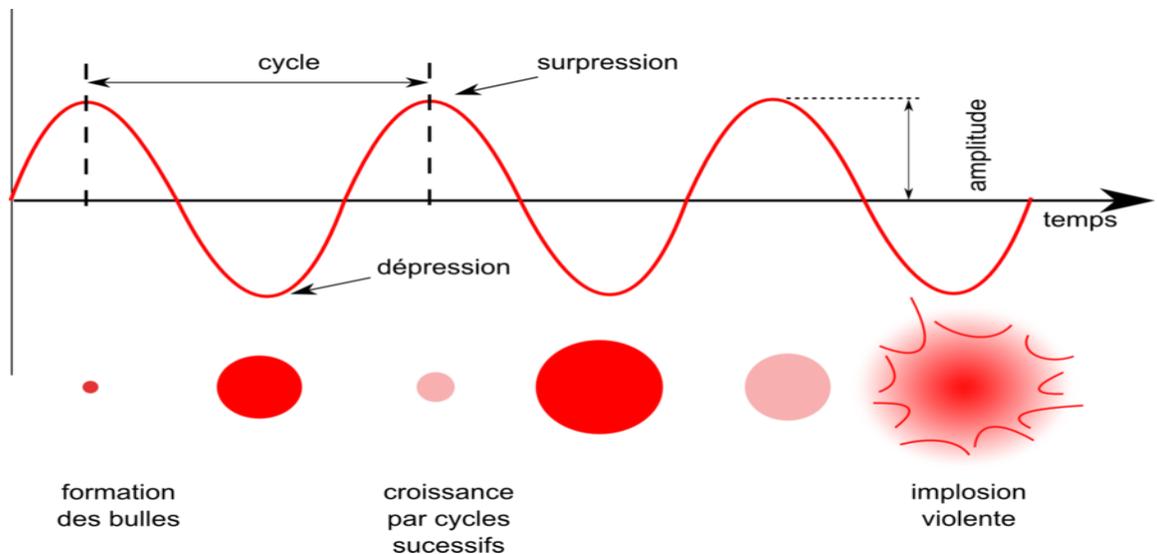


Figure 2-15. Phénomène de cavitation acoustique (formation de bulles par ultrasons et leur implosion violente)^[118].

L'implosion violente des bulles est due à l'effondrement des cavités qui est causée par le retour de la pression au niveau positif induisant ainsi des températures avoisinant 5000 K et des pressions proches de 100 atmosphères^{[114] [116]}. La cavitation acoustique commence alors par un phénomène de nucléation de la bulle de vapeur provenant de la diminution de la pression en gardant la température constante. Lors de l'implosion de la bulle de cavitation, une énorme quantité d'énergie est libérée dans le milieu. C'est ce qu'on appelle la sonochimie.

2.3.4 Sonochimie

La sonochimie est l'application des ultrasons (US) à une réaction chimique. Par contre, le concept de la cavitation acoustique était peu connu dans le domaine de la chimie appliquée. Vu le prix élevé des réactifs en chimie organique et leur grande toxicité, l'utilisation des ultrasons est devenue une avenue intéressante pour les chercheurs afin de diminuer l'utilisation de réactifs et les temps de réaction^[113]. Depuis les 20 dernières années, plusieurs recherches ont été effectuées sur l'utilisation des ultrasons lors des réactions chimiques, ce qui a donné naissance à la sonochimie. Les avantages de la sonochimie sont multiples : l'utilisation d'un milieu réactionnel organique ou aqueux, la production de radicaux lors de la cavitation et la production de zones de haute vitesse lors de l'éclatement de la bulle de cavitation. L'utilisation des ultrasons est aussi associée au domaine de la chimie verte, car elle diminue la consommation d'énergie pour certaines réactions chimiques et diminue l'utilisation de divers réactifs toxiques pour l'environnement^[113]. Par ailleurs il existe deux (2) types de sonochimie : *La vraie* sonochimie causée par les effets de la cavitation homogène (associée à la production radicalaire causée par le transfert de masse lors de la croissance de la bulle de cavitation) et *la fausse* sonochimie causée par la cavitation hétérogène (associée aux effets de transfert de matière ou effet mécanique provenant de l'implosion de la bulle de cavitation)^[107]. La sonochimie a finalement lieu lors de la croissance finale de la bulle de cavitation et lors de son implosion.

Ainsi les ultrasons ont été appliqués dans plusieurs domaines :

Médecine: Les ultrasons sont une technique très utile pour la médecine. Avec une fréquence de 2 à 10 MHz, les effets ultrasonores sont utilisés pour le forage des dents, le traitement de

déformations musculaires, etc. Ils sont utilisés également pour les échographies et dans le secteur de la radiologie grâce à leurs coûts qui sont modérés, comparé à d'autres méthodes telles que l'imagerie par résonance magnétique (IRM)^[106].

Biologie et biochimie: L'application des ultrasons en biologie est une technique simple et efficace pour développer les tissus biologiques. Ils sont aussi utilisés pour effectuer la rupture des cellules, la filtration et la dispersion des solides^[119].

Industrie: Les ultrasons trouvent application dans le soudage et le nettoyage qui sont souvent réalisés par les ultrasons à haute puissance. Ils ont également été utilisés avec succès dans l'industrie alimentaire pour améliorer la qualité et le contrôle des procédés. Dans l'industrie de la métallurgie, les ultrasons sont utilisés pour le nettoyage^[120].

Pour que la technique de sonochimie soit efficace, plusieurs facteurs doivent être maîtrisés pour permettre l'obtention de la bonne cavitation. Les facteurs qui influencent la cavitation acoustique sont la fréquence, la puissance, la pression, la température, les gaz dissous et le type de liquide^[113].

❖ La fréquence

La fréquence est un paramètre très important lors de l'application des ultrasons. La fréquence utilisée dépend du type de cavitation recherchée. Comme cela a été mentionné ci-dessus, les ultrasons sont classifiés par type de fréquence, à haute et à basse fréquence. L'utilisation d'une fréquence élevée, soit supérieure à 1 MHz, engendre des zones de raréfaction trop courte qui empêchent la croissance rapide de bulle de cavitation, cela est dû au fait que les cycles sont très rapides^[113]. Pour une fréquence basse soit 20 KHz, les cycles sont moins rapides et la zone de raréfaction permet la production de radicaux qui sont causés par l'implosion de la bulle de cavitation. En résumé, les basses fréquences sont souvent favorisées pour l'obtention des effets mécaniques, car l'énergie dissipée lors de l'implosion est importante. Si le milieu nécessite une production importante de radicaux, les hautes fréquences peuvent intervenir.

❖ La puissance

Au niveau de la cavitation, la puissance est un paramètre très important auquel une attention particulière doit être apportée. Pour obtenir une cavitation avec un niveau maximal correspondant au milieu irradié, il est important d'appliquer une puissance minimale au milieu^[113].

❖ La pression

Plus la pression hydrostatique est élevée, plus le niveau de cavitation augmente. Lorsque la pression hydrostatique est augmentée, il y a augmentation des forces de cohésion du liquide. Une fois que les forces de cohésion deviennent intenses, une pression acoustique plus élevée est nécessaire pour arriver au niveau maximal de cavitation^[113].

❖ La température

L'effet de température est lié à la pression de vapeur dans le milieu. Plus la température dans le milieu est élevée, plus la pression acoustique nécessaire pour créer la zone de cavitation est faible. La température peut être aussi associée à la densité du milieu. Donc avec un milieu élevé en température, la cohésion entre les molécules diminue et la pression acoustique nécessaire pour arriver à la cavitation maximale est élevée^[113].

❖ Le type de liquide

La viscosité du milieu est aussi l'un des paramètres importants qui ont un effet sur la cavitation. Une viscosité élevée provoque une augmentation de la résistance aux déplacements des molécules, ce qui engendre une pression acoustique plus élevée et qui se traduit par une augmentation de la puissance transmise par les ultrasons^[113]. Dans ce cas, pour créer une puissance négative pour diviser la cohésion entre les molécules et créer le vide, il faudra une puissance acoustique plus élevée. En résumé, l'augmentation de la viscosité engendre par défaut une augmentation de la puissance appliquée pour obtenir un effet de cavitation maximum^[113].

2.3.5 Différents types de réacteurs sonochimiques

Il existe plusieurs types de réacteurs sonochimiques qui sont utilisés pour effectuer les réactions. Par contre la fabrication du réacteur sonochimique doit tenir compte à la fois des contraintes de la chimie (corrosion), de celles du génie chimique (mélange) et de celles de l'acoustique (transmission des vibrations)^[111]. Elle doit prendre en compte le type de mécanisme réactionnel tout en favorisant le nombre de sites actifs disponibles.

2.3.5.1 Échelle de laboratoire

❖ Bac à ultrasons ou bain à ultrasons

Souvent sous forme rectangulaire, le bac à ultrason fut le premier réacteur à avoir été utilisé en sonochimie.

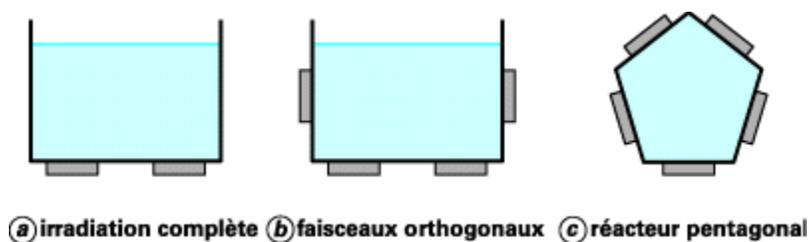


Figure 2-16. Réacteurs sonochimiques fermés : bacs à ultrasons ^[111].



Figure 2-17. Bain ultrason Cole-Parme 8891.

❖ Sonde ultrasonore

La sonde à ultrasons est appelée sonotrode lorsque plongée dans la solution à traiter par-dessus (Figure 2-18a), soit appelée coupe-corne (cup-horn) lorsqu'elle est plongée par-dessous (Figure 2-18b)^[121]. Le principe du système consiste à mettre en contact direct la sonde dans la solution à traiter.

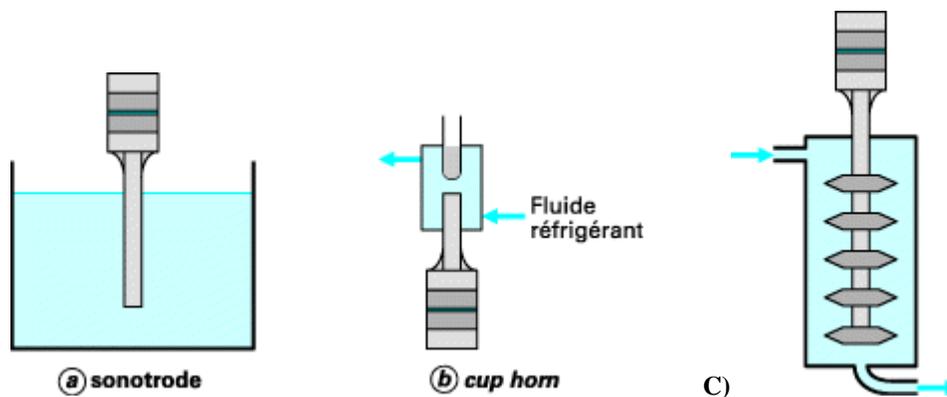


Figure 2-18. a, b) Montage de sondes ultrasonores ; c) réacteur à circulation : montage de sonotrode.



Figure 2-19. : Sonde ultrasonique de laboratoire : Sonificateur - homogénéiseur à ultrasons Omniruptor.

La corne ou sonotrode à ultrason est souvent une tige de métal solide faite à base de titane ou d'un alliage d'aluminium. Elle sert à transmettre les ondes ultrasonores dans le mélange liquide. Pour éviter des problèmes de contamination, la sonotrode doit être chimiquement inerte, résistant à la détérioration par cavitation, et doit avoir une efficacité

bien élevée pour le transfert des ondes ultrasonore. Elles sont souvent classées en trois groupes selon les propriétés principales suivantes : a) forme de la section transversale, b) nombre d'éléments ayant un profil de section longitudinale différent, et c) forme de la section longitudinale. La Figure 2-20 ci-dessous présente différents types de sonotrodes ou cornes.

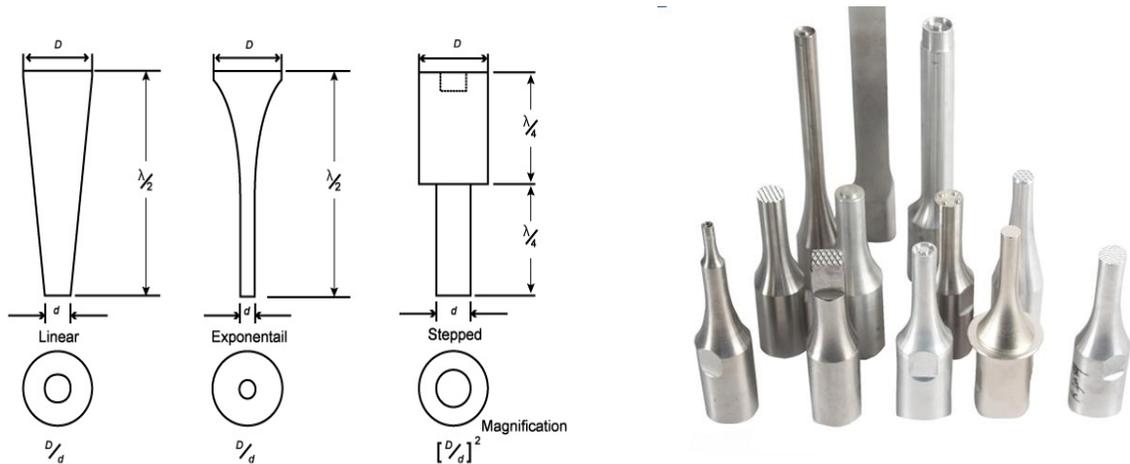


Figure 2-20. Différents types de cornes ou sonotrodes à ultrasons.

2.3.5.2 Échelle industrielle

Les ultrasons sont également utilisés à l'échelle industrielle. Plusieurs types d'appareils à ultrasons ont été développés pour des applications industrielles. Au niveau industriel, le volume ou la quantité à traiter est un paramètre important. Pour ce faire, des compagnies telles que Hielscher, REUS, et Branson ont développé des appareils à ultrasons efficaces capables de traiter des quantités importantes. À titre d'exemple la compagnie REUS a développé des réacteurs capables de traiter des volumes entre 30 et 1000 L, ces réacteurs sont couplés à des systèmes de pompage qui permettent le remplissage du bain à ultrasons, d'agiter le mélange et de vider le système à la fin de la réaction (Figure 2-21)^[122].



Figure 2-21. Réacteurs à ultrasons industriels de 30 à 1000 L - REUS-compagnie.

Ce type de réacteur est largement utilisé dans l'industrie alimentaire dans la fabrication de boissons alcoolisées par macération des plantes.

Une autre possibilité afin de traiter des quantités ou volumes importants est l'utilisation des systèmes continus. Dans des réacteurs à flux continu, la quantité à traiter est grande, mais dans un volume de réacteur restreint^[122]. Ces types de réacteur sont développés par la compagnie Hielscher (Figure 2-22).



Figure 2-22. Dispositifs ultrasoniques à échelle industrielle (systèmes de sonde à flux continu).- Hielscher. (https://www.hielscher.com/fr/i1000_p.htm).

2.3.6 Applications des ultrasons dans différentes réactions chimiques.

Les effets ultrasonores provoquent deux types de réactions qui sont basées sur les effets mécaniques et thermiques des ultrasons (physiques) et sur la formation de radicaux lors de la fragmentation du solvant (chimiques)^[18, 123]. Selon Luche et coll, il y a trois grands types de réactions qui permettent de bien expliquer les phénomènes sonochimiques observés lors de l'application des ultrasons dans une réaction chimique^[123]. Ces différents types de réactions sont:

- ❖ Les réactions en milieu homogène : Elles sont étudiées depuis plusieurs années.

Mais en présence des ultrasons, la réaction a lieu dans la bulle de cavitation ce qui influence alors le mécanisme réactionnel. La production des radicaux OH[•] et H[•], étant dans un milieu aqueux le peroxyde d'hydrogène peut être aussi généré lors de la réaction et même interférer avec d'autres radicaux dans le milieu réactionnel.

- ❖ Les réactions en milieu hétérogène : Dans un milieu hétérogène, les effets ultrasonores observés sont physiques c'est-à-dire que le milieu n'est affecté que par les effets physiques des ultrasons. À titre d'exemple, la réduction de la taille des particules et la formation des microémulsions sont dues aux effets physiques des ultrasons. Dans un tel milieu, la bulle de cavitation se forme près de l'interface entre deux liquides non miscibles. Ce qui entraîne une déformation de la bulle de cavitation lors de l'explosion de la bulle de cavitation et les microjets sont formés, ce qui permet le transfert de matière entre les deux phases c.-à-d. que des microgouttes sont projetées d'une phase dans l'autre. Une fois les microgouttes injectées, il y a formation des émulsions qui sont stables et fines ce qui permet un transfert de matière efficace entre les deux phases.

- ❖ Les réactions ambivalentes : Ce type de réaction est influencé à la fois par les effets chimiques et physiques des ultrasons.

En résumé, les ultrasons offrent plusieurs avantages lors de leurs applications dans une réaction chimique, en termes de productivité : ils augmentent la vitesse de réaction,

améliorent les performances des catalyseurs sur le plan du transfert de phase, du rendement et de la sélectivité. De plus, avec des temps de réaction optimisés qui sont souvent très courts, on observe une amélioration de la qualité, une réduction des risques physiques et chimiques ainsi que le respect de l'environnement. D'où les ultrasons sont considérés comme une technique verte.

À l'issue de cette présentation, nous constatons qu'il est très avantageux de d'utiliser cette technique. Dans le cadre ce projet effectué dans un milieu biphasique, l'utilisation des ultrasons est une technique bien adaptée pour les liquides non miscibles. Étant dans un système H_2O_2/AO , les ultrasons vont permettre l'obtention d'une émulsion stable et un bon transfert de matière grâce à la formation et l'éclatement de la bulle de cavitation ce qui va entraîner l'injection de microgouttes et le transfert de l'oxygène vers le substrat.

Chapitre 3

3 Partie expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériel utilisé dans ce projet. Un accent sera porté plus précisément sur la synthèse des nanoparticules et leurs caractérisations. C'est en effet avec les nanoparticules d'oxyde de tungstène qu'une grande partie des résultats de ce mémoire a été obtenue. D'autres nanoparticules magnétisables sous forme cœur-coquilles à base de fer et de molybdène ont également fait l'objet d'essais lors de notre étude. Les résultats, les plus satisfaisants ont été cependant obtenus avec le NP-WO₃. Nous avons alors orienté nos études principalement sur ces nanoparticules et sur leur réactivité après traitement aux ultrasons à des fins de comparaisons.

