



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE – METZ

Discipline : **Chimie**

Sandrine RUP

**OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ACIDE OLEIQUE
SOUS ULTRASONS PAR LE TETRAOXYDE DE RUTHENIUM :
VALORISATION DE L'ACIDE PELARGONIQUE POUR
LA PRECIPITATION SELECTIVE DE CATIONS METALLIQUES**

Co-financement ADEME – Région Lorraine

Soutenance prévue le 3 novembre 2009 devant le jury

Rapporteurs

- Micheline DRAYE, Professeur, Université de Savoie
Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (EA 1651)
- Chantal LARPENT, Professeur, Université de Versailles St Quentin en Yvelines
Institut Lavoisier de Versailles (UMR CNRS 8180)

Examineur

- Edouard PLASARI, Professeur, Institut National Polytechnique de Lorraine – Nancy
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (UPR CNRS 6811)

Co-encadrants

- Eric MEUX, Maître de conférences, Université Paul Verlaine – Metz – IJL (UMR 7198)
Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux
- Nicolas OGET, Maître de conférences, Université Paul Verlaine – Metz – IJB (FR 2843)
Laboratoire de Chimie et de Méthodologies pour l'Environnement (EA 4164)

Directrice de thèse

- Michèle SINDT, Maître de conférences, Université Paul Verlaine – Metz – IJB (FR 2843)
Laboratoire de Chimie et de Méthodologies pour l'Environnement (EA 4164)

Invité

- Hilaire BEWA, Ingénieur ADEME – Angers

Remerciements

J'aimerais consacrer ces premières lignes à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ces travaux de recherche.

Je voudrais tout d'abord remercier Michèle SINDT d'avoir accepté si gentiment d'être ma directrice de thèse. Sa vision extérieure à mes travaux m'a permis de prendre du recul afin de mener à bien mes recherches.

Je tiens également à remercier les membres du jury Mme C. LARPENT et Mme M. DRAÏE d'avoir accepté d'être rapporteurs et Mr E. PLASARI d'avoir bien voulu être examinateur de ces travaux de recherche. Merci à Mr H. BEWA d'avoir supervisé ces travaux de recherche au niveau de l'ADEME.

Ensuite j'aimerais remercier mes encadrants Nicolas OGET et Eric MEUX pour leur engagement et leur patience. A leur côté j'ai pu développer mes qualités de chercheur mais également d'enseignant en tant que monitrice.

Je souhaite remercier l'ADEME et la Région Lorraine pour leur soutien financier durant ces trois années.

Merci également à Michel SCHNEIDER qui m'a guidée dans l'univers des statistiques et avec qui j'ai pu discuter et apprendre beaucoup.

Je souhaite remercier Philippe BURG pour m'avoir accueilli au LCME et Jean-Luc MIELOSZYNSKI pour son accueil dans l'équipe "synthèse organique". Merci à Clotilde BOULANGER pour son accueil au LEM.

Mes remerciements vont également à tous les membres des deux laboratoires d'accueil. Pour le LCME, merci à Christel GILQUIN et Catherine PERRIA de m'avoir aidée pendant presque quatre ans, merci pour les discussions et le soutien quand je doutais. Pour le LEM, je remercie Nathalie LECLERC, Sophie LEGEAI, Sébastien DILIBERTO et Nicolas STEIN pour m'avoir accueillie à temps partiel et fait une petite place dans le laboratoire.

Je remercie également Delphine DYDA qui m'a connue en temps qu'étudiante au laboratoire puis enseignante en travaux pratiques, merci pour ton aide. Merci aux secrétaires qui se sont succédées et à Anne-Marie RASSEMUSSE pour sa gentillesse.

Je tiens à remercier également Pierre MAGRI pour l'analyse thermogravimétrique de mon catalyseur ainsi qu'Andréa Pasc-Banu (Maître de conférences au LERMAB à l'Université Henri Poincaré Nancy) pour les analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS).

J'aimerais également remercier les thésard(e)s des différents laboratoires ainsi que les stagiaires avec une pensée particulière pour Eric. Merci à Julie pour son accueil à mon arrivée au LCME, à Annia et Manuela en co-tutelle avec la Pologne et l'Italie pour les soirées détente, à Sébastien et Rudy pour les discussions et les fous rires. Merci également pour le LEM à François et Stéphanie pour leurs explications, à Pascaline pour ses réponses, à Virginie pour son aide, à Sakina pour les discussions et les potins et à Vincent pour m'avoir formée à la précipitation sélective.

Enfin je souhaiterais remercier mes parents et mon frère qui ont accepté mon choix professionnel, m'ont soutenue durant les périodes de doute et de découragement et m'ont encouragée pendant ces trois ans. Je tiens à remercier également toute ma famille (avec une pensée pour mon grand-père) et mes amis proches qui m'ont écoutée et conseillée.

Un grand merci à tout le monde ainsi qu'à toutes les personnes que j'aurais pu oublier.

GLOSSAIRE

ADEME	: Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AGRICE	: AGRiculture pour la Chimie et l'Energie
AOX	: Composés organiques halogénés
ATG	: Analyse ThermoGravimétrique
CET	: Centre d'Enfouissement Technique
CETIOM	: CEntre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains
CG/SM	: Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
Conv.	: Conversion
CPER	: Contrat de Projets Etat – Région
CREED	: Centre de Recherches pour l'Environnement, l'Énergie et le Déchet
DCO	: Demande Chimique en Oxygène
DLS	: Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering)
EDTA	: Acide Ethylène Diamine Tétracétique
EEHV	: Esters éthyliques d'huile végétale
EMHV	: Esters méthyliques d'huile végétale
eq.	: Equivalent
HRMS	: Spectrométrie de masse à haute résolution
HT	: Indice d'hydrocarbure
IFP	: Institut Français de Pétrole
INRA	: Institut National de Recherche Agronomique
IR	: Infrarouge
IRTF	: InfraRouge à Transformée de Fourier
LCME	: Laboratoire de Chimie et de Méthodologies pour l'Environnement - Metz

LEM	: Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux - Metz
LERMAB	: Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois - Nancy
LSGC	: Laboratoire des Sciences du Génie Chimique - Nancy
mCPBA	: Acide métachloroperbenzoïque
MES	: Matière En Suspension
NTA	: NitriloTriAcétate
ONIDOL	: Organisation Nationale Interprofessionnelle des Graines et Fruits Oléagineux
ppm	: Partie par million
PRST	: Programme de Recherche Scientifique et Technique
R&D	: Recherche et Développement
Rdt	: Rendement
REACH	: EnRegistrement, Evaluation et Autorisation des substances Chimiques
RMN	: Résonnance Magnétique Nucléaire
RuHAP	: Ruthénium supporté sur hydroxyapatite
SAA	: Spectrométrie d'Absorption Atomique
SIPS	: Sample Introduction Pump System
TBAB	: Bromure de tetrabutylammonium
TBHS	: Hydrogénosulfate de tétrabutylammonium
Tps	: Temps
TTAB	: Bromure de tetradécyltriméthylammonium
US	: Ultrasons
$\mu\text{S.cm}^{-1}$	: Microsiemens par centimètre

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	12
------------------------------------	-----------

CHAPITRE I – BIBLIOGRAPHIE

COUPURE OXYDANTE D'HUILES VEGETALES ET D'OLEFINES EN VUE DE LA SYNTHÈSE D'ACIDES CARBOXYLIQUES.....	16
--	-----------

Introduction	17
---------------------------	-----------

I – Les huiles végétales	18
---------------------------------------	-----------

A – Généralités	18
-----------------------	----

B – Applications industrielles non alimentaires des huiles végétales	20
--	----

1 – Transestérification des huiles végétales	20
--	----

2 – Différents domaines d'applications.....	22
---	----

C – Production d'huiles végétales et d'acides gras	26
--	----

1 – Obtention des huiles végétales	26
--	----

2 – Hydrolyse des triglycérides en acides gras	27
--	----

D – Les acides gras et l'acide oléique	29
--	----

II – Coupure oxydante des acides gras mono-insaturés et en particulier de l'acide oléique	31
--	-----------

A – Réactifs anciennement utilisés pour le clivage de l'acide oléique	33
---	----

B – L'ozonolyse	34
-----------------------	----

C – Oxydation <i>via</i> la métathèse des acides gras.....	35
--	----

D – Quelques oxydants métalliques	37
---	----

1 – Oxydation par le permanganate de potassium.....	37
2 – Réactions catalytiques nécessitant un co-oxydant	39
2.1 – L'eau oxygénée (H ₂ O ₂).....	39
2.2 – L'hypochlorite de sodium (NaOCl).....	42
2.3 – Les peracides (R-CO ₃ H).....	43
2.4 – Le periodate de sodium (NaIO ₄)	45
III – Oxydation par le tétraoxyde de ruthénium.....	48
A – Généralités	48
B – Clivage oxydant par le système RuCl ₃ / NaIO ₄	51
C – Aspect mécanistique	54
Conclusion	57

CHAPITRE II

PRODUCTION DES ACIDES AZELAIQUE ET PELARGONIQUE PAR CLIVAGE OXYDANT DE L'ACIDE OLEIQUE.....

Introduction

I – Oxydation de l'acide oléique par RuCl₃ / NaIO₄ sous ultrasons

A – Quelques aspects expérimentaux.....	59
1 – Détermination de la quantité d'eau dans RuCl ₃ .xH ₂ O.....	60
2 – L'irradiation ultrasonore	61
2.1 – Principe des ultrasons.....	62
2.2 – Influence des ultrasons sur l'oxydation d'oléfines.....	64
3 – Utilisation d'émulsifiants ou de catalyseurs par transfert de phase.....	65
4 – Association émulsifiant - ultrasons	67
B – Optimisation de la coupure oxydante de l'acide oléique par un plan d'expérience	70

1 – Mise en place du plan de mélanges centré augmenté.....	71
2 – Résultats du plan de mélange	72
3 – Détermination du modèle mathématique	74
4 – Validation du modèle mathématique.....	76
5 – Modélisation et exploitation des résultats	78
II – Application du système oxydant à d'autres oléfines	83
A – Extension à d'autres acides gras, alcènes et fonctions organiques	83
B – Influence de la quantité de ruthénium sur l'oxydation.....	88
1 – Oxydation du 1-décène et de l'acide 10-undécénoïque	88
2 – Oxydation de l'acide oléique	91
C – Oxydation de l'acide oléique par d'autres oxydants	94
III – Pourquoi les rendements des acides azélaïque et pélargonique sont-ils différents ?	95
IV – L'acide 9,10-dioxostéarique	99
A – Bibliographie	99
B – Etude de la formation de la dicétone	101
C – Mécanisme de formation d'une dicétone à partir d'une oléfine	106
Conclusion	108

CHAPITRE III

APPLICATION DE L'ACIDE PELARGONIQUE POUR LA PRECIPITATION SELECTIVE DE CATIONS METALLIQUES ...

Introduction

I – Précipitation de cations métalliques

A – Etat de l'art	112
1 – Réactifs utilisés industriellement	113
1.1 - Les hydroxydes	113
1.2 - Les carbonates.....	115
1.3 - Les sulfures	116
2 – Réactifs étudiés au stade R&D.....	117
B – Les carboxylates comme réactifs précipitants	119
1 – Utilisation des carboxylates dans l'industrie	119
2 – Précipitation de cations métalliques par les carboxylates	121
II – Précipitation sélective par le pélargonate de sodium.....	122
A – Solubilités des carboxylates divalents	122
B – Solubilités des pélargonates métalliques	127
C – Précipitation sélective par le pélargonate de sodium.....	130
1 – Mode opératoire	130
2 – Résultats des expériences	132
Conclusion	135
 CONCLUSION GENERALE	 140
 PARTIE EXPERIMENTALE	 144
I – Réactifs utilisés.....	145
II – Appareillage.....	146
III – Protocole d'oxydation de l'acide oléique	148