3.1 Matériel

3.1.1 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés lors des expériences sont mentionnés ci-dessous :

L'acide oléique (C₁₈:1), le substrat principal, est un liquide visqueux commercialisé par Sigma – Aldrich de pureté 90 %, de masse molaire 282.26 g/mol et de point de fusion de 360 °C. Cependant cet acide contient 10% d'impuretés, ce qui a été déterminé lors d'analyses en HPLC-MS. L'acide azélaïque (C₉H₁₆O₂) de pureté de 95% et l'acide pélargonique ou acide nonanoïque (C₉H₁₈O₄) de pureté de 97% ont été achetés chez Alfa Aesar Co. L'acide azélaïque est un produit solide cristallin de masse molaire 188,23 g/mol et de point de fusion de 106,5 °C, tandis que l'acide nonanoïque de masse molaire 158,24 g/mol est un produit liquide. Les autres réactifs utilisés dans ces travaux sont regroupés dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Réactifs utilisés lors des expériences.

Type	Réactif	Fournisseur
Acides gras	Acide oléique 90 %	Sigma-Aldrich
	Acide Azélaïque 95%	Alfa Aesar Co
	Acide pélagronique 97%	Alfa Aesar Co
	Acide hexanoïque 98%	Alfa Aesar Co
Aldehyde	Nonanal 98%	Alfa Aesar Co
Solvants	Acétonitrile	Sigma-Aldrich
	Acétate d'éthyle	Sigma-Aldrich
	Éther de pétrole	Sigma-Aldrich
	Ter-butanol	Sigma-Aldrich
Oxydant	Peroxyde d'hydrogène 30%	Sigma-Aldrich
Acides	Acide formique (97-98%)	
	Acide phosphorique 98%	Sigma-Aldrich

3.1.2 Appareillage

3.1.2.1 Générateur ultrasonique UP200St

L'appareil ultrasonique utilisé est un processeur à ultrasons UP200St (fréquence 26 kHz, 200W de puissance) fabriqué par la compagnie Hielscher. Il est équipé d'un système de réglage automatique de la fréquence, amplitude ajustable de 20 à 100 %, d'un système de montage et démontage des sonotrodes ce qui permet de travailler avec différentes sondes ultrasonores. La sonde est syntonisée pour vibrer à une fréquence spécifique. L'amplitude nécessaire est dépendante de l'application et fonction du volume à traiter. Le générateur ultrasonique UP200St et différents types de sondes sont représentés ci-dessous par la Figure 3-1.

- 1) Sonotrode S26d2, en titane, avec un diamètre $\varnothing 2\text{mm}$ (3 mm^2), longueur env. 120 mm
- 2) Sonotrode S26d7, en titane, avec un diamètre $\varnothing 7\text{mm}$ (39 mm^2), longueur env. 95 mm
- 3) Sonotrode S26d14 en titane, avec un diamètre $\varnothing 14\text{mm}$ (154 mm^2), longueur env. 80 mm.

Le diamètre de la sonde dépend du volume traité. Plus le diamètre est grand, plus le volume à traiter est important à condition d'appliquer une intensité plus faible. La zone de cavitation est située dans un petit volume ayant pour base la surface de la sonde^[18]. La sonotrode S26d7, en titane avec un diamètre $\varnothing 7\text{mm}$ (39 mm^2), longueur env. 95mm est celle utilisée lors des essais dans ce projet.



Figure 3-1. Photo du générateur UP200St et les types de sonotrodes à ultrasons.

3.1.2.2 Les appareillages d'analyses (GC-MS, UHPLC-MS).

3.1.2.2.1 Chromatographie en phase gazeuse

Lors de la phase 1, la méthode par chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été choisie pour l'analyse et la quantification des échantillons. C'est ainsi que les échantillons obtenus

après la réaction de clivage oxydative ont été analysés et quantifiés au moyen d'un chromatographe Hewlett-Packard série HP 5890 et MSD Hewlett-Packard modèle 5970^[124]. Le système GC était équipé d'une colonne capillaire Zebron ZB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm). L'hélium a été utilisé comme gaz porteur avec un débit de 30 ml / min. Un rapport de division de 15:1 a été fixé. La température de l'injection était de 280 °C. Le programme de température du four consistait à maintenir à 50 °C pendant 2 minutes, puis à augmenter à la vitesse de 10 °C / min jusqu'à 160 °C. Après un temps de maintien de 1 min, augmenter de 5 °C / min à 290 °C^{[125] [124]}.

Bien que la GC-MS a été utilisée pour la séparation et la quantification des produits post-réactionnels issus du clivage oxydatif, les acides carboxyliques sous leurs formes libres sont difficiles à analyser avec GC, car ils sont trop polaires et en raison de leurs problèmes d'adsorption sur la phase stationnaire dans les colonnes GC (formation des liaisons hydrogène)^[124]. Les produits de la réaction ont été estérifiés avant l'analyse GC-MS pour réduire leur polarité et les rendre plus faciles à analyser^[124]. Par conséquent, lors des analyses, les acides sont convertis sous forme d'esters méthyliques correspondants par la méthode décrite par Metcalfe et al. qui implique un procédé de dérivatisation^{[126] [127]} en utilisant une solution de trifluorure de bore dans du méthanol. Après la réaction d'oxydation, les produits sont récupérés dans un bécher. Du BF₃-méthanol (5 ml, 10% p/p, Sigma-Aldrich co) a ensuite été ajouté à la solution. La solution est chauffée à 80 °C pendant 15 minutes, puis refroidie à température ambiante pendant environ 20 minutes. Les produits estérifiés ont été extraits en ajoutant 3 ml d'éther de pétrole et 2 ml d'eau. L'extraction a été répétée deux fois pour la phase aqueuse. La phase organique obtenue, après déshydratation par du sulfate de sodium et l'élimination du solvant en faisant passer un courant continu d'air sec, était prête à être injectée dans l'instrument GC-MS^[124].

Bien que cette méthode permet d'analyser les acides gras directement après estérification, l'utilisation du BF₃-méthanol implique un coût élevé pour l'analyse des échantillons. D'après les études bibliographiques, la méthode d'analyse par GC seul ne suffit pas pour identifier et caractériser les produits issus de la réaction de la scission oxydative de l'acide oléique. Pour ce faire, dans la littérature, plusieurs travaux ont mentionné des analyses complémentaires telles que la Chromatographie sur couche mince (CCM), la Résonance

magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C), Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), SM. Bien d'autres ont été utilisées afin de mieux identifier et caractériser les produits issus de l'oxydation et leurs intermédiaires réactionnels. Lors de la réaction d'oxydation plusieurs intermédiaires chimiques peuvent être présents avec des poids moléculaires très élevés qui sont souvent indétectables par GC. À titre d'exemple I.V. Kozhevnikov et M.G. Oostwal, ont mentionné dans un article publié en 1997 qu'ils avaient observé la présence de molécules avec des rapports molaires m/z très élevés dans leurs analyses ^[128]. Dans un article publié en 2012 par Godard et Mouloungui sur l'étude de la scission oxydante de l'acide oléique en présence du peroxyde hydrogène, il a été mentionné que des molécules avec des poids moléculaires très élevés ont également été détectées lors de leurs analyses par spectrométrie de masse (SM)^[129]. Par contre les molécules observées par Godard avaient de masses moléculaires différentes que de celles observées par I.V. Kozhevnikov en 1997. C'est ainsi qu'afin de mieux identifier et caractériser les produits et sous-produits issus de l'oxydation de l'acide oléique nous avons choisi d'effectuer les analyses des produits en utilisant la chromatographie en phase liquide à haute performance.

3.1.2.2.2 Chromatographie en phase liquide à haute performance UHPLC

Pour réduire le coût des analyses et éviter l'estérification des produits, tout en ayant une identification précise et relativement rapide des produits issus de l'oxydation, nous avons mis au point une procédure d'analyse rapide par UHPLC. Une méthode simple et moins onéreuse que la précédente et qui dure que 15 min par échantillon a été développée. Cette méthode relativement simple et rapide permet une identification précise des réactifs et produits qui sont analysés sans dérivatisation préalable.

La séparation en UHPLC a été effectuée sur un système Ultimate 3000 Dionex (Thermo Scientific, CA, USA). La configuration de l'instrument inclut un dégazeur, une pompe SD qui a une plage de débit de fonctionnement jusqu'à 10 ml/min à des pressions allant jusqu'à 620 bars. Il est équipé de trois détecteurs (détection flexible d'absorbance UV-Vis, détection d'aérosols chargés CAD) et une détection par indice de réfraction, couplé à un spectromètre

de masse de haute résolution de type Exactive, muni d'une source d'ionisation en mode electrospray.

Bien que la détermination directe des acides gras par HPLC soit rendue difficile par le fait qu'ils manquent de chromophores ou de groupes fluorescents^[130], cela n'empêche pas leurs analyses par chromatographie liquide à haute performance, car elle présente certains avantages par rapport à la méthode GC. Par exemple, la récupération de l'échantillon ou le risque réduit d'isomérisation des acides insaturés et le fait que la dérivation des produits ne soit pas nécessaire^[130]. C'est ainsi que plusieurs chercheurs ont développé des méthodes HPLC efficaces pour l'analyse des acides gras, mais elles étaient basées sur la conversion des acides gras sous forme d'ester méthylique ou sur leur dérivation avec des chromophores ou des colorants fluorescents et d'autres encore avec le 2-bromoacetophenone pour augmenter leur sensibilité de détection en UV.^[131] Des méthodes de HPLC alternatives qui ne nécessitent pas de réactions de dérivation ont également été proposées.^[132] Hein et Isengard ont publié un article décrivant les résultats qualitatifs sur la détermination des acides gras non dérivés par détection UV.^[133] Dans cet article, le travail effectué était basé sur trois méthodes HPLC avec différentes phases mobiles et différents détecteurs appliqués à des échantillons traités de manière adéquate de certaines huiles végétales. Les auteurs ont observé que la précision de la détection basée sur l'absorption UV n'était pas comparable à celle basée sur le changement d'indice de réfraction; de plus, la méthode n'était pas capable de déterminer les acides gras saturés. Aucun résultat quantitatif sur les acides gras insaturés détectables n'a été rapporté.^[133] Par contre en 2010, Guarrasi et al. ont publié un article proposant une méthode chromatographique pour la séparation et la quantification de certains acides gras saturés et insaturés en utilisant un HPLC avec un détecteur à photodiodes (PDA). Bien que ce détecteur permette d'enregistrer le spectre d'échantillon dans la gamme de longueurs d'onde de 190-900 nm (λ), la méthode s'est avérée être une alternative simple à la technique de chromatographie en phase gazeuse standard, car elle peut être appliquée même en utilisant un simple détecteur UV.^[130]

C'est dans ces perspectives que nous avons développé une nouvelle méthode d'analyse. La séparation chromatographique en HPLC a été menée à l'aide d'une phase stationnaire hybride octadécyle, avec une colonne inverse Cosmosil C₁₈-MS-II de 250 mm de longueur, de diamètre interne de 4,6 mm et de grosseur de particules de 5 μ m (4.6 mm I D. x 250 mm

5). Le débit, le volume d'injection et les températures de l'échantillonneur et de la colonne ont été ajustés à 1 ml/min., 10 µl, RT (23°C), respectivement. Le détecteur UV était ajusté à une longueur d'onde de 210 nm. Afin d'améliorer la qualité de la séparation et la largeur des pics, le pH de la phase aqueuse a été ajusté avec 0.1% en acide phosphorique H₃PO₄, car les acides carboxyliques présentent un caractère acido-basique et peuvent exister sous plusieurs formes : protonée, non-protonée, etc. Si plusieurs formes coexistent au pH auquel se fait la séparation, ces différentes formes migrent à des vitesses différentes dans la colonne chromatographique. Ceci cause l'asymétrie des pics chromatographiques, leur élargissement et une perte de résolution. Pour ce faire, un tampon acétonitrile/ 0.1% acide phosphorique a été utilisé comme éluant. C'est ainsi que les échantillons ont été analysés directement sur une colonne en phase inverse cosmosil C₁₈-MS-II avec une détection spectrophotométrique à 210 nm en mode isocratique. La méthode est simple, reproductible et sélective et convient aux analyses de routine des produits.

Tableau 3-2. Méthode d'analyse HPLC développée.

Phase mobile	Phase stationnaire	Injection (µl)	Détecteur UV (nm)	Température (°C)
ACN+0.1% H ₃ PO ₄	Cosmosil C18-MS-II	10	210	23

Plusieurs essais ont été effectués pour développer cette méthode analytique HPLC la mieux adaptée à nos acides. Pour y arriver différentes phases mobiles et débits ont été testés. Ces phases mobiles et débits fournissent une sélectivité médiocre et des temps de rétention souvent trop longs. Par contre la méthode mentionnée ci-dessus a permis d'obtenir la meilleure résolution. Rappelons que tous les mélanges testés étaient acidifiés avec 0.1% en acide phosphorique et que toutes les analyses ont eu lieu à température ambiante.



Figure 3-2. Photo de l'appareil Ultimate 3000 Dionex de chromatographie en phase liquide (UHPLC) dans le laboratoire de catalyse Université Laval.

3.2 Synthèse des Nanoparticules (NPs)

3.2.1 Synthèse du catalyseur à base de nanoparticules d'oxyde de tungstène NP-WO₃

Il était question de refaire la synthèse du NPs en suivant le protocole établi lors de la phase 1 basé sur la méthode développée par Ozin *et al.* pour produire des nanoparticules et des films minces d'oxyde de tungstène, ainsi que d'autres oxydes métalliques^[134]. Lors de la phase 1, différentes structures d'oxyde de tungstène comme [(WO₂)O₂.H₂O], WO₃, WO₃.0.33H₂O, et WO₃.H₂O ont été synthétisées par Enferadi-Kerenkan, en effectuant une dissolution oxydative de la poudre de W micrométrique^[135]. Ces matériaux ont été ensuite examinés lors de la réaction de clivage oxydatif de l'acide oléique, afin d'ajuster les propriétés d'hydrophobicité/hydrophilicité de la surface et améliorer la compatibilité des catalyseurs solides avec le substrat organique (AO) et l'oxydant aqueux (H₂O₂)^[135].

Les nanocatalyseurs ont été organo-fonctionnalisés avec différentes quantités de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), un tensioactif cationique bien connu. La méthode de synthèse utilisée est simple et verte, car la poudre de W utilisée comme précurseur est moins coûteuse. Cette méthode permet de sauver du temps tout en économisant l'énergie comparée à d'autres méthodes telles que le traitement thermique en autoclave et la purification^[135]. La méthode développée ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques et de sels métalliques comme dans les méthodes de synthèse antérieures^[135].

Pour ce faire, les NPs d'oxyde de tungstène ont été préparées par simple dispersion de poudre de tungstène métallique (1 g, APS 1-5 um, pureté 99,9%, Alfa Aesar Co.) dans de l'eau désionisée (10 ml), puis par ajout de H₂O₂ (10 ml; 30%, Fisher Scientific Co.) goutte à goutte dans un bécher de 50 ml. Ce dernier a été effectué à une température de 0 °C en maintenant le récipient de la réaction dans un bain de glace. Vu que le processus de dissolution oxydative est très exothermique; la synthèse doit se faire sous une hotte bien ventilée. Après 4 h d'agitation, le mélange passe de la couleur sombre à claire, ce qui indique la fin de la réaction entre la poudre de W et H₂O₂. Ensuite le CTAB utilisé comme tensioactif est ajouté à la solution claire. Le tout est chauffé à 120 °C pendant 4 h en présence de CTAB (qualité technique, Fisher Scientific Co) avec des rapports molaires CTAB / W de 0,1, 0,25 et 0,5 qui était ajouté à la solution juste avant le chauffage. Après qu'il y a formation d'une solution colloïdale, le tout est passé à la centrifugeuse pour séparer le liquide des produits solides. C'est ainsi que les produits solides ont été séparés en utilisant une centrifugeuse à 8000 RPM, lavés soigneusement avec de l'eau et de l'éthanol et séchés à 60 °C pendant une nuit (16 h). Le gramme de W utilisé a donné environ 1,1-1,9 g de produits. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par XRD, FTIR, TGA et DTA, TEM, analyseur de potentiel zêta et mesure de surface BET.^[135] Ainsi les NP-WO₃ peuvent être utilisés comme catalyseurs pour la coupure oxydante de l'acide oléique.

3.2.2 Synthèse du catalyseur cœur-coquille magnétite MNPs, Fe₃O₄@WO₃

Les nanoparticules magnétiques de fer ont été réalisées via la méthode d'Ozin.^[136] Dans un bécher de 250 ml, 200 ml de H₂O et 40 ml EtOH sont mélangés. Ensuite le Fe utilisé comme précurseur est solubilisé dans 15 ml d'eau. Dans un autre bécher une solution d'eau et

d'éthanol a été préparée. Le KOH et NaNO₃ sont alors ajoutés dans la solution mère H₂O-EtOH. Après 30 min, le CTAB a été ajouté. Un temps d'attente d'environ 2 à 3 h est nécessaire pour que sa solubilisation soit complète. Après la solubilisation complète du CTAB, la solution de Fe a été ajoutée lentement à la solution. Le tout est ensuite placé dans un autoclave de 500 ml et chauffé à 130 °C pendant 6 h.

Tableau 3-3. Quantité de réactifs utilisés pour la synthèse du catalyseur cœur-coquille Magnétite MNPs de Fe₃O₄@WO₃.

	Poudre de FeSO ₄ .7H ₂ O, (g)	NaNO ₃ , (g)	KOH, (g)	H ₂ O, (ml)	EtOH, (ml)	CTAB, (g)
Quantité	2,5	0,6	3,1	200	40	1.7

Une fois que l'oxyde de fer Fe₃O₄ est formé, il est maintenant question d'ajouter sur la surface une couche de W pour former un cœur@coquille FeO₄@WO₃. Pour ce faire, 6 ml H₂O et 4 ml d'EtOH sont placés dans un bécher de 100 ml. Ensuite la poudre de W est solubilisée dans du H₂O₂ (30%, Fisher Scientific Co.) pendant 2 h. Après 2 h le tensioactif CTAB est ajouté jusqu'à l'obtention d'une solution claire indiquant la formation du WO₃. 20 min avant la fin de la réaction l'oxyde de fer, Fe₃O₄ est ajouté dans la solution claire de WO₃, le tout est introduit dans un autoclave de 300 ml et chauffé à 160 °C pendant 6 h. Le but était donc de former un cœur@coquille Fe₃O₄@WO₃.