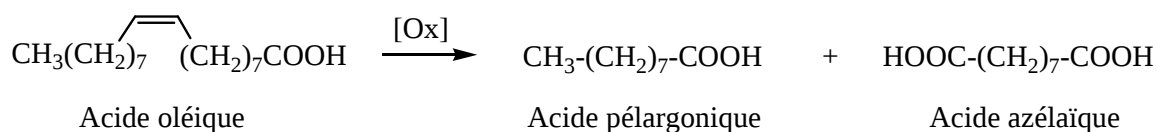
IV – Synthèse du 9,10-époxyatéarate de méthyle	150
V – Synthèse du 9,10-dihydroxyatéarate de méthyle	150
VI – Caractérisation des produits synthétisés	151
 ANNEXES	 158
ANNEXE I	
Principaux acides gras présents dans la nature	159
ANNEXE II	
Principe de la Diffusion Dynamique de la Lumière (Dynamic Light Scattering)	161
ANNEXE III	
Oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle par RuCl₃ / NaIO₄	162
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 166
 INDEX DES SCHEMAS	 182
INDEX DES FIGURES	184
INDEX DES TABLEAUX	187

INTRODUCTION GENERALE

L'impact environnemental de l'activité humaine suscite des inquiétudes grandissantes : le constat est pessimiste entre les problèmes climatiques, les pollutions, les ressources surexploitées et les consommations individuelles qui ne cessent d'augmenter. Ces évolutions obligent à envisager des solutions concrètes et compatibles avec un développement durable [Bozell et coll., 2006].

En 1991, le concept de chimie verte [Anastas et coll., 1998] a vu le jour afin de *"soutenir la conception des produits et des procédés réduisant ou éliminant l'usage et la formation de substances dangereuses"*. Ces règles d'éco-conception paraissent parfois contraignantes mais elles peuvent devenir profitables, notamment pour les chimistes et les industriels. Les principes de chimie verte tendent vers des procédés de synthèse plus respectueux de l'environnement et l'utilisation de matières premières renouvelables [Baumann et coll., 1988]. Les industriels (et financiers) se sont donc logiquement tournés vers la substitution des ressources fossiles par les matières premières renouvelables, notamment les huiles végétales pour la filière biocarburant. Pour autant, nous devons veiller à ce que la consommation d'huiles végétales pour ces nouvelles applications ne perturbe pas l'équilibre des filières déjà existantes, en particulier celles liées à la consommation humaine.

Les huiles végétales, suivant leur composition en acides gras, possèdent des applications non-alimentaires. Par exemple, les acides azélaïque et pélargonique peuvent être produits industriellement par ozonolyse de l'acide oléique [Goebel et coll., 1957], acide gras majoritaire des huiles d'olive, de colza et de tournesol. L'acide azélaïque possède des propriétés pharmacologiques et est utilisé en cosmétique et dermatologie. L'acide pélargonique est quant à lui considéré comme un sous produit de cette réaction et entre dans la formulation de lubrifiants.



Par ailleurs, le monde industriel génère une quantité importante de déchets dans lesquels se concentrent des métaux qui, bien souvent, sont précipités sous forme de boues d'hydroxydes métalliques par ajout de lait de chaux. Ainsi, chaque année en France, 200 000 tonnes de ces boues sont produites par l'industrie du traitement de surface [ADEME, 2009], solidifiées puis stabilisées avant d'être dirigées vers des Centres de Stockage pour Déchets Ultimes de classe I. Ce procédé ne permet aucune valorisation matière des métaux, ce qui constitue un non-sens tant d'un point de vue économique qu'environnemental. En effet, les gisements de certains minerais, matières premières de la métallurgie, arrivent à épuisement. En 2006, les réserves mondiales, au rythme de la production actuelle, sont estimées à 40 ans pour le nickel et à moins de 30 ans pour le cuivre. De plus, les réserves concernant le zinc, le plomb, l'étain, l'argent et l'or ont été estimées à moins de 20 ans [US Geological Survey, 2009]. La demande des industriels ne faiblissant pas, les prix de certains métaux augmentent fortement alors que dans le même temps, les réglementations en matière de gestion des déchets sont de plus en plus drastiques. Ces considérations incitent donc les entreprises à valoriser les métaux contenus dans les effluents industriels qu'elles produisent. Aujourd'hui 20 % de la consommation annuelle de cuivre et 50 % du plomb proviennent du recyclage.

Le Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM) a récemment montré que les carboxylates de sodium peuvent constituer des réactifs de précipitation sélective de cations métalliques contenus dans des effluents liquides industriels [Pénéliou, 2003]. De son côté, l'équipe synthèse organique du Laboratoire de Chimie et de Methodologies pour l'Environnement (LCME) s'est intéressée aux huiles végétales en développant des additifs anti-usure et extrême-pression pour lubrifiant à base d'huile de colza [Jullien, 1998 ; Desforges, 2000 ; Bertrand, 2001].

Dans le cadre du Contrat de Projet Etat – Région (CPER), le LCME et le LEM sont ainsi venus à développer un projet commun visant l'oxydation de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique et leurs applications pour la précipitation des cations métalliques contenus dans les déchets liquides industriels. Cette étude, réalisée avec le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et de la Région Lorraine (quatrième région productrice d'huile de colza), s'inscrit dans le Programme de Recherche Scientifique et Technique (PRST) "*Ingénierie intégrée de conception de produits, de matériaux et de procédés industriels : action Procédés propres et Effluents Industriels*".

Ce projet souhaite à la fois une valorisation non alimentaire d'agro-ressources renouvelables ainsi que la valorisation matière des métaux lourds.