3.2.3 Synthèse du catalyseur cœur-coquille, Fe₃O₄@MoO₃

MNP ont été synthétisés selon la littérature rapportée par Hong Deng et al^[137]. Dans un bécher de 100 ml, 20 mg de MNP d'oxyde de fer sont mis en suspension dans 20 ml d'hexane. Le mélange est soniqué pendant 30 min (solution A). Ensuite deux solutions sont préparées. Solution B : AHM est solubilisé dans 40 ml d'H₂O. Solution C : le CTAB est solubilisé dans 40 ml d'H₂O. Les solutions B et C sont agitées pendant 30 min à une température entre 35-40 °C. Après solubilisation, les solutions A et B sont ajoutées à la solution C, le tout agité

pendant 6 h à 85 °C. Après 6 h, le mélange est filtré puis séché pour ensuite obtenir le produit formé un cœur@coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MoO}_3$.^[138]

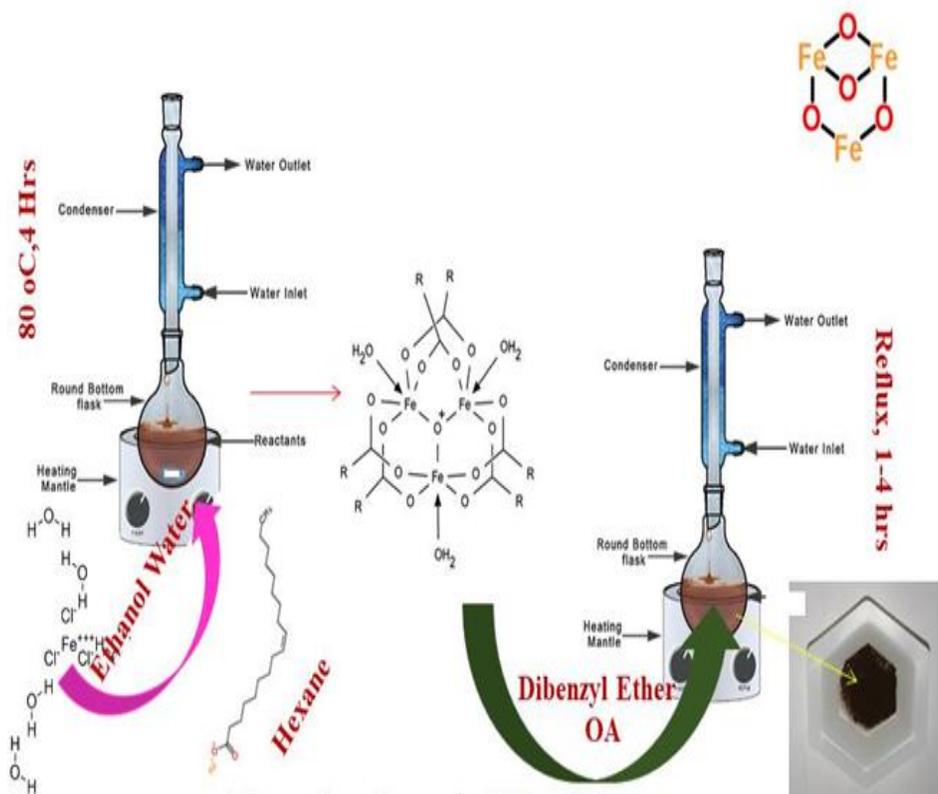


Figure 3-3. Représentation schématique de la synthèse d'oxyde de fer^[139].

3.3 Méthodes de caractérisation

3.3.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

La MET (microscopie électronique à transmission) a été utilisée pour déterminer la distribution de la taille des NPs. Souvent appelée TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy, c'est la technique de microscopie la plus utilisée, composée d'un canon à électrons ou faisceau d'électrons, d'une colonne optique électronique associée à des lentilles magnétiques et des diaphragmes. Elle est souvent utilisée sur les échantillons très minces. L'appareil TEM utilisé est un JEOL, modèle JEM-1230. Cet appareil permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides qui sont étudiés et de montrer d'autres paramètres tel que les phases amorphes, les déformations, les défauts cristallins, etc. Il est équipé d'une source d'électrons offrant ainsi une luminosité 10X. En fait, le grossissement de cet appareil s'échelonne entre 1000X et 600 000X. Basée sur le caractère ondulatoire des électrons en mouvement grâce à son faisceau électronique, cette méthode permet de faire une diffraction électronique. Lorsque les faisceaux des électrons sont focalisés sur l'échantillon mince, ils permettent la dispersion sur l'échantillon. Les effets d'interaction qui se passent entre les électrons et l'échantillon fournissent une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Des échantillons de quelques nanomètres d'épaisseur sont nécessaires lors des observations TEM.



Figure 3-4. Photo du TEM JEOL JEM-1230.

3.3.2 Diffraction des rayons X, analyse XRD

La technique de la diffraction des rayons X (XRD, abréviation souvent utilisée en anglais pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière, plus précisément les matériaux cristallins. Cette technique puissante ne cause aucun effet de destruction sur les matériaux lors de leur caractérisation. La diffraction des rayons X est basée sur la diffusion élastique, c'est-à-dire que la longueur d'onde reste inchangée, et il n'y a aucune perte d'énergie des photons. Cette technique permet d'obtenir les informations sur la structure, la texture, la taille moyenne et le défaut des cristaux, la cristallinité, les phases, etc. Les pics de diffraction sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X dont les photons sont diffusés à des angles bien spécifiques sur chaque jeu de plans réticulaires dans un échantillon. L'intensité des pics est déterminée par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. L'appareil utilisé est un diffractomètre à rayons X (DRX) Siemens D5000 de configuration θ/θ avec un tube de rayons X au cuivre ou molybdène (Figure 3-5).



Figure 3-5. Photo du DRX Siemens D5000.

3.3.3 Spectroscopie photoélectronique par rayons XPS

La spectroscopie photoélectronique par rayons X, en anglais X-ray photoelectron spectrometry (XPS), est une technique d'analyse qui utilise des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X pour déterminer la composition atomique quantitative et la composition chimique de la surface d'un échantillon. Dans cette technique analytique, les surfaces sont balayées avec de basses résolutions, qui partent de la surface pour aller à une profondeur de 50 à 70 angströms. Cette technique permet de différencier l'état chimique des éléments détectés. À titre d'exemple la technique XPS est capable de distinguer les formes sulfate et sulfite de l'élément soufre. La technique XPS sert à irradier l'échantillon de rayons X monochromatiques, ce qui permet l'émission de photoélectrons dont les énergies sont caractéristiques des éléments qui sont à l'intérieur du volume d'échantillonnage. La XPS donne des informations qualitatives et quantitatives sur les compositions élémentaires de la matière en surface.



Figure 3-6. XPS image dans le laboratoire de surface Université Laval.

Chapitre 4

4 Résultats et discussion

4.1 Scission oxydative de l'acide oléique par un catalyseur hétérogène avec le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant sous ultrasons dans un réacteur discontinu

4.1.1 Essais préliminaires pour l'optimisation des paramètres opératoires pour la production des mono- et diacides (Acide pélargonique et azélaïque)

Afin d'optimiser les paramètres opératoires, plus particulièrement la puissance ultrasonore, pour la scission oxydative de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique, nous avons pris pour référence les conditions opératoires précédemment mises en place lors de la phase 1 (Essai numéro 0), il s'agit d'un système catalytique AO/H₂O₂/NP-WO₃ en présence d'un solvant organique réalisé dans un réacteur discontinu pendant 5 heures sous agitation magnétique. Sous irradiation (essais 1-4) ultrasonore, 3,5 mmoles d'acide oléique ont été oxydées par le système AO/H₂O₂/NP-WO₃ en présence de 7,5 mmoles de *tert*-butanol. Dans chacun d'essai, une puissance ultrasonore différente a été appliquée. Le système utilisait 4 ml de peroxyde d'hydrogène et 0,45 g de catalyseurs. Le Tableau 4-1 présente le taux de conversion de l'acide oléique et les temps de réaction nécessaires à la conversion de l'acide oléique.

Tableau 4-1. Oxydation d'acide oléique par le système AO/H₂O₂/WO₃/US en fonction de la puissance ultrasonique.

Essai n°	Amplitude ultrasonore (%)	Temps de réaction (min)	Conversion AO (%)
0	-	300	90
1	20	60	41
2	40	45	57
3	60	30	100
4	60	15	100

Les essais effectués ci-dessus avec différentes amplitudes ultrasonores ont permis de déterminer l'amplitude ultrasonore optimale pour réaliser l'oxydation de l'acide oléique pour la suite de nos travaux. Par contre les essais 1, 2 et 3 ne conduisent que partiellement à la coupure oxydante de l'acide oléique. L'essai 4 est le meilleur essai avec une puissance ultrasonique délivrée par la sonde de 60 %. Le clivage de l'acide oléique est total en un minimum de temps soit 15 min. L'apport des ultrasons dans la réaction d'oxydation de l'acide oléique est d'une grande efficacité puisqu'ils permettent de réduire le temps de réaction de 5 h à 15 min tout en augmentant la conversion de l'acide oléique qui affecte également les rendements en acides azélaïque et pélargonique. Les ultrasons permettent, entre autres, d'augmenter la surface de contact entre les réactifs et le milieu oxydant en générant une émulsion. Nous avons souhaité étudier l'effet de la présence de solvant organique, lors de la coupure oxydante de l'acide oléique.

4.1.2 Détermination de la quantité de catalyseur pour la scission oxydante de l'acide oléique.

Le but de cette partie est de déterminer la quantité de catalyseur minimale à utiliser lors de la scission oxydative de l'acide oléique. Rappelons que 0,9 g de catalyseur NP-WO₃ pour 1 g d'acide oléique (3,5 mmol) a été utilisé lors de la phase 1 sous agitation magnétique. Les essais sont réalisés en utilisant des concentrations de catalyseur différentes en grammes, avec un rapport molaire de 1/5 pour le système AO/H₂O₂ sous ultrasons. Le Tableau 4-2 ci-dessous présente les conversions en acides oléiques et les rendements en acides azélaïque et pélargonique avec le catalyseur NP-WO₃.

Tableau 4-2. Conversions et rendements en acides par rapport à la quantité du catalyseur dans le milieu réactionnel.

Qté de cat. WO ₃ (g)	Conversion AO (%)	Rdt Ac. AA (%)	Rdt Ac. AP (%)
0.9	100	72	51
0.45	100	75	64
0.25	100	65	56

Conditions de réaction : AO (3,5mmol), H₂O₂ (30%, 12 mmol), catalyseur NP-WO₃ (0,45g), 85 °C, 30 min, US : 60% amplitude, *tert*-butanol (7,5 mmol).

Une courbe d'étalonnage a été établie grâce aux standards commerciaux. C'est ainsi que connaissant l'aire du pic et la concentration, les conversions et rendements en acide pélargonique et azélaïque ont été calculés. Les résultats obtenus ci-dessus indiquent qu'avec des concentrations au-delà ou au-dessous d'une certaine teneur en catalyseur, les rendements en acides azélaïque et pélargonique diminuent. Cela est dû à la formation d'autres produits intermédiaires qui peuvent être des oligomères. C'est ainsi que nous avons choisi de travailler avec une quantité de 0.45 g pour la suite de nos travaux.

4.1.3 Détermination du taux de conversion de l'acide oléique et des rendements en acides.

Dans cette partie, nous avons effectué la mesure du taux de conversion de l'acide oléique et des rendements en acide azélaïque (diacide) et pélargonique (monoacide). Dans un premier temps, nous avons effectué un étalonnage de notre UHPLC avec des standards commerciaux de produits soit : l'acide oléique, l'acide azélaïque et l'acide pélargonique avec la méthode UHPLC mise au point et décrite au chapitre 3. Sachant que l'obtention d'une courbe d'étalonnage est une étape très importante pour l'analyse quantitative et pour un bon fonctionnement de l'instrument, il faut rester sous la limite de linéarité du détecteur UV et les concentrations des échantillons standards doivent être soigneusement choisies pour obtenir une courbe d'étalonnage linéaire. Pour ce faire, nous avons mesuré la concentration appropriée des solutions de chaque échantillon pour injection au UHPLC.

❖ Préparation des échantillons d'acides gras

Rappelons que notre méthode analytique par UHPLC ne nécessitant pas une dérivation des produits, les échantillons d'acides gras sont préparés directement sous leur forme chimique initiale. À partir des standards de chaque acide, il faut préparer une solution de 10 mg.mL⁻¹ d'acide gras (acide oléique, acides azélaïque et pélargonique) dans 10 mL d'acétonitrile, qui doit être filtrée à l'aide d'une syringe filtre Millex 0,22 µm. La solution ainsi filtrée doit être bien agitée avant injection.

Après préparation des échantillons, une quantité constante et exacte de chaque produit, soit 10 µL, a été injectée et l'injection a été répétée trois à quatre fois pour ensuite établir une

moyenne. Dans ces conditions les courbes d'étalonnage ont été obtenues avec une excellente linéarité et les pics dans les chromatogrammes sont nets et excellents, Figure 4-1.

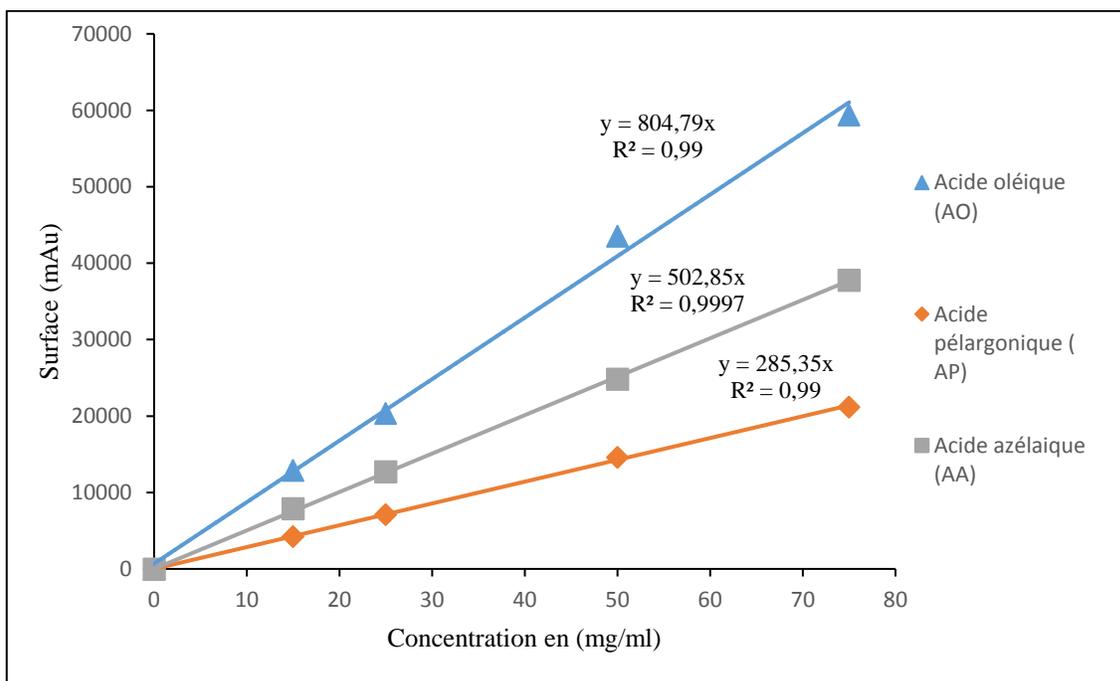


Figure 4-1. Courbes d'étalonnage typiques de l'acide oléique (AO), acide azélaïque (AA), acide pélargonique (PA).

La Figure 4-2 présente le chromatogramme typique des standards.

Abs 210 nm (AU)

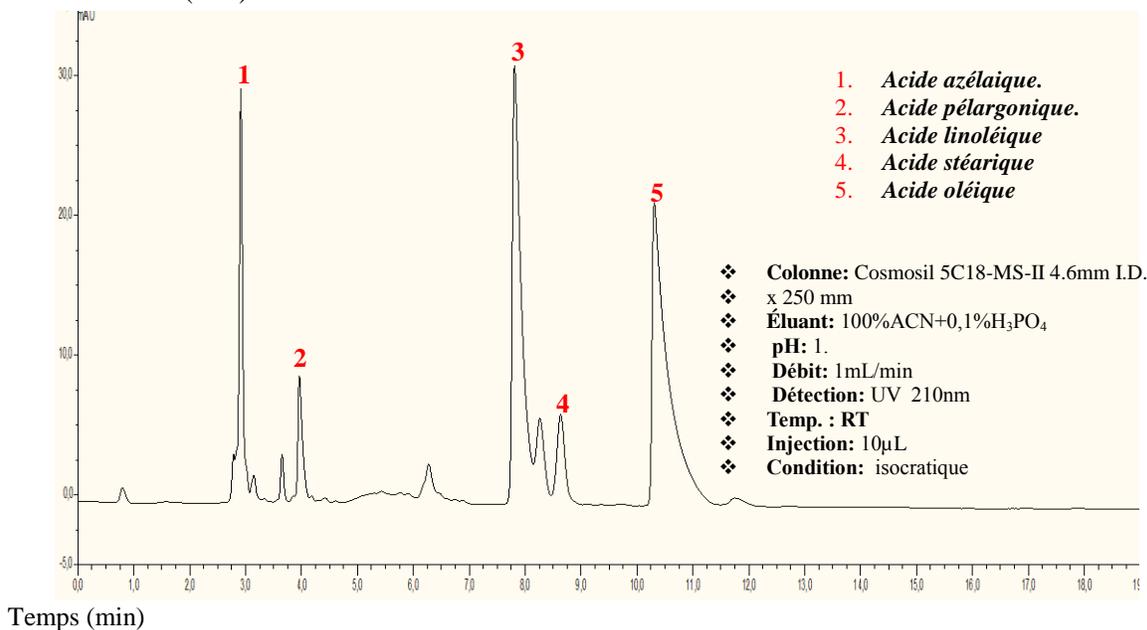


Figure 4-2. Chromatogramme HPLC d'un standard commercial (vérifié par HPLC-MS).

L'analyse quantitative des produits a été faite grâce aux courbes d'étalonnage. Bien que la méthode par étalonnage interne soit recommandée, l'étalon interne choisi devait être absent du milieu réactionnel et son pic doit être bien séparé des autres pics des constituants du mélange. Par contre dans notre cas, la plupart des acides utilisés comme étalon ne satisfaisaient pas à ces conditions et donc nous n'avons pas choisi la méthode par étalon interne.

Les courbes d'étalonnage des trois acides ont été obtenues par la mesure en triple sur des solutions en acétonitrile de standards d'acide unique à différentes concentrations. Chaque courbe d'étalonnage a été trouvée en utilisant l'équation suivante:

Équation 4-1 :
$$A = m \cdot C$$

*C - la concentration en acides gras,
A- La surface du pic ou Air du pic, calculée par le logiciel HPLC.*

Ainsi la méthode analytique grâce aux aires de pics et des courbes d'étalonnage permet de calculer le taux de conversion et les rendements de la réaction de clivage oxydatif en utilisant les formules suivantes :

Équation 4-2:
$$\text{Conversion AO} = \left(\frac{n_{AO}^i - n_{AO}^f}{n_{AO}^i} \right) \times 100$$

n_{AO}^i – Nombre de moles initial de l'acide oléique (mmol)

n_{AO}^f – Nombre de moles final de l'acide oléique (mmol)

Le rendement en acides azélaïque et pélargonique est calculé par la formule suivante :

$$\text{Rendement AA} = \left(\frac{n_{AA}^f}{n_{AO}^i} \right) \times 100$$

n_{AA}^f – Nombre de moles final de l'acide azélaïque (mmol)

$$\text{Rendement AP} = \left(\frac{n_{AP}^f}{n_{AO}^i} \right) \times 100$$

n_{AP}^f – Nombre de moles final de l'acide pélargonique (mmol)

Pour identifier les composés présents dans notre milieu réactionnel, les temps de rétention des principaux constituants ont été établis à partir d'échantillons standards et sont présentés dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3. Temps de rétention des composés étudiés.

Produits	Temps de rétention (min)
Acide azélaïque	2,980
Acide pélargonique	3,980
Acide linoléique	7,786
Acide stéarique	8,676
Acide oléique	10,980

Les temps de rétention de ces composés ont été vérifiés par MS et le chromatogramme se trouve en annexe. Il convient de noter que l'acide oléique utilisé comme standard est de 90% de pureté. Les 10% d'impuretés sont sous la forme d'acides linoléique et stéarique dans le milieu. L'acide oléique à 90% est le substrat utilisé pour tous les essais dans ce travail.

4.1.4 Protocole d'oxydation de l'acide oléique

Tous les essais d'oxydation ont été réalisés sous ultrasons (26 kHz, 50W), l'amplitude était fixée à 60% avec une sonotrode S26d7 dans un tricol de volume 50 ml, la mesure de température été effectuée dans le milieu réactionnel à l'aide d'un thermocouple. La réaction était effectuée à température ambiante. 3.5 mmoles (1g) d'acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$, 12 mmoles (4 ml) de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et 0.45g de NP- WO_3 ont été utilisés pour effectuer la coupure oxydante. La durée de tous les essais était comprise entre 15 et 30 min.

Tableau 4-4. Conditions opératoires pour les essais de scission oxydative de l'acide oléique sous ultrasons.

Substrat acide oléique (AO), g	1
Oxydant H ₂ O ₂ (30%), ml	4
Catalyseur NP-WO ₃ , g	0.45
Température (à la fin de la réaction), °C	35
Ultrasons	26kHz, 50W
Amplitude, %	60
Durée, min	15-30

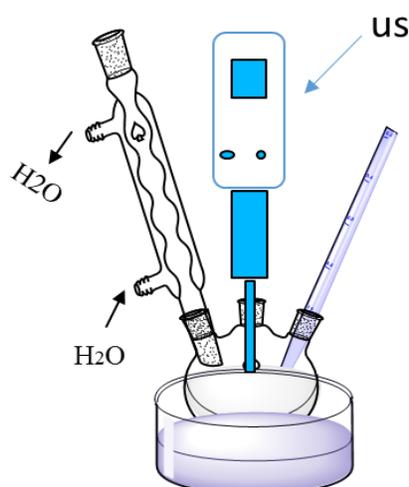


Figure 4-3. Schéma du montage pour l'oxydation de l'acide oléique sous ultrasons.

4.1.5 Essais avec solvant

Étant dans un milieu biphasique comportant l'acide oléique d'une part et le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse (30%) d'autre part, le transfert de l'oxygène de la phase aqueuse vers la phase organique n'est pas facile. Pour qu'il y ait transfert de matière, il doit y avoir contact entre l'oxydant en phase aqueuse et le substrat en phase organique, ce qui permettra le clivage de l'acide oléique en mono- et diacides à l'interface, par la réaction suivante :

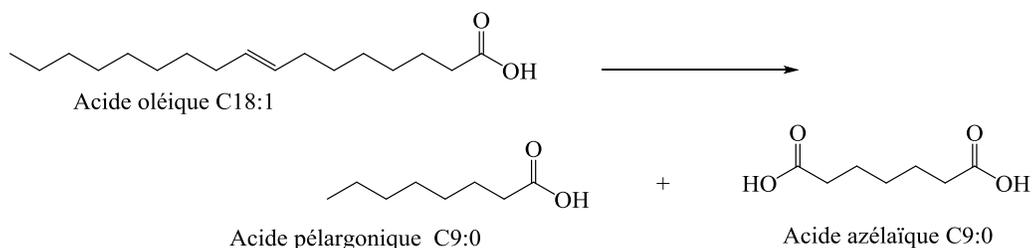


Figure 4-4. Clivage oxydatif de l'acide oléique.

Pour ce faire, nous avons testé l'effet des solvants pour permettre une solubilisation de l'acide oléique dans le milieu, en présence d'ultrasons pour avoir un milieu organisé sous forme d'une émulsion fine et stable pour favoriser le contact et améliorer les rendements en acides azélaïque et pélargonique. Trois solvants organiques ont été testés, il s'agit du *tert*-butanol, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile.

4.1.5.1 Réaction catalytique en présence du *tert*-butanol

Le *tert*-butanol étant le solvant utilisé lors de la phase 1 du projet, il nous a semblé judicieux de le tester sous irradiation. Dans un tricol de 50 ml, 1g (3,5 mmol) d'acide oléique (90%, Sigma-Aldrich), 4 ml (12 mmol) de H₂O₂ (30%, Fisher Scientific Co.) et 0.45g NP-WO₃ sont introduits, puis 7,5ml de *tert*-butanol est ajouté. Le milieu réactionnel est alors irradié par ultrasons (26 kHz, 50W) pendant 30 min, le temps nécessaire pour la conversion totale de l'acide oléique. Comme cela a été mentionné ci-dessus, la réaction est effectuée à température ambiante, contrôlée par immersion du réacteur dans un bain d'eau. La température de la réaction augmente jusqu'à 85°C pendant les 5 premières minutes et ensuite décroît pour se stabiliser à 65°C jusqu'à la fin de l'essai. L'augmentation de la température est due à la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le *tert*-butanol qui forme un hydroperoxyde de *tert*-butyle qui devient l'agent oxydant dans la suite de l'essai. Ceci a également été observé par Venturello, lors de son étude sur le clivage oxydatif de l'acide oléique en présence du peroxyde hydrogène et de *tert*-butanol^[140]. À la fin de l'essai, les produits sont placés dans un tube et ensuite passés à la centrifugeuse pour séparer le solide (catalyseur) des produits issus de la réaction d'oxydation. Ceux-ci sont ensuite analysés par UHPLC suivant la procédure analytique développée ci-dessus. La préparation des produits issus de la réaction

est mentionnée ci-dessous dans la partie *Traitement post-réactionnel*. La Figure 4-4 présente l'étude de la progression de la température au cours de cet essai.

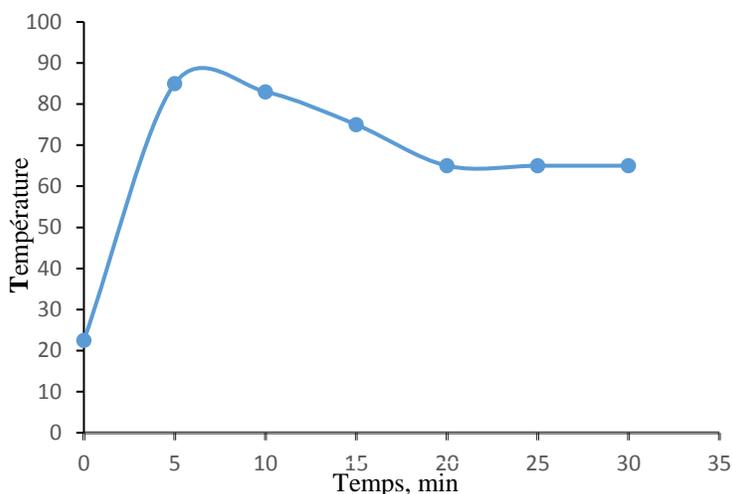


Figure 4-5. Courbe de progression de la température durant la réaction (en présence de ter-butanol).

Une courbe d'étalonnage a été établie grâce aux standards commerciaux. C'est ainsi que connaissant l'aire du pic et la concentration, les conversions et rendements en acide pélargonique et azélaïque ont été calculés. Les résultats sont placés dans le Tableau 4-5.

Tableau 4-5. Oxydation de l'acide oléique par $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ sous ultrasons en présence du tert-butanol.

Conversion AO (%)	Rdt Ac. Azélaïque (%)	Rdt Ac. Pélargonique (%)
100	75	64

Conditions de la réaction : AO (3,5mmol), H_2O_2 (30%, 12 mmol), catalyseur NP- WO_3 (0,45g), 65-85 °C, 30 min, US : 60% amplitude, ter-butanol (7,5 mmol).

Bien que la conversion de l'acide oléique soit totale, les analyses HPLC-MS confirment la présence de produits intermédiaires. Nous avons détecté la présence d'un $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_5$, l'acide 9-oxo-nonaïque, l'acide malonique, l'acide hexanoïque et plusieurs autres produits non identifiés. Rappelons que dans la littérature il est mentionné qu'à des températures élevées, soit au-delà de 80-95 °C, le peroxyde d'hydrogène se dégrade sous l'effet de la température et il y a oligomérisation des sous-produits formés au cours de l'oxydation. Ceci explique la présence de molécules de poids moléculaires relativement élevés ($m/z = 376, 510$) détectés dans le mélange réactionnel. La présence des produits avec de poids moléculaires élevés a

été mentionnée dans quelques travaux, mais les masses de produits détectés ici sont différentes à celles identifiées dans la littérature^{[129] [128]}.

Cette expérience montre qu'il est important de trouver des alternatives pour travailler avec une température de réaction modérée lors de la réaction de clivage de l'acide oléique, car à de telles températures le peroxyde d'hydrogène se dégrade et favorise la formation d'oligomères à partir des acides. La dégradation du peroxyde d'hydrogène cause également la diminution des rendements en produits issus de l'oxydation. Pour mener à bien la réaction de clivage oxydatif de l'acide oléique sous ultrasons, nous avons également effectué des essais avec d'autres solvants.

4.1.5.2 Réaction catalytique en présence d'autres solvants.

Dans le but d'améliorer les conditions réactionnelles pour l'oxydation de l'acide oléique et conduire à de meilleurs rendements en acides carboxyliques, nous avons choisi d'étudier le clivage oxydatif de l'acide oléique en présence de trois solvants (eau, acétonitrile et acétate d'éthyle). L'acétate d'éthyle et l'acétonitrile ont été choisis pour leurs capacités à solubiliser partiellement les acides gras. L'acétate d'éthyle est identifié souvent comme un solvant vert du fait de sa capacité à être recyclé à la fin de la réaction.

Le Tableau 4-6 présente les résultats d'essais d'oxydation d'acide oléique par 5 eq H₂O₂/0.45g NP- WO₃/3.5 mmol AO en présence d'ultrasons 20 kHz et de 7,5 mL de différents solvants pendant 30 min.

Tableau 4-6. Oxydation de l'acide oléique en présence de différents solvants.

Solvant	Conversion AO (%)	H ₂ O ₂ (30%) (mL)	Rdt. Ac. azélaïque (%)	Rdt. Ac. pélargonique (%)	Température (°C)
H ₂ O	22	0	8	-	35
CH ₃ CN	41	4	16.3	10,3	60
AcOEt	74	4	54	48	45

L'essai catalytique en présence d'eau montre qu'en présence d'ultrasons, l'oxydation de l'acide oléique en milieu aqueux et en absence de peroxyde d'hydrogène est partielle et ne permet qu'une production limitée en acide azélaïque. Aucune trace d'acide pélargonique n'a été détectée, du fait que la réaction est incomplète. Par contre, lors de cet essai la température dans le milieu réactionnel est de 35 °C. En conclusion, en présence du H₂O₂ et de solvants organique une augmentation de la température est observée (45-65 °C).

Les essais catalytiques en présence de solvants organiques (acétate d'éthyle et acétonitrile) sous ultrasons conduisent à des conversions de 41 à 74 % en acide oléique. Par contre les rendements obtenus sont inférieurs à 60 %. L'augmentation de la température causée par les solvants organiques reste un problème à résoudre. La réaction en milieu aqueux a permis d'étudier la progression de la température et de comprendre à quel moment la réaction d'oxydation de l'acide oléique a lieu sous ultrasons.

Pour améliorer les conditions du clivage oxydatif de l'acide oléique et pour répondre au principe de la chimie verte tout en respectant l'environnement, nous avons choisi de tester un milieu réactionnel sans introduire de solvant organique. Ces expériences ont permis de déterminer les conditions les plus favorables pour le clivage oxydatif de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique.

4.1.6 Essais sans solvant

Nous avons trouvé dans la littérature les travaux effectués par Godard sur la scission oxydante de l'acide oléique en présence d'eau oxygénée sans solvant organique dans le milieu réactionnel. Pour résoudre le problème de contact entre le substrat qui se trouve dans la phase organique et l'oxydant qui se trouve dans la phase aqueuse, un catalyseur de transfert de phase a été utilisé pour pouvoir transférer l'oxygène de l'oxydant vers la phase organique lors de ce travail^[129]. Dans notre cas, nous avons eu recours aux ultrasons, pour leur capacité à générer les émulsions fines et stables qui permettent un transfert efficace de matière et augmentent la surface de contact entre les réactifs. Les ultrasons sont parfois présentés comme des agents physiques de transfert de phase^[2].

❖ Essais catalytiques

Dans un tricol de 50 mL, 1 g (3,5 mmol) d'acide oléique (90 %, Sigma-Aldrich), 4 mL (12 mmol) de H₂O₂ (30 %, Fisher Scientific Co.) et 0.45g NP-WO₃ sont introduits. Le milieu réactionnel est alors irradié par ultrasons (26 kHz, 50W) pendant 30 min, temps nécessaire pour la conversion totale de l'acide oléique. La réaction débute à température ambiante. La température de la réaction augmente jusqu'à 45 °C pendant les premières 10 minutes et ensuite décroît pour se stabiliser à 35°C en fin de réaction. L'augmentation de la température est due au fait que la réaction est exothermique et de l'irradiation ultrasonore. En fin de réaction les produits sont placés dans un tube et ensuite passés à la centrifugeuse pour séparer le solide (catalyseur) avec les produits issus de la réaction d'oxydation pour être ensuite analysés par UHPLC suivant la procédure analytique développée précédemment. La préparation des produits issus de la réaction est mentionnée ci-dessous dans la partie *Traitement post-réactionnel*. La Figure 4-6 présente l'étude de la progression de la température au cours de la réaction.

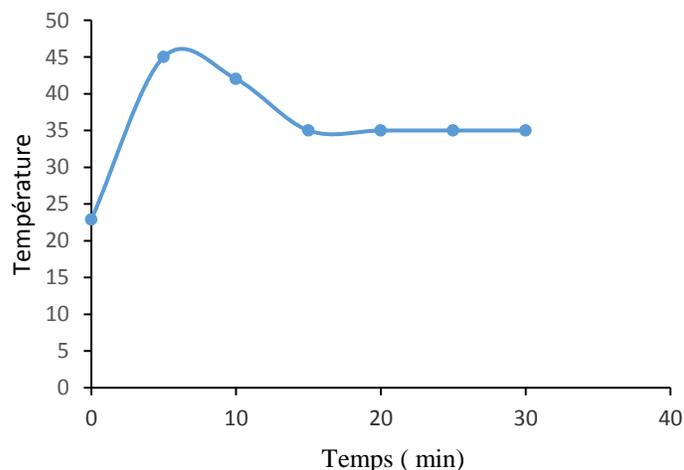


Figure 4-6. Courbe de progression de la température durant la réaction (en absence de solvant).

Les conversions et rendements en acide pélargonique et azélaïque ont été calculés à partir de l'essai. Les résultats sont placés dans le Tableau 4-7.

Tableau 4-7. Oxydation de l'acide oléique par NP- WO₃/H₂O₂ sous ultrasons sans solvant.

Conversion AO (%)	Rdt Ac. Azélaïque (%)	Rdt Ac. Pélargonique (%)
100	86	72

Conditions de la réaction : AO (3,5mmol), H₂O₂ (30%, 12 mmol), catalyseur NP-WO₃ (0,45g), 45-35 °C, 30 min, US : 60% amplitude.

Les résultats obtenus sous irradiation ultrasonore en présence du peroxyde d'hydrogène sans ajout d'un solvant sont très intéressants. Le clivage de l'acide oléique par le NP-WO₃ comme catalyseur en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est possible avec le milieu réactionnel sans solvant organique. L'association des ultrasons permet d'améliorer les conditions de la réaction, tout en améliorant également les rendements par rapport à ceux obtenus en présence de solvant. Ce système a permis l'oxydation de l'acide oléique avec une conversion de 100 % avec des rendements en acides azélaïque et pélargonique supérieurs à 80% pour des temps de réaction relativement courts. C'est ainsi que nous avons décidé d'étudier l'influence du temps sur les rendements des produits post-réactionnels.

4.1.7 Influence du temps de réaction sur les rendements des produits issus de la réaction d'oxydation

La réaction d'oxydation de l'acide oléique en présence du peroxyde d'hydrogène a été pour la première fois étudiée pour l'époxydation des acides gras. Ensuite, d'autres travaux ont été effectués pour amener la réaction à l'oxydation de l'acide oléique. Il a été mentionné dans ces travaux qu'il y a formation de produits intermédiaires pendant la réaction (diol, époxyde, aldéhydes) ^[19, 141]. Dans la littérature, plusieurs travaux indiquent que la réaction d'oxydation de l'acide oléique se fait tout d'abord par la formation de l'époxyde, suivie de l'ouverture de son cycle pour conduire au diol. Une fois le diol formé, la scission de la liaison C=C du diol conduit aux deux aldéhydes correspondants qui sont enfin oxydés en acides carboxyliques. À notre connaissance, la formation des acides carboxyliques peut se faire par différentes manières (Figure 4-7).

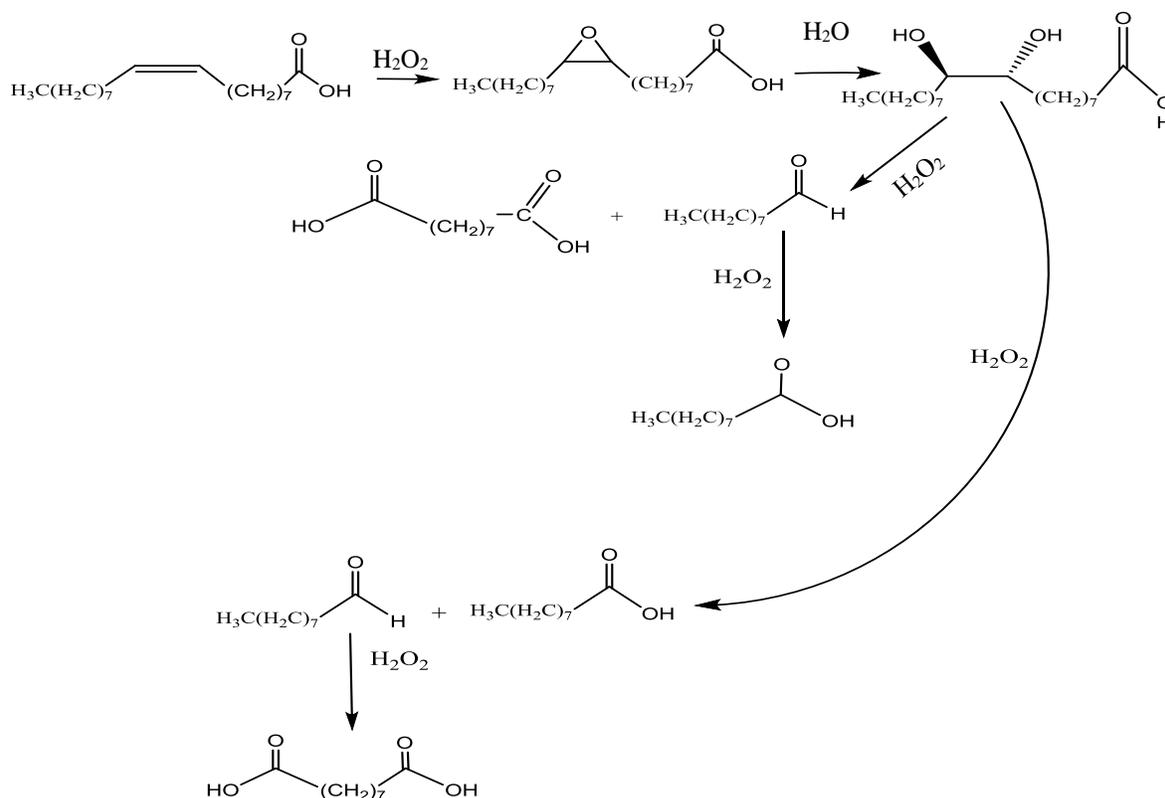


Figure 4-7. Différentes hypothèses des étapes du clivage oxydatif de l'acide oléique avec H₂O₂.