Les travaux de recherche développés dans ce manuscrit portent sur le clivage de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique par le système catalytique oxydant RuCl_3 / NaIO_4 . Ce système initialement étudié par K.B. Sharpless pour l'oxydation d'oléfines suppose un mélange de solvant $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{CCl}_4$ [Sharpless et coll., 1981]. La substitution ou l'élimination de tétrachlorure de carbone, toxique pour l'homme et l'environnement, a fait l'objet de différents travaux sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre bibliographique. Pour notre part, nous nous sommes attachés à effectuer l'oxydation de l'acide oléique en limitant l'utilisation de solvants organiques et en particulier, ceux chlorés. Afin d'optimiser cette réaction, l'influence d'émulsifiants et d'une irradiation ultrasonore seront étudiées dans le second chapitre. Bien que les acides azélaïque et pélargonique possèdent tous deux un potentiel pour la précipitation sélective de cations métalliques, nous nous intéresserons à la valorisation du pélargonate de sodium, l'étude sur l'azélate ayant déjà été effectuée par F. Zimmermann [Zimmermann et coll., 2005]. Le troisième chapitre concernera la précipitation sélective, à l'aide du pélargonate de sodium, de cations métalliques contenus dans des effluents liquides industriels ou dans les lixiviats de traitements hydrométallurgiques.

CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE

COUPURE OXYDANTE
D'HUILES VEGETALES ET D'OLEFINES
EN VUE DE LA SYNTHESE
D'ACIDES CARBOXYLIQUES

Introduction

L'oléochimie est présente dans différents domaines de l'industrie : alimentaire, cosmétique, chimique, pharmaceutique. L'utilisation des produits de l'oléochimie se développe compte tenu des tendances liées au développement durable et des législations environnementales. Issus de matières premières renouvelables et biodégradables, ces produits s'inscrivent dans un développement durable et leur utilisation pourrait permettre une progression de la chimie verte et de la chimie "durable". Adopté fin Décembre 2006 par le Parlement européen et le Conseil de l'Union européenne, le règlement REACH (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des substances CHimiques) est entré en vigueur le 1^{er} Juin 2007 [Rectificatif règlement CE N°1907/2006, 2006]. Ce règlement s'applique dans tous les états membres afin de garantir une efficacité optimale d'application et de prévenir ainsi les risques de distorsion de la concurrence entre les différentes entreprises. Les trois enjeux principaux de REACH sont :

- * La consolidation des connaissances sur les risques environnementaux et sanitaires des substances chimiques.
- * Le renforcement du rôle des industriels en tant qu'acteurs et responsables des mesures de gestion des risques.
- * La promotion d'une politique d'innovation et de substitution des substances les plus dangereuses.

Les huiles végétales peuvent permettre la synthèse de produits compétitifs comparés aux composés organiques généralement utilisés dans l'industrie chimique. Les huiles végétales sont composées en majorité de triglycérides qui, une fois hydrolysés conduisent à des acides gras insaturés, principalement les acides oléique, linoléique et α -linolénique (appelés aussi Oméga 9, Oméga 6 et Oméga 3). Suivant la composition en acides gras, l'huile végétale possède différentes applications alimentaires ou non-alimentaires. La coupure oxydante des acides gras insaturés permet d'obtenir des acides carboxyliques. Ce chapitre présentera différents systèmes oxydants permettant le clivage des acides gras et de l'acide oléique en particulier. Une partie de ce chapitre sera consacrée plus spécifiquement à la coupure oxydante de l'acide oléique par le système $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$.

I – Les huiles végétales

A – Généralités

Les huiles végétales sont généralement utilisées dans l'industrie agroalimentaire entre autre comme huiles d'assaisonnement. Mais ces huiles peuvent être valorisées pour des utilisations autres qu'alimentaires. Malgré la hausse des cours des huiles végétales ces dernières années, elles deviendront compétitives sur le long terme par rapport au prix du pétrole en tant que matière première. Les cours des huiles de colza et de tournesol d'avril 2009 étaient respectivement de 615 et 603 €/tonne, tandis que le prix du baril de pétrole était de 36,03 € (soit 283 €/tonne). Le pétrole semble donc plus attractif mais, lors de la crise de Juillet 2008, le prix du baril avait atteint 101,59 € (soit 799 €/tonne). Le pétrole étant une ressource fossile, sa disparition est donc programmée : son prix ne fera alors que croître jusqu'à épuisement. Bien que le pétrole soit l'une des principales matières premières pour la chimie organique, la pétrochimie ne représente que 4 % de la consommation mondiale de pétrole et environ 10 % en France [Lettre ADEME n°112, 2006]. L'utilisation de ressources renouvelables pourrait permettre à l'industrie chimique de mieux se préparer à cette échéance en développant des voies de substitution. En effet, certaines plantes produisent des acides gras compétitifs comparés aux produits d'origine pétrolière. Les huiles végétales les plus sollicitées actuellement sont les huiles de palmiste (provenant du noyau des fruits du palmier à huile) et de coprah riches en acide laurique, utilisées particulièrement dans les lessives. Viennent ensuite les huiles de colza, de tournesol et de lin.

La production en Europe d'huiles végétales brutes est passée de 3,7 millions de tonnes en 1981 à 10,7 millions de tonnes en 2005, le colza représentant à lui seul environ 54 % de cette production. En 2004, l'Union européenne a consommé environ 4,5 millions de tonnes d'huile de colza ce qui représente 31 % des huiles végétales. Les derniers résultats publiés concernant la consommation d'huiles végétales par l'industrie chimique européenne, sont représentés sur la Figure 1 [Ballerini, 2006].

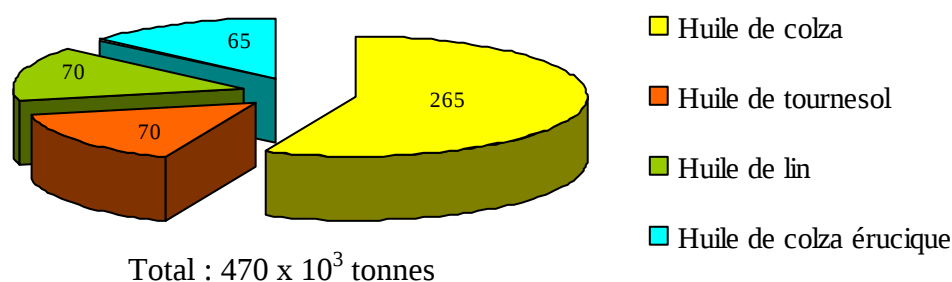


Figure 1 : Consommation d'huiles végétales par l'industrie chimique européenne en 1998 (hors biodiesel) [Ballerini, 2006]

La production française d'huiles végétales a, quant à elle, dépassé les 1,3 millions de tonnes en 2005. Les huiles de colza et de tournesol représentent respectivement 64 % et 28 %, soit à elles deux plus de 90 % de la production française d'huiles végétales [Brochure Proléa, 2007-2008]. Un tiers de la production française de colza est destiné à des usages non alimentaires.