Pour valider le temps nécessaire et comprendre l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps, des prélèvements du milieu réactionnel ont été effectués régulièrement et analysés en UHPLC dans les conditions suivantes : 3,5 mmol AO, 0,45 g cat. NP-WO₃, 4 ml (12 mmoles) H₂O₂, US : 60% amplitude, T : 45-35°C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4-8 ci-dessous.

Tableau 4-8. Conversion de l'acide oléique au cours du temps.

Conversion AO (%)	Temps (min)	Rdt AA (%)	Rdt AP (%)
35	5	27	13
68	10	56	34
100	15	86	72
100	30	82	67
100	60	61	46

Les résultats obtenus ci-dessus au cours du temps indiquent que les rendements en acide azélaïque et pélargonique diminuent avec le temps après 15 min de réaction. Plus le temps est élevé, plus il y a diminution des rendements. Ce résultat indique que les deux acides participent à des réactions secondaires après ce temps de réaction. Cette différence de rendement en acides carboxyliques en fonction du temps, confirme la formation des produits secondaires. Bien que les composés les plus abondants détectés par analyse UHPLC soient les acides azélaïque et pélargonique, des intermédiaires réactionnels avec des poids moléculaires élevés ont été détectés ainsi que d'autres sous-produits plus légers.

Pour une durée de 15 min, une conversion totale et de bons rendements en mono- et diacides carboxyliques ont été obtenus. Par la même occasion nous avons étudié l'évolution du milieu réactionnel au cours du temps en prélevant des échantillons à un intervalle de temps de 5 min. Les résultats de ces essais indiquent que l'acide oléique n'est pas totalement consommé dans les premières minutes de la réaction, ce qui affecte les rendements en acide azélaïque et pélargonique. Par contre il est mentionné dans la littérature que la formation des intermédiaires réactionnels tels que l'époxyde, le diol, et les aldéhydes se forment rapidement au début de la réaction puis disparaissent plus lentement dans le temps, ce qui explique le fait de mauvais rendements obtenus soit 27% en acide azélaïque et 13% en acide pélargonique pour une durée de réaction de 5 min. Par contre, la baisse des rendements des échantillons prélevés après 15 minutes indiquent que les deux acides sont consommés par des réactions secondaires ce qui suggère qu'il n'y a plus d' H_2O_2 dans le milieu, confirmant alors la dégradation dans le temps du peroxyde d'hydrogène. Cette expérience montre que le temps nécessaire pour l'oxydation totale de l'acide oléique est de 15 min sous ultrasons. En conclusion (Tableau 4-9), les meilleures conditions d'oxydation sont obtenues en absence de solvant organique sous ultrasons avec un temps de réaction de 15 min. La présence d'ultrasons permet de gagner environ 10 % de rendement en acide azélaïque et pélargonique tout en réduisant le temps de la réaction de 5h à 15 min.

Tableau 4-9. Comparaisons des résultats de la scission oxydative de l'acide oléique.

Temps (min)	Type de Solvant	US, Amp. (%)	Conversion AO (%)	Rdt AA (%)	Rdt AP (%)
300	Tert-butanol	-	85	65	56
30	Tert-butanol	60	100	75	65
15	-	60	100	82	72

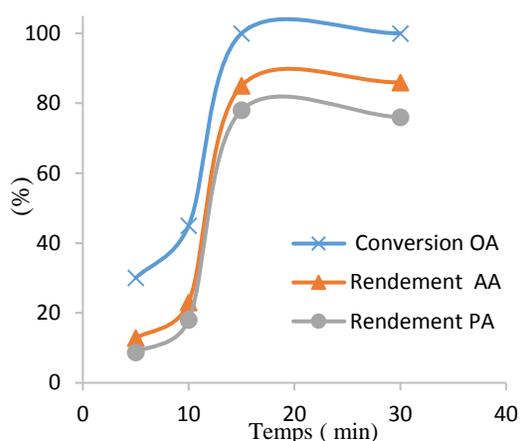


Figure 4-8. Conversion de l'acide oléique sous ultrasons en fonction du temps.

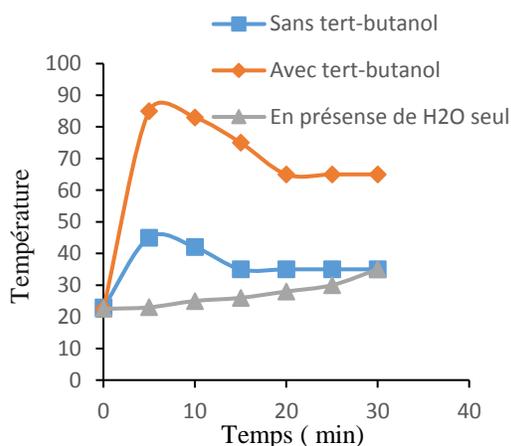
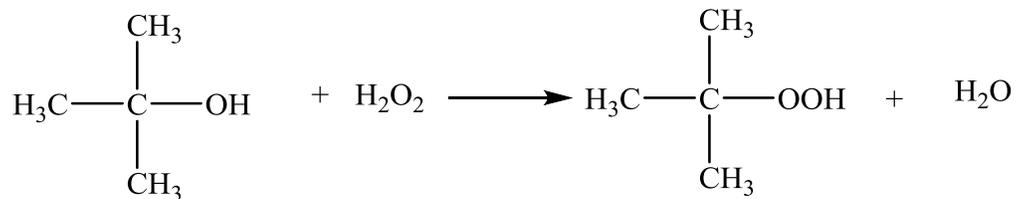


Figure 4-9. Courbe de la progression de la température durant la réaction.

Les Figures 4-8 et 4-9 confirment le fait que la réaction se passe dans les 15 premières minutes. La Figure 4-8 indique qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer la réaction au-delà de 15 min. Par contre l'allure des courbes sur la Figure 4-9 indique une augmentation de la température. L'élévation importante de température au cours des 15 premières minutes est le résultat de l'exothermicité de la réaction. Le fait que la présence de tert-butanol dans le système résulte dans une plus grande élévation thermique indique que le milieu est le siège d'une réaction différente. Nous avons proposé que dans ce cas il y a d'abord formation d'un hydroperoxyde :



C'est une réaction d'oxydation, donc exothermique. L'hydroperoxyde de tert-butyle sert alors d'agent oxydant dans la scission oxydative de l'acide oléique, conduisant aussi à un dégagement de chaleur et une augmentation de température. Avec ou sans tert-butanol, la température se stabilise après 15-20 minutes ce qui correspond à la fin des étapes d'oxydation. En absence de peroxyde et en présence d'eau seulement, une faible oxydation de l'acide oléique est observée, ce qui correspond vraisemblablement à la production de radicaux OH au lieu de H₂O₂ sous l'effet des ultrasons dans l'eau. L'élévation stationnaire de température après 20 minutes correspond à la dissipation de l'énergie des ultrasons.

4.1.8 Caractérisation du catalyseur avant et après la réaction d'oxydation de l'acide oléique sous ultrasons.

L'examen au microscope des nanocatalyseurs NP-WO₃ a été effectué par microscopie électronique à transmission (TEM). Les images obtenues des échantillons sont présentées à la Figure 4-8. La morphologie, la structure, la taille, et la distribution de taille moyenne des nanoparticules ont été étudiées avant et après leur passage sous ultrasons.

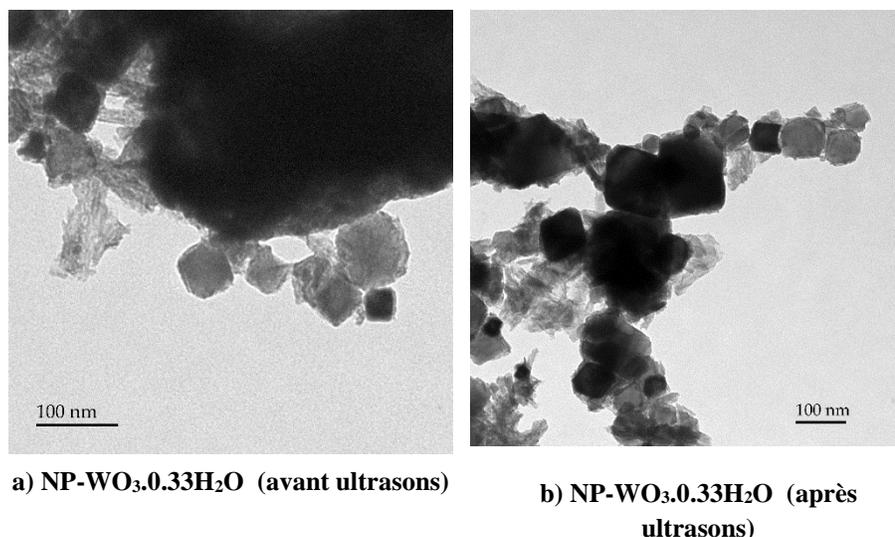


Figure 4-8. Images TEM des nanoparticules oxyde de tungstène (NP-WO₃).

Les images TEM ont montré plusieurs nanoparticules regroupées, soit une agglomération, dans l'échantillon a). Après le passage aux ultrasons, il y a une distribution des tailles de nanoparticules (désagglomération). L'image b) indique par un contraste plus sombre les nanoparticules avec une taille supérieure à 20 nm.

4.1.9 Recyclage du catalyseur

Pour qu'un procédé soit économique tout en respectant l'environnement, il est important de penser à la méthode de recyclage du catalyseur à la fin de la réaction. Pour ce faire, le catalyseur synthétisé et utilisé pour la réaction d'oxydation de l'acide oléique a été récupéré après réaction et réutilisé pour examiner sa recyclabilité. À la fin de la réaction, le catalyseur est récupéré par centrifugation, lavé par l'éthanol et séché à 60 °C pendant 6 h pour être

réutilisé lors du second cycle. Étant sous ultrasons, nous avons évalué l'efficacité du catalyseur après un deuxième cycle de la réaction. Le catalyseur réutilisé a montré une conversion totale de l'acide oléique soit 100%. Le taux des rendements en acides azélaïque et pélagronique après les deux cycles sont présentés sur la Figure 4-8 ci-dessous :

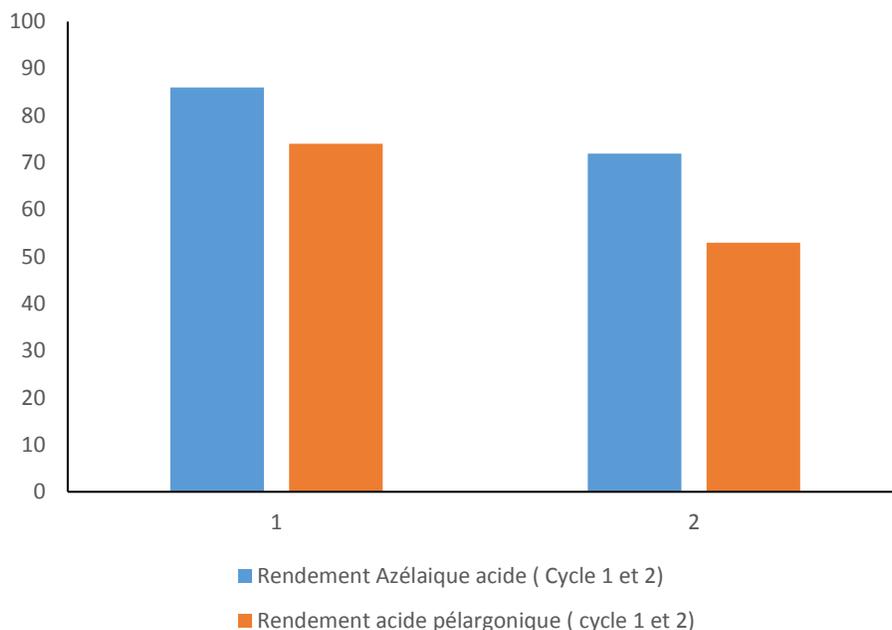


Figure 4-9. Recyclabilité du catalyseur synthétisé NP-WO₃; rendements de production d'acide azélaïque sur les catalyseurs synthétisés en deuxième cycle (conditions de réaction: temps: 5 h, température: 35 °C, quantités initiales d'acide oléique: 1 g, H₂O₂: 4 ml.

4.1.10 Réaction catalytique avec différents catalyseurs de nanoparticules magnétiques MNPs.

Dans le but de faciliter la séparation entre le catalyseur et les produits à la fin de la réaction, nous avons eu recours aux nanoparticules magnétiques. Grâce à un aimant, les catalyseurs de nanoparticules magnétiques peuvent être récupérés et réutilisés. Pour ce faire, deux catalyseurs de nanoparticules magnétiques ont été testés : cœur-coquille magnétite MNPs de Fe₃O₄@WO₃ et un cœur-coquille de Fe₃O₄@MoO₃. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 4-10.

Tableau 4-10. Conditions opératoires pour l'oxydation de l'acide oléique en présence de catalyseurs de nanoparticules magnétiques (MNPs).

Ac. oléique (g)	Cat. MNPS (g)	US ampl. (%)	Temps (min)	H ₂ O ₂ (mL)
1	0,45	60	15	4

La température de la réaction était instable et variait entre 45°C et 65°C. En fin de réaction les produits sont placés dans un flacon en verre de 20 ml. À l'aide d'un aimant (Figure 4-10), le solide (catalyseur) est séparé des produits de la réaction d'oxydation pour être ensuite analysé par UHPLC suivant la procédure analytique développée ci-dessus. La préparation des produits issus de la réaction est mentionnée ci-dessous dans la partie *Traitement post-réactionnel*.



Figure 4-10. Séparation à l'aide d'un aimant des catalyseurs de nanoparticules magnétiques.

Les résultats de ces expériences ne sont pas concluants. Les Figure 4-11 et 4-12 présentent les chromatogrammes des produits obtenus dans les deux cas.

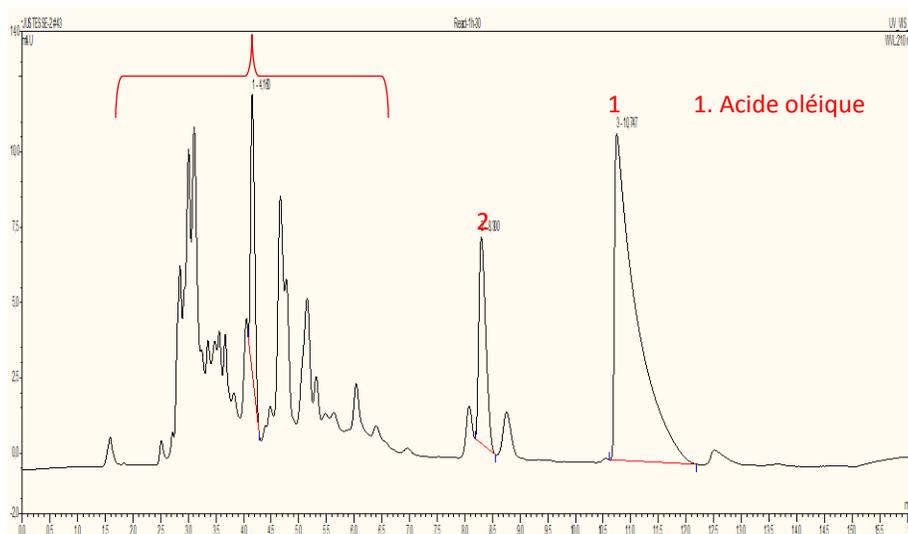


Figure 4-11. HPLC, chromatogramme des produits en présence du catalyseur magnétique ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$).

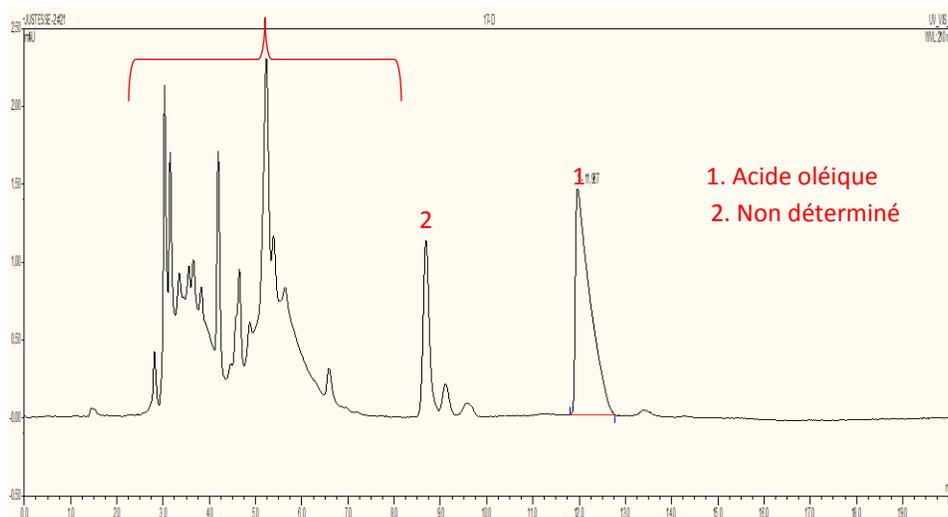


Figure 4-12. HPLC, chromatogramme des produits en présence du catalyseur magnétique ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MoO}_3$).

Les analyses UHPLC montrent la présence de l'acide oléique avec une conversion inférieure à 40%. Les rendements en acides azélaïque et pèlargonique ne sont pas déterminés du fait que les pics se chevauchent. Lors de la réaction une forte décomposition du H_2O_2 a été observée qui est due à un pourcentage élevé de fer sur la surface des MNPs. Des analyses XPS (Figure 4-13) des échantillons avant la réaction montrent un pourcentage d'atomes de Fe de 19% et pourcentage de 4.14% de W sur la surface.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène causée par la présence du fer rend difficiles les analyses des produits en UHPLC.

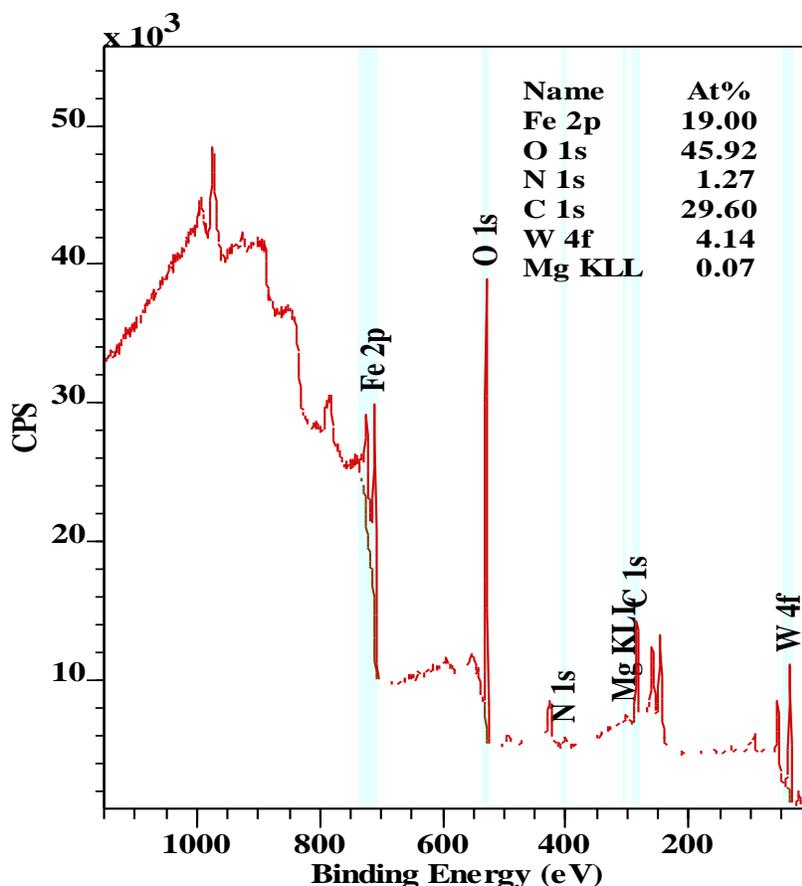


Figure 4-13. Analyse XPS de l'échantillon Fe₃O₄@WO₃.

À la vue de ces résultats, il est à conclure que l'eau oxygénée peut être décomposée en présence de fer. Cette décomposition est à éviter. Le pourcentage en fer en surface a un effet sur la quantité d'oxygène transférée vers la phase organique et donc sur la réaction d'oxydation de l'acide oléique, car la décomposition de l'eau oxygénée provoque une baisse du taux de conversion et une complication pour l'analyse des produits issus de la réaction. Par conséquent, des nanoparticules avec moins de fer sur la surface et résistantes aux ultrasons seraient à développer pour la suite des travaux.

4.2 Scission oxydative de l'acide oléique par un catalyseur homogène avec le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant sous ultrasons dans un réacteur à alimentation continue.

Pour augmenter les conversions tout en améliorant les rendements en produits lors de la réaction de clivage oxydatif de l'acide oléique sous ultrasons, nous avons eu recours à un réacteur à alimentation continue. Dans de tels systèmes, le volume pouvant être traité est important puisque les temps de séjour dans le réacteur peuvent être très courts, car la zone de cavitation est restreinte à une petite zone de réaction ayant pour base la surface de la sonotrode.

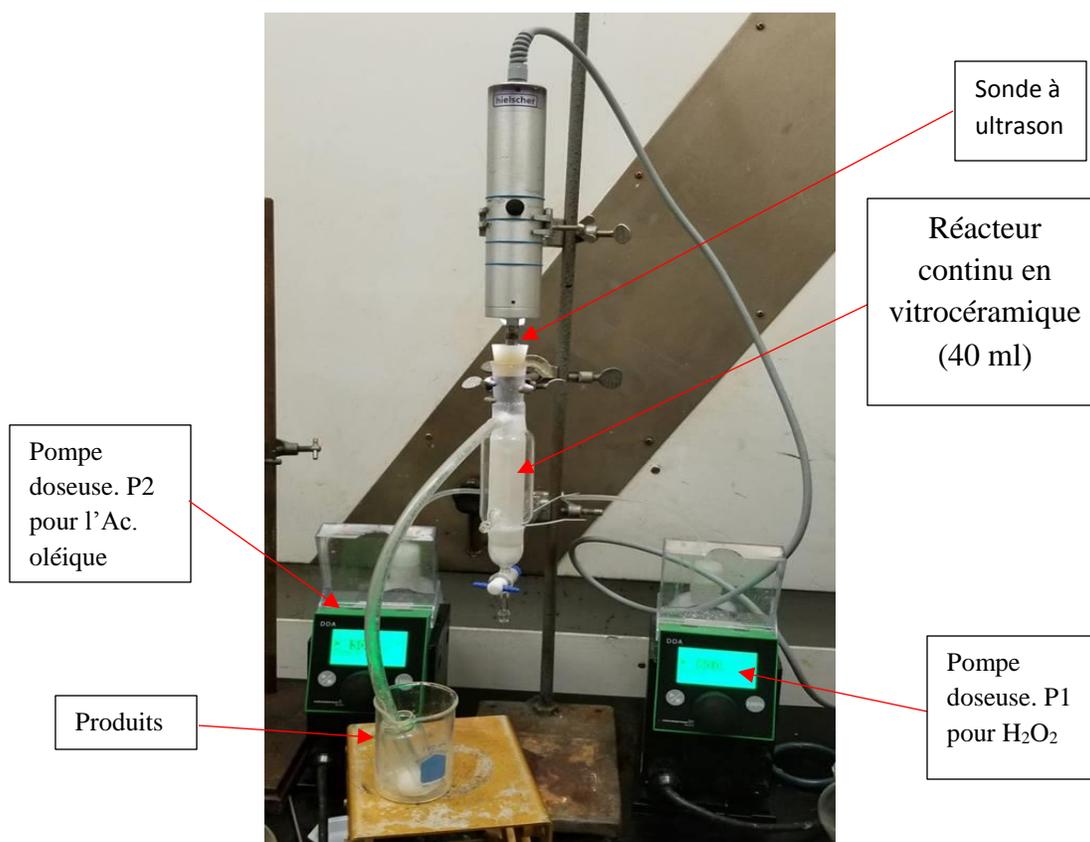


Figure 4-14. Photo du montage pour l'oxydation de l'acide oléique sous ultrasons dans un système continu.

Pour alimenter un tel système, il faut une quantité importante de réactifs. Nous avons utilisé l'acide tungstophosphorique ($H_3PW_{12}O_{40}$) comme catalyseur. Cet hétéropolyacide est souvent associé au peroxyde d'hydrogène pour la scission oxydative des oléfines^[142].

Dans la littérature, plusieurs travaux ont été effectués en présence de l'acide tungstophosphorique et du peroxyde d'hydrogène associé à des sels d'ammonium quaternaire pour faciliter le transfert de phase ^[143] ^[144]. Ce type de catalyseur favorise le transfert de l'oxygène entre les phases aqueuse et organique^[144].

Il a été mentionné dans les travaux de Fujitani et collaborateurs, sur le clivage oxydatif des oléfines en présence de peroxyde d'hydrogène et de l'acide tungstophosphorique ($H_3PW_{12}O_{40}$) comme catalyseur, que dans de telles conditions, le peroxyde d'hydrogène n'oxyde pas directement l'oléfine, mais conduit par contre à la formation de pero-tungstates qui deviennent par la suite les espèces actives^[142]. Ces auteurs indiquent que pendant la réaction, la scission de la double liaison C=C se fait par deux étapes d'oxydation, l'étape d'oxydation A consiste à produire du peroxy-acide 12-tungstophosphorique à partir de $H_3PW_{12}O_{40}$ avec le peroxyde d'hydrogène alors que le peroxy-acide formé permet l'oxydation de la double liaison C=C en acide carboxylique (étape B). La Figure 4-15 décrit le mécanisme d'oxydation de l'alcène proposé par Fujitani et collaborateurs qui suppose également que le clivage oxydatif de l'oléfine et la formation du peroxy-acide tungstophosphorique se passent en phase aqueuse à l'interface entre oléfine et le peroxyde^[3, 142]. Dans ces conditions une agitation vigoureuse est nécessaire afin d'augmenter la surface d'échange et de former rapidement la forme peroxy. En utilisant les ultrasons une augmentation de la surface de contact est possible, ce qui favorise l'échange de matière.

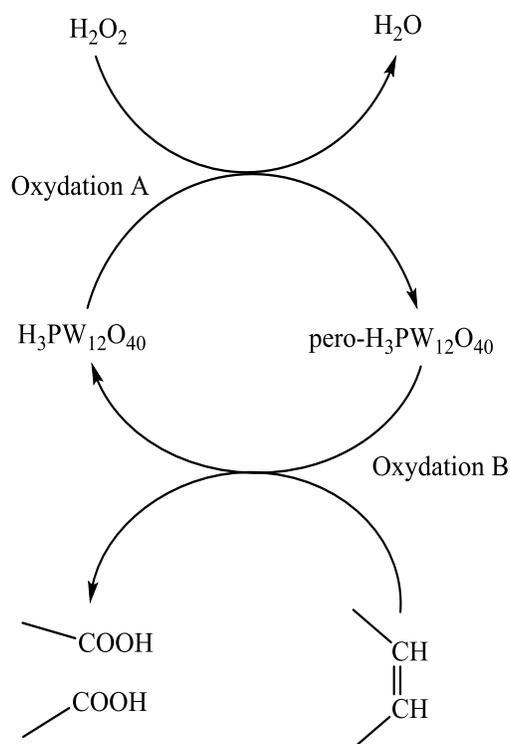


Figure 4-15. Cycle catalytique pour le clivage oxydatif d'un alcène avec l'acide tungstophosphorique et l'eau en présence du peroxyde hydrogène^[142].

Les essais de réaction de clivage oxydatif de l'acide oléique ont été réalisés en utilisant un système continu dans lequel un système de refroidissement a été intégré. La sonotrode du transducteur a été immergée à la limite de séparation des deux liquides non miscibles. La sonde a été submergée d'environ 2 cm dans le mélange réactif d'acide oléique et d'eau oxygénée. La température du mélange réactionnel a été contrôlée en utilisant un bain d'eau thermostaté. La réaction a commencé quand un mélange constitué de la quantité désirée de réactif a été introduit dans le réacteur. Les conditions opératoires sont mentionnées dans le Tableau 4-11 :

Tableau 4-11. Conditions opératoires pour la scission oxydante de l'acide oléique dans un système continu.

Débit Ac. oléique (mL/min)	Débit H_2O_2 (mL/min)	Cat*. $\text{H}_3\text{P}_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (g/mL)	Temp. (°C)
1.10	5	1.50	35

*Le catalyseur est dissout dans la phase aqueuse alimentée.

En réacteur continu, les produits issus de la réaction sont extraits continuellement du milieu réactionnel et sont ensuite analysés par UHPLC suivant la procédure analytique développée

ci-dessus. La préparation des produits issus de la réaction est mentionnée ci-dessous dans la partie *Traitement post-réactionnel*. La Figure 4-16 présente le chromatogramme des analyses UHPLC effectuées.

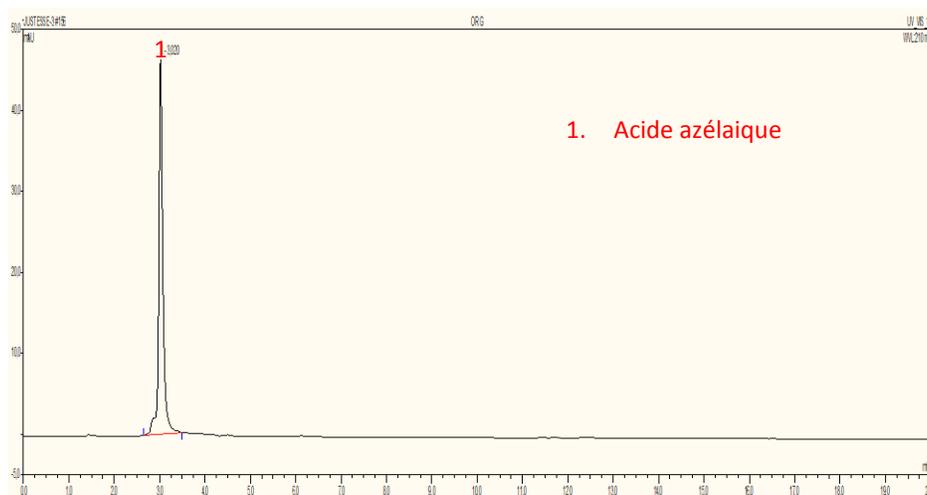


Figure 4-16. Chromatogramme HPLC des produits (Système continu).

D'après les analyses UHPLC, seul l'acide azélaïque est présent dans le mélange après la réaction avec un rendement de 76%. En un temps de séjour de 6 min, le taux de conversion en acide oléique est total. L'absence de l'acide pélargonique à la fin de la réaction peut s'expliquer par une réaction secondaire entre l'acide pélargonique et d'autres composés formés au cours de la réaction. D'ailleurs des travaux dans la littérature indiquent la formation des intermédiaires chimiques avec des masses moléculaires élevées ($m/z = 689, 761$ et 861)^[129]. La présence de telles molécules dans le milieu réactionnel serait difficile à détecter avec les moyens analytiques utilisés dans ce travail.

4.3 Analyse des produits de réaction

Le but de cette partie est le développement d'une méthode adéquate pour séparer l'acide azélaïque et l'acide pélargonique par UHPLC. Pour cela, une série d'essais a été effectuée afin de séparer l'acide azélaïque et l'acide pélargonique obtenus en fin de réaction. Deux méthodes d'analyses ont été testées et les résultats sont décrits ci-dessous. Afin d'identifier les composés présents dans notre milieu réactionnel, les temps de rétention des principaux constituants ont été établis grâce à des échantillons standards avec la méthode UHPLC développée ci-dessus. La procédure analytique la plus adéquate a été conservée pour la suite des analyses. La préparation des échantillons d'acides gras se fait de la manière suivante : 10 mg de chaque standard (acide oléique, acide azélaïque et pélargonique) est solubilisé dans 10 ml d'acétonitrile, puis la solution est filtrée à l'aide d'un filtre Merck Millipore. Les deux méthodes testées et les résultats sont décrits ci-dessous.

4.3.1 Méthode d'analyse à deux phases

À la fin de la réaction, les produits sont passés à la centrifugeuse pour enlever le solide (catalyseur) dans le cas du catalyseur non magnétique NP-WO₃. Après séparation, le liquide récupéré qui contient les produits post-réactionnels est acidifié par 0,5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 2 mol.L⁻¹ avant d'être extrait par 3 x 20 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies puis évaporées dans un four à une température de 60 °C. De même les phases aqueuses sont réunies puis évaporées dans un four à une température de 60 °C. La séparation des produits d'oxydation est réalisée par UHPLC, 10 mg de la phase organique est solubilisé dans 10 mL d'acétonitrile. La solution est filtrée à l'aide d'une syringe filtre millipore Millex 0,22 µm, puis l'échantillon est bien agité avant d'être injecté dans l'appareil UHPLC. La même procédure est faite pour la phase aqueuse. L'acétate d'éthyle est choisi comme solvant d'extraction pour sa capacité d'être biosourcé et biodégradable et peut même être recyclé facilement par distillation. Les extractions à l'acétate d'éthyle sont réalisées à température ambiante pour faciliter la récupération des acides de la phase aqueuse. La Figure 4-17 montre les chromatogrammes des produits.

- Résultat essai avec solvant (Tert-butanol)

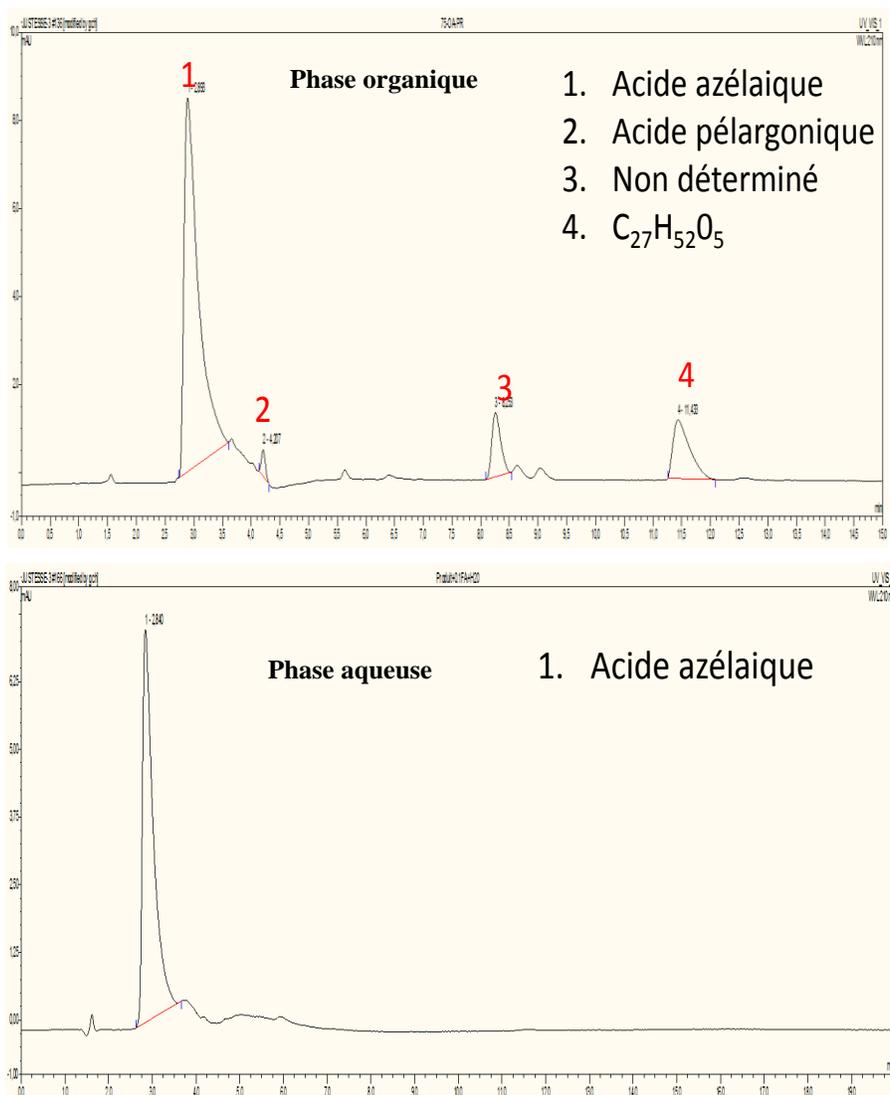


Figure 4-17. Chromatogramme HPLC des produits de l'essai avec solvant.

Les analyses UHPLC-MS confirment la présence de l'acide azélaïque et de produits de poids moléculaires relativement élevés tels que le $C_{27}H_{52}O_5$ détectés dans les produits issus de l'oxydation de l'acide oléique, plus précisément dans la phase organique. La méthode analytique à deux phases n'est toutefois pas concluante du fait qu'une grande quantité d'acide azélaïque est détectable dans la phase aqueuse. La solubilité de l'acide azélaïque dans l'eau rend difficile les étapes d'extraction. De plus, juste une petite quantité de l'acide pélagronique est présente dans la phase organique. La quantité insuffisante de l'acide pélagronique peut

s'expliquer par le fait qu'en présence d'un solvant organique des réactions secondaires sont favorisées ce qui entraîne la réaction entre l'acide oléique et l'acide pélargonique (réaction en annexe). C'est ainsi que nous avons étudié d'autres méthodes analytiques désignées comme des méthodes à une phase. La conversion et le rendement en acide azélaïque ont été calculés. Les résultats sont placés dans le Tableau 4-12. Le rendement en acide azélaïque mentionné ci-dessous représente la somme des quantités récupérées dans chacune des deux phases (aqueuse et organique).