La France a créé en 1983 un établissement financier, **Sofiprotéol**, dans le but de développer de nouveaux débouchés, de promouvoir la mise sur le marché et la transformation des productions oléagineuses. Cet organisme a permis d'établir un pôle industriel permettant d'apporter des innovations dans la Recherche & Développement, notamment dans le domaine des biocarburants avec la société Diester Industries (premier producteur européen de biocarburant et leader dans les huiles végétales industrielles), de la lipochimie avec la création de la société Novance, ainsi que dans le domaine des biotechnologies.

Afin d'améliorer les variétés d'huile de colza et de tournesol, des programmes de recherche sont actuellement menés en collaboration avec le **CETIOM** (CEntre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains), l'**INRA** (Institut National de Recherche Agronomique) et l'**ONIDOL** (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Graines et Fruits Oléagineux). Ces organisations participent également au développement de nouveaux débouchés non alimentaires pour les huiles végétales (colza, tournesol) [Communiqué de presse "tournesol", 2001].

Le groupement **AGRICE** (AGRIculture pour la Chimie et l'Energie, fondée par les ministères chargés de l'Agriculture, de l'Environnement, de l'Industrie, de la Recherche en collaboration avec l'ADEME) soutient également des programmes de recherche visant une valorisation non alimentaire des produits et coproduits agricoles dans les domaines de l'énergie, de la chimie et des matériaux [Rapport d'activité AGRICE, 2007].

B – Applications industrielles non alimentaires des huiles végétales

Les huiles végétales possèdent en tant que telles des propriétés intéressantes pour des applications industrielles comme biocombustible, biocarburant et biolubrifiant [Décret n°2007-446, 2007]. Elles peuvent également subir une transformation afin d'être valorisées dans différents domaines industriels ; la plus connue étant la transestérification.

1 – Transestérification des huiles végétales

La transestérification des huiles végétales permet de séparer le glycérol des esters d'acides gras par réaction des triglycérides avec un alcool (alcoololyse). Le Schéma 1 présente l'alcoololyse de triglycérides en diglycérides, monoglycérides et glycérol (2) et la réaction générale de formation des esters d'acides gras (1). La réaction est généralement effectuée en présence de catalyseurs acides (sulfurique, chlorhydrique), basiques (méthanolate de sodium, de potassium) ou d'enzymes. Les catalyseurs alcalins sont habituellement privilégiés car ils accélèrent la vitesse de réaction [Milford, 2003].

L'application industrielle de cette réaction est la synthèse d'esters méthyliques d'huile végétale (EMHV) par méthanolyse des triglycérides. La substitution du méthanol par l'éthanol (éthanolyse) permet la formation d'esters éthyliques d'huile végétale (EEHV). EMHV et EEHV sont utilisés notamment comme biocarburants, lubrifiants, biosolvants.

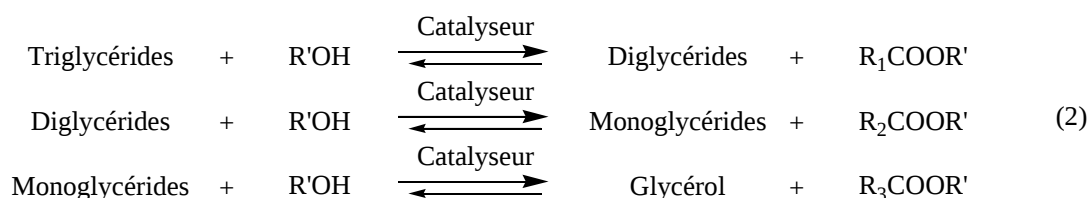
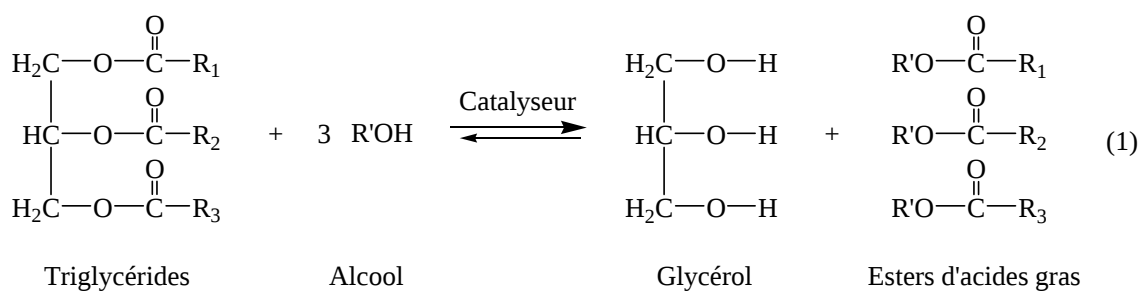


Schéma 1 : Transestérification des triglycérides avec un alcool

Jusqu'en 1980, les procédés de production d'esters à usage chimique étaient effectués par les principaux industriels du secteur lipochimie tels que Cognis grâce à la transestérification d'huiles végétales en catalyse homogène. En France, depuis 1993, la méthanolyse des huiles végétales est réalisée industriellement par le procédé Esterfip[®] développé par l'IFP (Institut Français de Pétrole). La réaction a lieu, avec un rapport pondéral Méthanol / Huile compris entre 15 % et 30 %, à l'aide d'un catalyseur homogène tel que l'hydroxyde de sodium ou le méthanolate de sodium pendant 1 heure à 2,5 bars entre 60 et 80 °C [Ballerini, 2006].