Tableau 4-12. Résultats obtenus en présence du solvant (méthode à 2 phases).

Conversion AO (%)	Rendement AA (%)
100	75

Conditions de la réaction : AO (3,5mmol), H₂O₂ (30%, 12 mmol), catalyseur NP-WO₃ (0,45g), 65-85 °C, 30 min, US : 60% amplitude, ter-butanol (7,5 mmol).

- **Résultat d'un essai sans solvant**

La méthode d'analyse à deux phases a été également testée avec le système catalytique en absence de solvant organique en suivant la procédure d'analyse à deux phases mentionnée ci-dessus. Les échantillons issus de la réaction oxydation en absence du solvant sont analysés par UHPLC. Même en absence de solvant, l'extraction de l'acide azélaïque de la phase aqueuse demeure toujours un problème, car les quantités importantes en acide azélaïque sont également détectées dans la phase aqueuse. Bien qu'en absence de solvant les réactions secondaires semblent être moins favorisées, la présence de molécules avec des poids moléculaires élevés a été également détectée dans le mélange réactionnel, ce qui confirme que la formation de produits secondaires de masse moléculaire élevée lors de la scission oxydante de l'acide oléique est inévitable. La Figure 4-18 ci-dessous montre les chromatogrammes des analyses UHPLC.

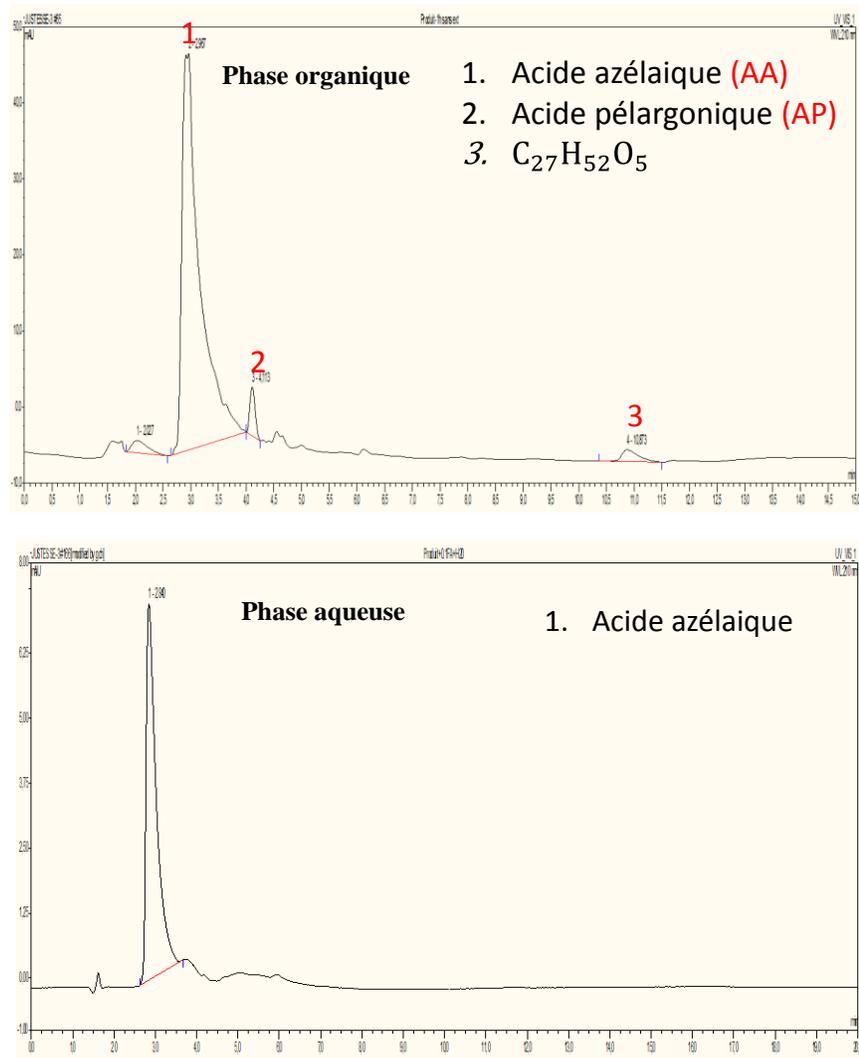


Figure 4-18. Chromatogramme HPLC des produits essai sans solvant.

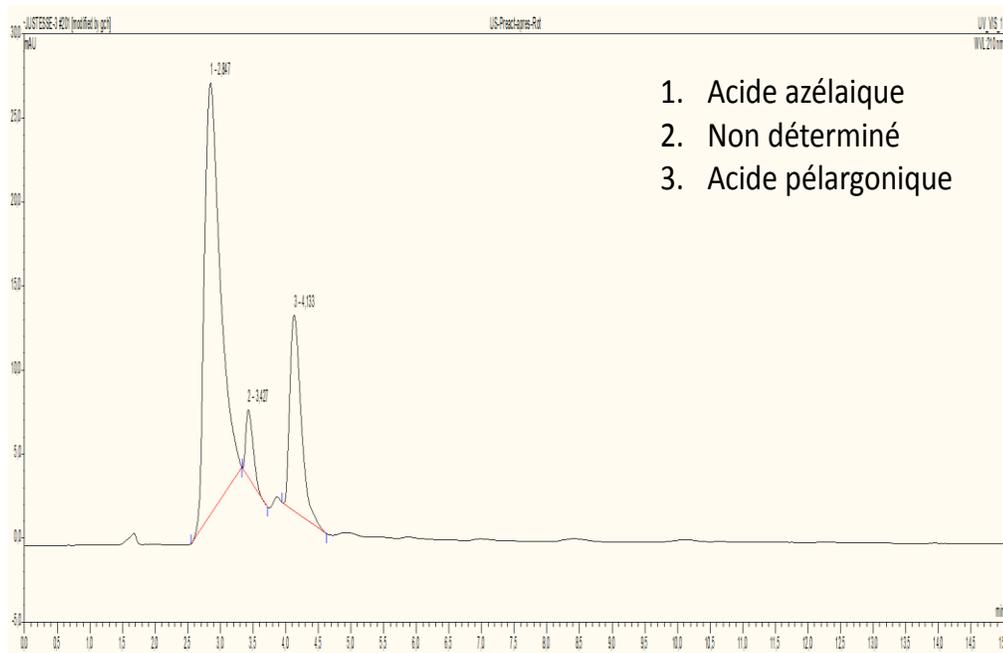
La méthode d'analyse à deux phases qui consiste à effectuer une extraction liquide-liquide des produits post-réactionnels n'est pas intéressante, car elle entraîne une perte importante en produits. C'est ainsi que nous avons étudié une autre méthode analytique désignée comme la méthode à une phase.

4.3.2 Méthode d'analyse à une phase

À la fin de la réaction, les produits post-réactionnels sont passés à la centrifugeuse pour enlever le solide lorsqu'un catalyseur hétérogène est utilisé. Après séparation, le liquide récupéré qui contient les produits issus de la réaction d'oxydation est mis à l'évaporateur rotatif sous vide à une température de 50 °C, ce qui permet l'évaporation du solvant organique et de l'eau qui se trouve dans le milieu réactionnel. Une fois cette opération terminée, la phase organique est récupérée, un prélèvement de 10 mg de produits est solubilisé dans 10 mL d'acétonitrile. La solution est alors filtrée à l'aide d'une syringe filtre millipore Millex 0,22 µm, puis l'échantillon est bien agité avant d'être injecté directement dans l'appareil. Les produits réunis dans la phase organique sont éliminés du solvant et de l'eau dont la présence complique les analyses UHPLC. Dans ces conditions une extraction liquide-liquide n'est pas nécessaire et les produits sont bien séparés. Sachant que les meilleurs rendements en acides carboxyliques ont été obtenus en absence de solvant organique lors de la scission oxydative de l'acide oléique sous ultrasons, la Figure 4-19 présente le chromatogramme d'analyse UHPLC de la réaction en absence de solvant organique.

- Résultat sans solvant

Abs 210 nm



Temps min **Figure 4-19. Chromatogramme HPLC des produits essai sans solvant.**

La méthode d'analyse par évaporation rotative permet une bonne séparation des produits issus de la réaction d'oxydation. L'évaporation sous vide a l'avantage d'améliorer la purification des produits. La conversion est totale, l'acide azélaïque est obtenu avec un rendement de 86 %.

Tableau 4-13. Conversion de l'acide oléique en absence de solvant.

Conversion AO (%)	Rendement AA (%)	Rendement AP (%)
100	86	72

Conditions de la réaction : AO (3,5mmol), H₂O₂ (30%, 12 mmol), catalyseur NP-WO₃ (0,45g), 35 °C, 15 min, US : 60% amplitude.

Les résultats obtenus sont surprenants dans le sens où les rendements en mono-et diacides (pélarгонique et azélaïque) sont significativement plus élevés lors de la réaction effectuée sans solvant et en utilisant la méthode par évaporation rotative.

Ce chapitre révèle que le peroxyde d'hydrogène est un oxydant efficace capable d'effectuer le clivage oxydatif de l'acide oléique sous ultrasons en présence d'un catalyseur à base de nanoparticules de tungstène NP-WO₃ et sans solvant organique. L'ajout des ultrasons s'est avéré être indispensable pour le système biphasique « acide oléique (réactif)/peroxyde d'hydrogène (oxydant) ». Les ultrasons créent les phénomènes dits de cavitation qui forment une émulsion fine et stable, ce qui augmente la surface de contact entre les deux phases. Dans ces conditions, il y a transfert de l'oxygène de manière efficace de la phase aqueuse vers la phase organique. Nous avons montré que l'emploi d'ultrasons (26 kHz) permet de s'affranchir de l'utilisation des solvants organiques.

Suite à nos travaux, nous avons pu mettre au point des conditions opératoires performantes pour la scission oxydative de l'acide oléique en acides carboxyliques. Dans des conditions suivantes :

- un rapport molaire de 3,5 mmoles AO/ 4 mLH₂O₂ 912 mmoles)/ 0,45g NP-WO₃
- une température de 35 °C,
- US, amplitude 60%,
- une préparation *in-situ* du catalyseur dans des conditions vertes par simple dissolution de la poudre de tungstène sans avoir recours à un autoclave.

- un traitement des produits de réaction par évaporation rotative sous vide à 50 °C.
- Méthode analytique par HPLC.
- Durée de la réaction 15 min

Dans ces conditions, la conversion de l'acide oléique est totale et les rendements en acides azélaïque et pélargonique sont respectivement de 86 et 72 %.

En comparant notre système oxydant avec les autres méthodes déjà décrites dans la littérature et utilisant le même système, notre procédé apporte un certain nombre d'avantages, car il réduit le temps de réaction de 5 h à 15 min, utilise une méthode analytique par UHPLC sans dérivation préalable des produits, la température de la réaction est de 35 °C au lieu de 80 °C comme dans de nombreux travaux effectués et le catalyseur recyclé est réutilisé jusqu'à deux cycles. Il ne peut pas être réutilisé au-delà de deux cycles car ultrasons le brisent, ce qui réduit sa réactivité catalytique.

Les résultats obtenus avec les essais effectués dans un réacteur continu indiquent une conversion totale de l'acide oléique avec un rendement de 76% en acide azélaïque. L'acide pélargonique n'est pas observé dans les produits, ce qui suggère que les réactions secondaires qui le font disparaître sont favorisées.

Chapitre 5

Conclusion

L'aspect original des conclusions du travail est la vision par laquelle les ondes ultrasonores affectent la vitesse de réaction de clivage oxydatif (acide oléique + solution H₂O₂) qui passe de 5 h à 15 min avec une conversion totale du substrat. En utilisant ce processus, du temps et de l'énergie sont sauvés. La cavitation ultrasonique est rapide et génère une émulsion du système biphasique dans tout le volume du réacteur, ce qui affecte le transfert de matière interphase. Celui-ci est accéléré, ce qui permet de hautes conversions de l'acide oléique en mono et diacides carboxyliques (pélargonique et azélaïque) en un temps de réaction de 15 min dans le cas d'un réacteur discontinu (batch) et un temps de résidence de 6 min dans le cas d'un réacteur à alimentation continue, sans avoir recours à un solvant organique. L'élimination du solvant organique conformément à la chimie verte est une percée importante dans de telles réactions biphasiques.

Nous avons pu démontrer que l'oxydation de l'acide oléique par le système NP-WO₃/H₂O₂ peut s'effectuer sous irradiation ultrasonore sans ajout d'un solvant organique. Les produits extraits après oxydation de l'acide oléique par ce système sont un mélange de plusieurs composés : les deux principaux sont les acides (l'acide azélaïque, l'acide nonanoïque), ainsi que des impuretés telles que la formation d'une molécule de poids moléculaire très élevé (C₂₇H₅₂O₅) et d'un acide 9-oxo-nonanoïque.

Au cours de notre étude, le catalyseur utilisé pour la réaction d'oxydation de l'acide oléique subit un frittage dû aux effets des ultrasons qui le brisent, ce qui empêche la réutilisation de ce dernier au-delà de deux cycles.

L'eau oxygénée a été choisie comme oxydant, car elle présente l'avantage d'être efficace, non toxique, disponible et moins onéreuse par rapport aux oxydants conventionnels. Il a ainsi été possible d'obtenir les acides azélaïque et pélargonique avec respectivement des rendements de 86 % et 72 % au bout de 15 min de réaction. En plus la méthode analytique développée lors de ce travail permet l'analyse des acides gras sans passer par la méthode

d'estérification des produits. Cette méthode est relativement moins coûteuse que celle utilisée lors de la phase 1 de ce projet.

Ces résultats obtenus sont concluants. Ainsi, nous avons maintenant ce dernier système oxydant, l'apport d'ultrasons de fréquence 26 kHz permet de produire 86 % d'acide azélaïque tout en diminuant le temps de réaction. Le même système a été appliqué dans un réacteur continu la scission oxydative de l'acide oléique est totale en un temps de résidence inférieure à 7 min.

Bibliographie

- [1] V. Benessere, M. E. Cucciolo, A. De Santis, M. Di Serio, R. Esposito, F. Ruffo, R. Turco, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2015**, *92*, 1701-1707.
- [2] S. Rup, F. Zimmermann, E. Meux, M. Schneider, M. Sindt, N. Oget, *Ultrasonics Sonochemistry* **2009**, *16*, 266-272.
- [3] A. Godard, *Thèse de doctorat : Nouveaux procédés verts d'oxydation de l'acide oléique, Université de Toulouse*, **2012**.
- [4] CRIBIQ, *Étude Chimie verte. Étude produite par le Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec*, **2012**, 485.
- [5] A. Perrault, *Ministère de l'Agriculture et de l'Agroalimentaire Canada* **2017**.
- [6] P. Satgé, A. Gaset, *Valorisation non alimentaire de l'huile de tournesol oléique opportunités ? L'actualité chimique* **2000**, 3-7.
- [7] N. B. B. Cunningham, Walter Wehrmeyer, Catriona Fothergill, *Journal of Industrial Ecology* **2004**, *7*, 179-192.
- [8] J. Parmentier, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides* **1994**, *1*, 111.
- [9] P. Desmarescaux, *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, **1999**, *6*, 382-383.
- [10] M. A. R. M. Meier, J. O.; Schubert, *Chemical Society Reviews* **2007**, *11*, 1788-1802.
- [11] E. G. Shay, *Biomass and Bioenergy* **1993**, *4*, 227-242.
- [12] Rapport-Agrice, *Tensioactifs et Oléagineux - Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen*, **2001**.
- [13] M. P. Bénédicte, *Thèse de doctorat : Nouvelles méthodologies pour le clivage oxydant de doubles liaisons d'acides gras, Laboratoire de Catalyse et Synthèse Organique, Université Claude Bernard - Lyon I*, **2009**.
- [14] A. Karleskind, *Manuel des Corps gras, Edition Technique et Documentation – Lavoisier, Tome 2, Paris*, **1992**.
- [15] Rapport-agrice, *Tensioactifs et Oléagineux. Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen*, **2001**.
- [16] C. Scrimgeour, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 6*, **2005**, pp. 1-45.
- [17] F.D.Gunstone, *Fatty Acid and Lipid Chemistry, Edition Springer*, **2012**, 252.
- [18] S. Rup, *Thèse de doctorat : Oxydation catalytique de l'acide oléique sous ultrasons par le Tetraoxyde de Ruthenium, Université Paul Verlaine -Metz*, **2009**.
- [19] K. Angela, M. Andreas, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2011**, *113*, 83-91.
- [20] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1-15.
- [21] R. Alcantara, Amores, J. Canoira, L., Fidalgo, E.; Franco, M. J.; Navarro, A., *Biomass and Bioenergy* **2000**, *18*, 515-527.
- [22] G. Knothe, R. O. Dunn, M. O. Bagby, in *Fuels and Chemicals from Biomass, Vol. 666*, American Chemical Society, **1997**, pp. 172-208.
- [23] M. I. Al-Widyan, A. O. Al-Shyoukh, *Bioresource Technology* **2002**, *85*, 253-256.
- [24] H. Gerhard, S. Wolfgang, V. Helmut, *Angewandte Chemie International Edition* **1978**, *17*, 569-583.
- [25] Y. C. Sharma, B. Singh, *Fuel* **2008**, *87*, 1740-1742.
- [26] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguinarena, M. Sanchez, M. Montes, L. M. Gandia, *Chem Eng J* **2007**, *134*, 123-130.
- [27] M. Iso, B. Chen, M. Eguchi, T. Kudo, S. Shrestha, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2001**, *16*, 53-58.
- [28] S. M. De Rezende, De Castro Reis, M., Reid, M.G., Lúcio Silva Jr, P., Coutinho, Da Silva San Gil, R.A., and Lachter, E.R., *Applied Catalysis A* **2008**, *349*, 98-203.