D'autres méthodes de transestérification des huiles végétales ont également été développées au stade de Recherche & Développement [Meher et coll., 2006], notamment :

- * à haute température [Fukuda et coll., 2001]
- * à haute pression [Ergün et coll., 2002]
- * dans le méthanol supercritique [Saka et coll., 2001]

La transestérification peut être catalysée par des enzymes [Ranganathan et coll., 2008]. En effet, des études ont montré que la méthanolyse d'huile végétale avait lieu en présence de lipases (*Candida antarctica*) [Bako et coll., 2002], celles-ci pouvant être également supportées afin de permettre leur recyclage [Shimada et coll., 2002].

La méthanolyse basique de l'huile de colza peut aussi être assistée par micro-ondes [Azcan et coll., 2008] ou sous irradiation ultrasonore [Stavarache et coll., 2007].

La transestérification d'huiles végétales a également été étudiée avec des catalyseurs hétérogènes [Sharma Y.C. et coll., 2008], tels que des résines échangeuses d'ions acides [López et coll., 2007], des oxydes métalliques sulfatés [Jitputti et coll., 2006], des hétéropolyacides [Narasimharao et coll., 2007]. Les catalyseurs acides possèdent une faible activité catalytique et nécessitent des temps de réaction longs, contrairement aux catalyseurs basiques qui développent une grande activité catalytique. Il existe différents types de catalyseurs basiques hétérogènes, tels que des résines échangeuses d'anions [Shibasaki-Kitakawa et coll., 2007], des oxydes [Martyanov et coll., 2008], des oxydes métalliques [Xie et coll., 2006], des zéolithes [Suppes et coll., 2004], des hydrotalcites [Cantrell et coll., 2005].

Depuis 2006, à Sète, la société Diester Industrie développe le procédé Esterfip-H[®] utilisant un catalyseur hétérogène (un aluminat de zinc de type spinelle ZnAl_2O_3) développé par l'IFP [Stern et coll., 1996] et proposé par la société Axens. Cette nouvelle technique permet d'obtenir des rendements quantitatifs en esters, une pureté élevée pour le glycérol avec un faible coût de revient du catalyseur. De plus, ce procédé ne nécessite pas d'autres produits chimiques et ne conduit pas à la formation de déchets. En contrepartie, les conditions expérimentales sont plus drastiques (180-220 °C et 40-60 bars) et le rapport pondéral Méthanol / Huile est compris entre 75 % et 110 % [Ballerini, 2006].

2 – Différents domaines d'applications

Suivant le secteur industriel concerné les huiles végétales subissent différentes réactions chimiques, la transestérification restant la plus employée.

*** Biocarburants :**

Le terme biocarburant désigne un carburant produit à partir de composés organiques issus de la biomasse. L'huile de colza, tout comme l'huile de tournesol, peut être transformée en Diester[®] (esters méthyliques d'huile végétale) [Sharma Y.C. et coll., 2008].

Aujourd'hui, plus de la moitié de la production française d'huile de colza est destinée à cet usage. D'après le CETIOM, 260 000 ha de colza produisent environ 300 000 tonnes de biocarburant. La majeure partie de ce biocarburant est incorporée au gazole en vente à la pompe (à hauteur de 5 %) et dans le gazole destiné aux transports en commun (avec un taux de 30 %) [Raimbault, 2002]. La composition en acides gras de l'huile de colza joue un rôle important sur la qualité finale du biodiesel [Ramos, 2009].

Selon l'ADEME, l'écobilan du Diester[®] d'un point de vue environnemental est positif. En effet, celui-ci restituerait deux fois plus d'énergie qu'il n'en faut pour l'obtenir. Il permet également une réduction des émissions atmosphériques (fumées, particules, monoxyde de carbone, composés aromatiques, hydrocarbures imbrûlés) et de ce fait, une réduction de la contribution à l'effet de serre. L'utilisation d'une tonne de Diester[®] réduirait de 2,2 tonnes l'émission de gaz carbonique [Publication ADEME, 2001]. De plus, il ne contient pas de soufre et sa biodégradabilité est quasiment complète.

En 2010, la France a pour objectif l'incorporation de 7 % de Diester[®] au gazole. De ce fait, les estimations prévoient l'utilisation de 2,5 Mha pour les cultures de colza et de tournesol alimentaires et non-alimentaires. Les ingénieurs du CETIOM estiment le potentiel maximum oléagineux en France à 3-3,5 Mha. L'objectif de 2010 peut donc être théoriquement atteint sans induire de problème agronomique [Vermeersch, 2006]. En effet, la conversion des terres cultivables dédiées à l'alimentaire en surfaces de productions industrielles de biocarburants pourrait entraîner une pénurie d'approvisionnement [Bernier, 2009].

Le Diester[®] possède quand même des inconvénients : il présente un coût de production élevé avec un prix de revient trois fois supérieur à celui du gazole car les rendements de production du colza sont faibles (1,57 tonnes/ha) [Maurer, 2002]. Afin de respecter l'environnement, les cultures oléagineuses doivent être entretenues sans apport d'engrais chimiques qui entraînent une pollution des sols et des nappes phréatiques, ainsi que l'émission d'oxyde d'azote dans le cas d'engrais azotés [Crutzen et coll., 2008]. De plus, certains auteurs montrent que le bilan carbone pour les huiles végétales est négatif si l'on prend en compte le carburant utilisé pour l'épandage d'engrais, le transport jusqu'à la raffinerie et l'énergie utilisée pour l'estérification [Howarth et coll., 2009]. Rouler uniquement au Diester[®] est une utopie car il faudrait cultiver un hectare d'oléagineux par an pour produire le Diester[®] nécessaire à deux voitures.

Face à ce constat, des biocarburants de deuxième génération sont actuellement à l'étude. L'une des voies intéressantes est la valorisation de sous produits de la sylviculture et de l'agriculture, voire de plantes entières [Rapport BEE "biocarburant", 2005]. D'autres recherches concernent l'hydrolyse enzymatique et la thermolyse haute température ou supercritique de la biomasse. Cette réaction produit un gaz riche en carbone et en hydrogène transformé en carburant liquide par la réaction de Fischer-Tropsch. Des biocarburants de troisième génération produits à partir de microalgues sont également en cours de développement.