- [29] M. P. Dorado, E. Ballesteros, M. Mittelbach, F. J. López, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 1457-1462.
- [30] F. D. Gunstone, *Fatty acid and lipid chemistry, Edition Springer*, **1996**.
- [31] E. M. Mouloungui. *Z. Process for preparation of fatty acids by in situ hydrolysis of the lipids contained in seeds of a plant*, 2,843,970, **2004**, 2.
- [32] N. O. V. Sonntag, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1979**, *56*, 729A-732A.
- [33] B. Horst, B. Matthias, F. Heinz, H. Frank, Z. Hans, F. Jürgen, *Angewandte Chemie International Edition*, **1988**, *27*, 41-62.
- [34] F. Zimmermann, *Thèse de doctorat : Synthèse d'acide azélaïque à partir d'huile végétale pour la précipitation sélective de cations métalliques*, Université de Metz, **2005**.
- [35] D. K. Moser, M. Lee Chung, S. McKinley, B. Riegel, K. An, C. C. Cherrington, W. Blakely, M. Biddle, S. K. Frazier, B. J. Garvin, *Intensive and Critical Care Nursing* **2003**, *19*, 276-288.
- [36] F. Jerome, G. Kharchafi, I. Adam, J. Barrault, *Green Chemistry* **2004**, *6*, 72-74.
- [37] G. Borsotti, G. Guglielmetti, S. Spera, E. Battistel, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 10219-10227.
- [38] I. Kamal, D. Stéphane, F. Emmanuel, G. Christine, L. Alain, G. Philippe, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *120*, 2354-2360.
- [39] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 13-30.
- [40] P. Castillon, *Le Rilsan Grandes Aventures Technologiques Françaises*, Octobre **2006**.
- [41] X. Xuebing, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2000**, *102*, 287-303.
- [42] F. D. Gunstone, *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1999**, *79*, 1535-1549.
- [43] T. H. Newman, Rand, C.L., Burdett, K., Maughon, R.R., Morrison, D., and, E. Wasserman, *W.O. Patent 02/076920 A1* **2002**.
- [44] M. Sibeijn, J. C. Mol, *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, *76*, 345-358.
- [45] S. Warwel, F. Brüse, C. Demes, M. Kunz, M. R. g. Klaas, *Chemosphere* **2001**, *43*, 39-48.
- [46] R. H. A. Bosma, F. van den Aardweg, J. C. Mol, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1981**, 1132-1133.
- [47] J. C. Mol, *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 97-104.
- [48] R. M., K. Gen., B. P., W. S., *Lipid / Fett* **1995**, *97*, 359-367.
- [49] S. Warwel, M. Sojka, M. R. g. Klaas, in *Organic Peroxygen Chemistry* (Ed.: W. A. Herrmann), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1993**, pp. 79-98.
- [50] S. Warwel, *Lipid Technology* **1997**, *9*, 10-14.
- [51] J. March, *Advanced Organic Chemistry, 4th Edition*, Wiley. **1992**, 386.
- [52] B. Horst, B. Matthias, F. Heinz, H. Frank, Z. Hans, F. Jürgen, *Angewandte Chemie International Edition*, **1988**, *27*, 41-62.
- [53] S. E. Jacobson, D. A. Muccigrosso, F. Mares, *The Journal of Organic Chemistry* **1979**, *44*, 921-924.
- [54] K. Angela, M. Andreas, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, *110*, 812-824.
- [55] A. T. W. Herrmann, S.; Ruesch gen. Klaas, M., *Patent N° DE 19724736, 19970612*. **1999**.
- [56] L. W. Gmelin, H., *Hand-book of chemistry, Cavendish Society Edition*, **1866**, 17.
- [57] R. D. Englert, Richards, L.W., *U.S. Patent 2,773,095*, **1956**.
- [58] E. K. Ellingboe, *U.S. Patent 2,203,680*, **1940**.
- [59] D. Price, Griffith, R., *U.S. Patent 2,365,290* **1944**.
- [60] J. D. Fitzpatrick, Myers, L.D., *U.S. Patent 2,389,191*, **1945**
- [61] J. D. Fitzpatrick, Myers, L.D., *U.S. Patent 2,450,858* **1948**.
- [62] R. W. Johnson, *Fatty acids in industry: processes, properties, derivatives, applications, Marcel Dekke*, **1989**, 688.
- [63] C. G. Goebel, Brown, A.C., Oehlschlaeger, H.F., Rolfes, R.P, *U.S. Patent 2,813,113* **1957**.
- [64] L. Rebrovik, *U.S. Patent 5,883,269* **1998**.

- [65] L. Rebrovic, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1992**, 69, 159-165.
- [66] B. D. Schober, *Chemica Oggi* **1995**, 13, 21-24.
- [67] A. Malek, Monasterias, C.J., Brown, G.R., and Gupta, V.P., *U.S. patent 5,380,928* **1995**.
- [68] M. A. A. Rani, Asim, N., Badiei, M., Yarmo, M.A., *European Journal of Scientific Research* **2008**, 24, 428-432.
- [69] B. Zaldman, A. Kisilev, Y. Sasson, N. Garti, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1988**, 65, 611-615.
- [70] H.-P. Klein, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1984**, 61, 306.
- [71] F. Zimmermann, E. Meux, J.-L. Mieloszynski, J.-M. Lecuire, N. Oget, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 3201-3203.
- [72] L. J. J. Janssen, M. H. A. Blijlevens, *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 3959-3964.
- [73] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, 46, 3936-3938.
- [74] *Protocole de Montréal et Regulation-protéger la couche d'ozone et s'attaquer aux changements climatiques (EC) 2037/00*.
- [75] T. A. Foglia, P. A. Barr, A. J. Malloy, M. J. Costanzo, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1977**, 54, A870-A872.
- [76] C. Djerassi, R. R. Engle, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 3838-3840.
- [77] R. Pappo, J. D. S. Allen, R. U. Lemieux, W. S. Johnson, *The Journal of Organic Chemistry* **1956**, 21, 478-479.
- [78] D. C. Whitehead, B. R. Travis, B. Borhan, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 3797-3800.
- [79] I. Garti, E. Avni, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1981**, 58, 840-841.
- [80] J. E. Coleman, C. Ricciuti, D. Swern, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 5342-5345.
- [81] D. S. Noyce, D. B. Denney, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 768-771.
- [82] H. Abboud, *Thèse de doctorat d'université : Coupure oxydante de doubles liaisons par le permanganate en solution aqueuse ou sur support solide. Beauvais : Université de Picardie*. **2011**, 171.
- [83] R. U. Lemieux, E. V. Rudloff, *Canadian Journal of Chemistry* **1955**, 33, 1701-1709.
- [84] G. Imissim, A. Eitan, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1981**, 58, 840-841.
- [85] S. Oljeslageriaktiebolage, *British Patent 652355* **1946**.
- [86] D. J. Loder, Salzberg, P.L., *U.S. Patent 2,292,950*. **1942**.
- [87] G. Cansheng, Quan, J., Haiyang, H., and Qiang, L., *China Patent 200610031481*. **2006**.
- [88] A. Goti, F. Cardona, Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**, pp. 191-212.
- [89] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chemical Communications* **2003**, 1977-1986.
- [90] S. Warwel, M. Sojka, M. R. g. Klaas, *U.S. Patent 5,321,158*. **1994**.
- [91] C. Venturello, Ricci, M., *U.S. Patent 4,532,079*, **1985**.
- [92] C. Venturello, M. Ricci, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, 51, 1599-1602.
- [93] F. Ma, L. D. Clements, M. A. Hanna, *Bioresource Technology* **1999**, 69, 289-293.
- [94] H. Nouredini, M. L. Rempe, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1996**, 73, 939-941.
- [95] S. E. Turnwald, M. A. Lorier, L. J. Wright, M. R. Mucalo, *Journal of Materials Science Letters* **1998**, 17, 1305-1307.
- [96] B. Cornils, Lappe, P, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2000**.
- [97] R. G. Kadesch, *Journal of the American Oil Chemists Society* **1954**, 31, 568-573.
- [98] P. Franke, Guenther, C., Riedl, J., 6, 070, 2003., *U.S. Patent 6,534,070* **2003**.
- [99] J. Sefton, *U.S. Patent 6,262,117* **2001**.
- [100] *US Environmental Protection Agency, Pesticide product information system (PPIS)* **2008**.
- [101] D. R. Carcanague, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **1997**, 7, 2805-2808.
- [102] C. E. Bone, *Federal Register*, **2003**, 68, 7931-7935.

- [103] W. Johnson, Heldreth, Bart, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, C. D. Klaassen, R. Hill, D. Liebler, J. G. Marks, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder, F. A. Andersen, *International Journal of Toxicology* **2011**, 30, 228S-269S.
- [104] M. L. Jones, Tzeng, D.D., *U.S. Patent 6,905,561*. **2005**.
- [105] P. Cintas, J.-L. Luche, in *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, **1998**, pp. 167-234.
- [106] D. Cathignol, in *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 245-255.
- [107] J. P. Lorimer., T. J. Mason, in *Applied Sonochemistry* (Ed.: Wiley-VCH), **2002**.
- [108] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara, M. M. Mdeleeni, M. Wong, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1999**, 357, 335-353.
- [109] L. J. P. Mason T., Chichester, *Sonochemistry, Chichester, UK: Ellis Horwood* **1988**.
- [110] K. S. Suslick, *In Meyers R.A. Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3rd Edition Academic Press* **2001**, 17, 363-376.
- [111] G. N. Pétrier C, Boldo P., *Techniques de l'Ingénieur*, **2008**, Ref. AF 6310.
- [112] A. Henglein, D. Herburger, M. Gutierrez, *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 1126-1130.
- [113] M. Paquin, *Mémoire de maîtrise ès science, conception et calibration d'un sonoréacteur, UQTR*, **2013**.
- [114] T. J. Mason, L. Paniwnyk, J. P. Lorimer, *Ultrasonics Sonochemistry* **1996**, 3, S253-S260.
- [115] M. Ashokkumar, *Ultrasonics Sonochemistry* **2011**, 18, 864-872.
- [116] T. J. Mason, J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry* **2002** 1-72.
- [117] R. Thompson, A. Manning, *Progress in paper recycling* **2005**, 14 26-42.
- [118] <http://crevette-cavitation.e-monsite.com/pages/le-claquement-de-pince/implosion-de-la-bulle.html>.
- [119] R. D. Viveros, A. Liberman, W. C. Trogler, A. C. K. 2015, *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol Microelectron* **2015**, 33, 031803.
- [120] L. M. Carrillo-Lopez, A. D. Alarcon, L. Luna-Rodriguez, R. Reyes-Villagrana., *Journal of Food Quality* **2017**, 12.
- [121] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Bolddo, *Techniques de l'Ingénieur*, **2008**.
- [122] M. Poux, P. Cognet, C. Gourdon, *Génies des procédés durables du concept à la concrétisation industrielle. Dunod, l'usine nouvelle, série chimie*. **2010**, 150.
- [123] J. L. Luche, C. Einhorn, J. Einhorn, J. V. Sinisterra-Gago, *Tetrahedron Letters* **1990**, 31, 4125-4128.
- [124] A. S. Ello, A. Enferadi-kerenkan, A. Trokourey, T.-O. Do, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2017**, 94, 1451-1461.
- [125] E. Kerenkan Amir, S. Ello Aimé, B. Echchahed, T.-O. Do, in *International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 14*, **2016**, p. 899.
- [126] L. D. Metcalfe, A. A. Schmitz, *Analytical Chemistry* **1961**, 33, 363-364.
- [127] L. D. Metcalfe, A. A. Schmitz, J. R. Pelka, *Analytical Chemistry* **1966**, 38, 514-515.
- [128] I. V. Kozhevnikov, G. P. Mulder, M. C. Steverink-de Zoete, M. G. Oostwal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, 134, 223-228.
- [129] A. Godard, P. De Caro, S. Thiebaud-Roux, E. Vedrenne, Z. Mouloungui, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2013**, 90, 133-140.
- [130] V. Guarrasi, M.R. Mangione, V. Sanfratello, V. Martorana, a. D. Bulone, *Journal of Chromatographic Science* **2010**, 48, 663-668.
- [131] B. Bravo, G. Chávez, N. Piña, F. Ysambertt, N. Márquez, A. Cáceres, *Talanta* **2004**, 64, 1329-1334.
- [132] B. Marcato, G. Cecchin, *Journal of Chromatography A* **1996**, 730, 83-90.

- [133] M. Hein, H.-D. Isengard, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* **1997**, *204*, 420-424.
- [134] R. Engelbert, P. Srebri, D. Ömer, M. Jonathon, H. Chen, M. Peter, G. Ozin, *Small* **2012**, *8*, 68-72.
- [135] A. Enferadi-Kerenkan, A. S. Ello, T.-O. Do, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 10639-10647.
- [136] E. Redel, S. Petrov, Ö. Dag, J. Moir, C. Huai, P. Mirtchev, G. A. Ozin, *Small* **2012**, *8*, 68-72.
- [137] D. Hong, L. Xiaolin, P. Qing, W. Xun, C. Jinping, L. Yadong, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 2842-2845.
- [138] S. M. Vidojkovic, M. P. Rakin, *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, *245*, 108-129.
- [139] S. M. Gopalan, *Rapport d'avanace projet INNOV UC* **2017**, *5*.
- [140] E. Antonelli, R. D'Aloisio, M. Gambaro, T. Fiorani, C. Venturello, *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 7190-7206.
- [141] K. Angela, B. Michael, M. Andreas, *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, *112*, 58-63.
- [142] K. Fujitani, T. Mizutani, T. Oida, T. Kawase, *Journal of Oleo Science* **2009**, *58*, 37-42.
- [143] C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *Journal of Molecular Catalysis*, *1985*, *32(1)*, 107-110. **1985**, *32*, 107-110.
- [144] A. Enferadi-Kerenkan, T.-O. Do, S. Kaliaguine, *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 2257-2284.

Travaux futurs

Suite au travail de recherche réalisé dans ce mémoire, qui nous a permis d'acquérir des connaissances dans le domaine de la synthèse de biopolymères et le domaine de l'intensification des procédés, nous avons également tiré une grande expertise pour favoriser les travaux futurs dans ces domaines. C'est ainsi que, pour la suite des travaux, de nombreuses perspectives se dégagent, nous suggérons les essais suivants pour approfondir les recherches des travaux futurs:

- Comme le procédé de scission oxydative de l'acide oléique sous ultrasons a été optimisé dans un réacteur discontinu, il paraît intéressant d'optimiser également le procédé dans un système à alimentation continue pour que sa transposition à l'échelle industrielle soit possible.
- Effectuer la réaction de scission oxydative sous ultrason sur la molécule d'oléonitrile.
- La préparation de ces nanocatalyseurs sous formes de nanoparticules magnétiques serait préférable pour substituer à la méthode de recyclage par filtration ou centrifugation. Il est évident que la séparation par l'application d'un champ magnétique externe nécessite au moins un métal magnétique qui peut être du fer, du cobalt ou du molybdène. Le noyau magnétique est généralement constitué d'oxydes (par exemple d'oxyde de fer) ou d'espèces réduites. L'incorporation d'un autre métal catalytiquement actif est, de nos jours, possible en utilisant des structures de cœur-coquilles.
- Réaliser des études cinétiques de la réaction pour évaluer le catalyseur, qui permettra également de proposer un mécanisme pour la réaction.
- Nous pensons qu'il serait également intéressant d'effectuer un bilan de carbone pour déterminer la formation de produits intermédiaires ou de nouveaux produits.
- Enfin, la combinaison des méthodes analytiques HPLC-MS et RMN sera très intéressante pour l'analyse des produits réactionnels car elle permettra l'identification précise et relativement rapide des produits issus de l'oxydation.

Annexes

Tableau 0-1. Bilan de matière

3.5 mmole Ac Oloéique	=	3.5 mmole Ac. Azélaïque	+	3,5 mmole Ac. pélargonique
t = 0, 3,5 mmole	=	0 mmole		0 mmole
t = 15, 100	=	86 %		72%
Perte		14%		28%

Conditions de la réaction : AO (3,5mmol), H₂O₂ (30%, 12 mmol), catalyseur NP-WO₃ (0,45g), 45-35 °C, 30 min, US : 60% amplitude.

D'après le bilan de matière une perte de rendement est observée soit 14% en acide azélaïque et 28% en acide pélargonique. Ceci s'explique par le fait que des réactions secondaires ont lieu dans le milieu ce qui entraîne une perte en rendement et la production d'intermédiaire réactionnel ainsi, les analyses effectuées mettent en évidence la présence de plusieurs composés : les deux principaux acides (l'acide azélaïque, l'acide nonanoïque), des impuretés telles que : l'acide 9-oxo-nonanoïque et la formation d'une molécule de poids moléculaire très élevé de formule chimique C₂₇H₅₂O₅ qui se forme par réaction avec l'acide pélargonique.

Mécanisme de formation du $C_{27}H_{52}O_5$

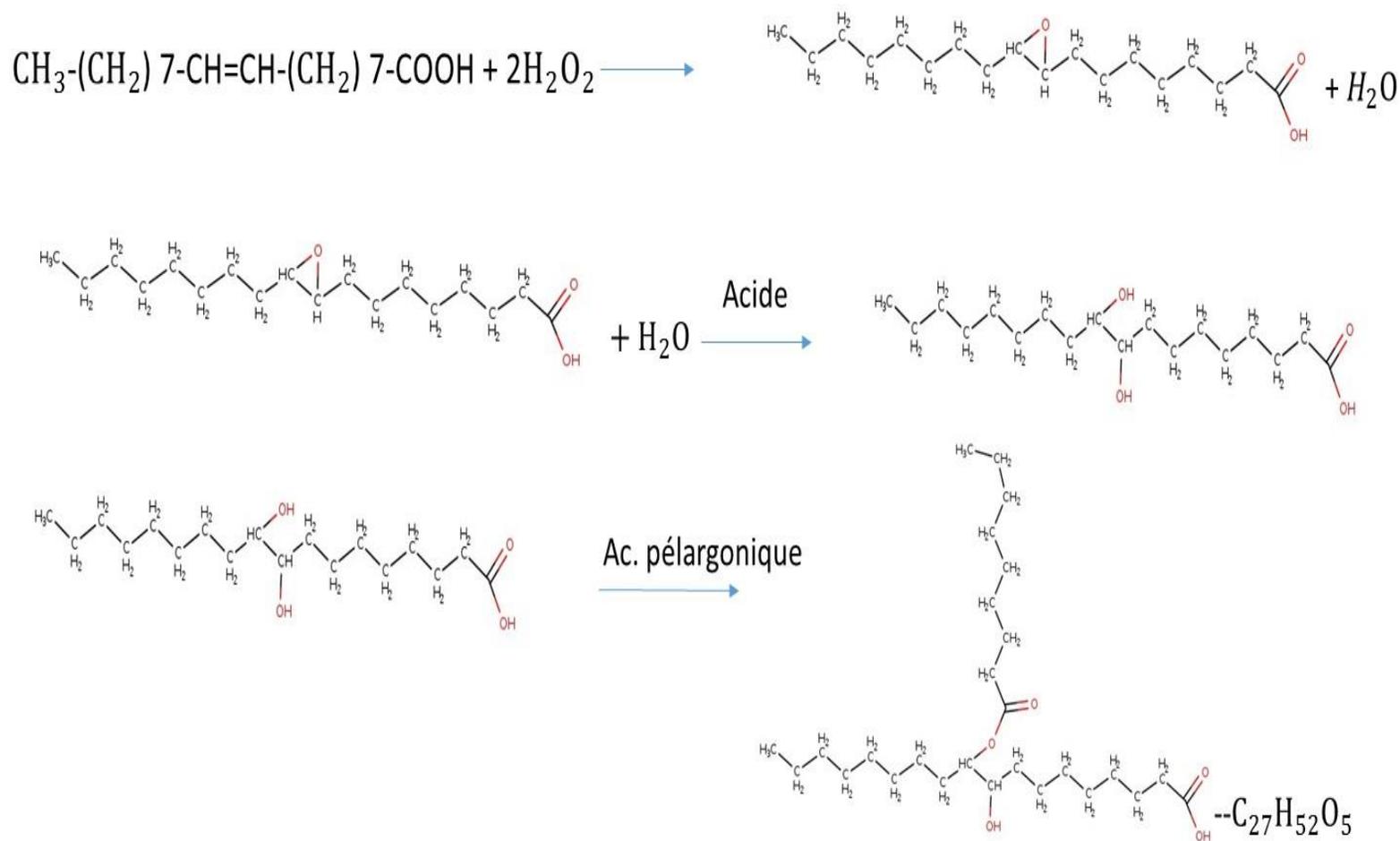


Figure 5-1. Mécanisme de formation du $C_{27}H_{52}O_5$.