✱ Biolubrifiants et fluides hydrauliques :

Les biolubrifiants sont composés d'esters, issus d'huiles végétales, dont les propriétés physico-chimiques (viscosité, stabilité à l'oxydation et aux contraintes thermiques, solubilité, point d'inflammabilité) varient en fonction du type d'huile et de sa transformation. Les huiles végétales les plus recherchées pour cet usage sont les huiles riches en acide oléique présentant une grande stabilité [Erhan et coll., 2006]. En 2005, la consommation française de biolubrifiants d'origine végétale représentait moins de 1 000 tonnes, soit 0,1 % de la consommation totale de lubrifiants (770 000 tonnes). Une faible partie des biolubrifiants est synthétisée par époxydation des huiles végétales [Lathi et coll., 2007 ; Sharma B.K. et coll., 2008].

✱ Biosolvants :

Les esters méthyliques et autres dérivés d'huiles végétales ont un pouvoir solvant comparable à celui des produits issus du pétrole. Ils possèdent l'avantage de contenir moins de composés organiques volatils et sont donc répertoriés comme inoffensifs pour les utilisateurs [Bewa et coll., 2005]. Lors du naufrage de l'Erika, les esters méthyliques d'huile végétale ont été utilisés, tout d'abord pour nettoyer les plages, puis pour fluidifier le pétrole prisonnier de l'épave avant son pompage. Grâce à leur composition, ils permettent de minimiser l'impact physique et chimique du solvant sur l'écosystème [Von Wedel, 2000].

✱ Polymères, peintures, encres :

Des polymères issus d'huiles végétales ont été synthétisés par polymérisation radicalaire [Mohanty et coll., 2005]. Dans le domaine de la peinture, une résine alkyde (ou oléoglycérophthalique) a été synthétisée par greffage de chaînes grasses, d'origine végétale, sur une structure polyester composée de polyols et de polyacides ; seule la partie phthalique est d'origine pétrochimique (Schéma 2). Comme cette résine contient 60 % d'huile, elle peut être considérée comme un produit issu de l'oléochimie. De plus, des études portent sur la substitution de l'anhydride phthalique par des diacides d'origine végétale [Lemor, 2006]. Des encres offset dites 100 % végétales ont été commercialisées il y a 5 ans en Europe grâce à la substitution des huiles minérales par des esters méthyliques d'huile végétale [Blayo et coll., 2001]. Malheureusement, ces encres n'ont pas connu l'essor attendu, en partie à cause d'un prix de revient supérieur, mais surtout à cause d'un fort niveau odorant excluant leur utilisation pour l'emballage alimentaire. Malgré cela, l'intérêt pour des encres végétales reste important pour leurs principaux atouts : hygiène, sécurité et éco-compatibilité.

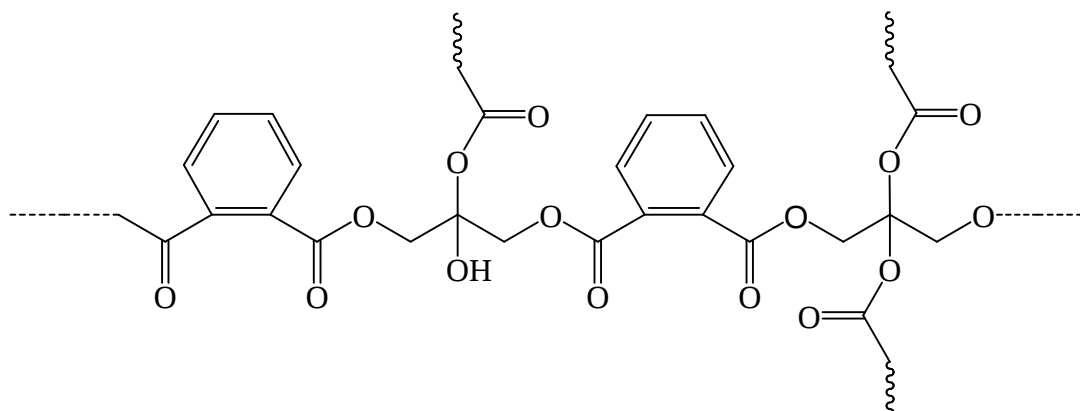


Schéma 2 : Résine oléoglycérophthalique

✱ Tensioactifs :

Les dérivés des huiles végétales entrent dans la composition de savons, de produits cosmétiques, de parfums... Le Tableau 1 regroupe les différents agro-tensioactifs synthétisés à partir d'acides gras (ou de chlorures d'acides gras) et d'autres réactifs ainsi que leurs applications [Rapport ADEME, 2001]. La synthèse de surfactants d'origine végétale a été étudiée également par catalyse enzymatique [Charlemagne, 1994].

Tableau 1 : Les biotensioactifs et leurs applications industrielles

Biotensioactif	Réactif	Application
Esters de sorbitane	Sorbitol	Formation d'émulsion stable
Esters de glycérol ou polyglycérol	Glycérol ou polyglycérol	Formulation de crèmes en cosmétique et en pharmacie
Condensats d'acides gras peptides ou acides aminés	Peptide ou acide aminé	Base de shampooings, formulation de produits de lavage corporel et de crèmes
Alkylisethionates	Isethionate de sodium (2-hydroxyéthane sulfonate de sodium)	Application dans les crèmes ou liquides opacifiés (shampooings, bains mousses) et les pains de toilettes
Imidazoline	Ethylènediamine	Formulation de shampooings

Les acides gras peuvent être utilisés comme intermédiaires pour la production de composés oléochimiques possédant leurs propres propriétés. La production d'huiles végétales (colza ou tournesol) riche en acide oléique est actuellement en plein essor pour des applications alimentaires et non-alimentaires.

C – Production d'huiles végétales et d'acides gras

1 – Obtention des huiles végétales

Les huiles végétales sont produites par trituration des graines. Après nettoyage, elles subissent différentes étapes d'aplatissage, de cuisson et de pression conduisant à une huile dite "huile de pression" et un tourteau. L'huile vierge de première pression à froid est utilisée directement comme huile alimentaire. L'huile d'extraction est obtenue par récupération de l'huile résiduelle dans le tourteau ; pour ce faire, les industriels utilisent principalement comme solvant d'extraction l'hexane. Les huiles de pression et d'extraction peuvent contenir des composés gênants pour la qualité et la conservation des huiles ou empêchant des transformations chimiques ultérieures. Ces impuretés sont généralement des acides gras libres, des phospholipides, des protéines, des cires, des produits d'oxydation, des pigments et d'autres contaminants (pesticides, solvants...). Des études visent d'ailleurs à permettre la valorisation de ces co-produits.

L'élimination d'une partie ou de la totalité de ces substances est effectuée durant le raffinage (chimique ou physique). Après cette étape, les huiles végétales sont composées essentiellement de triglycérides qui seront hydrolysés d'une part en glycérol et d'autre part en acides gras.

2 – Hydrolyse des triglycérides en acides gras

L'hydrolyse des triglycérides contenus dans les huiles végétales [Sonntag, 1979] peut être réalisée en batch (procédé Twitchell) ou en continu (procédé Colgate-Emery). Actuellement, l'hydrolyse en continu des triglycérides permet la production industrielle des acides gras (Schéma 3), par action de vapeur d'eau à contre-courant dans une colonne, à une pression comprise entre 20 et 60 bars et une température de 250 °C [Ittner, 1949]. La réaction ne nécessite pas de catalyseur et au bout de 1 à 3 heures, la conversion des triglycérides est de 98-99 % [Riegel et coll., 2003]. Le glycérol formé durant l'hydrolyse est continuellement extrait du milieu réactionnel.

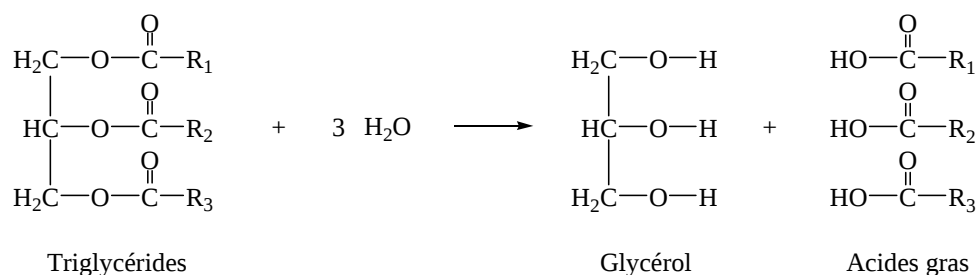


Schéma 3 : Hydrolyse des triglycérides

La firme Emery-Oleochemicals produit industriellement l'acide oléique par hydrolyse d'huiles végétales ou de graisses animales avec une pureté de 70-75 %. Cette étape d'hydrolyse d'huile végétale produit également environ 10 % en masse de glycérol pur à 80-85%. Généralement, il est purifié à plus de 99 % pour des applications alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques [Jungermann et coll., 1991]. Les quantités de glycérol produites à l'échelle industrielle sont en excès par rapport à son usage. Actuellement, il est revendu mais il devient nécessaire de trouver d'autres domaines d'application. L'INRA s'est intéressé à la chimie du glycérol et notamment à sa transformation en carbonate de glycérol.

La synthèse de ce composé a fait l'objet d'un brevet [Mouloungui et coll., 1996] : c'est un intermédiaire de synthèse pour un grand nombre de composés chimiques entrant dans la composition de solvants, lubrifiants et tensioactifs [Claude, 1997]. L'entreprise Agro-industrie R&D a développé à partir du colza un procédé permettant l'extraction du glycérol qui est ensuite transformé en dihydroxyacétone possédant des applications dans les cosmétiques. Récemment, le glycérol a été étudié comme solvant "vert" de réaction en chimie organique, notamment lors de l'addition de Mickaël [Gu et coll., 2007], le couplage de Heck ou de Suzuki [Wolfson et coll., 2007].

L'hydrolyse des huiles végétales peut être réalisée dans un milieu alcalin. Ce procédé communément appelé saponification permet la formation de sels d'acides gras ($\text{R-COO}^- \text{Na}^+$). Cette réaction a longtemps été utilisée pour la fabrication des savons [Berzelius et coll., 1838], ces derniers étant produits de nos jours par neutralisation des acides gras. L'huile est mélangée avec une solution aqueuse basique d'éthanol. L'acidification de cette solution libère les acides gras pouvant être extraits ensuite à l'aide de solvants organiques (éther ou hexane). Le glycérol est contenu dans la phase aqueuse et les insaponifiables tels que les acides gras libres, les phospholipides, les protéines, les cires, les produits d'oxydation, les pigments restent dans la phase organique avec les carboxylates. Ils seront extraits par la suite avec des solvants adéquats [Gunstone, 1996].

La voie enzymatique a également été proposée pour hydrolyser les huiles végétales, par action de deux types de lipases : *Rhizomucor miehei* et *Candida rugosa*. La réaction en présence d'enzymes possède des avantages incontestables : les produits synthétisés possèdent une pureté plus importante ce qui permet une valorisation directe, de plus ce type d'hydrolyse nécessite un apport énergétique plus faible [Gunstone, 1996]. La synthèse de l'acide oléique par hydrolyse enzymatique d'une huile de tournesol (à haute teneur en acide oléique) a été décrite [Wilk et coll., 1989] ainsi que sa purification par cristallisation.

D – Les acides gras et l'acide oléique

Il existe trois grandes familles d'acides gras : les acides saturés, mono-insaturés et poly-insaturés (Annexe I). La longueur et la nature de la chaîne lipophile influence l'utilisation future de l'huile végétale. Les acides gras, issus de l'hydrolyse des triglycérides contenus dans les huiles végétales, ont généralement un nombre pair d'atomes de carbone. Ce phénomène s'explique par la biosynthèse des acides gras et l'enzyme acétyl-coenzyme A.

L'acide (9Z)-octadéc-9-énoïque, communément appelé acide oléique, se note C18:1 (nomenclature simplifiée) caractérisant ainsi sa chaîne à 18 atomes de carbone et la présence d'une insaturation C=C. [Gunstone, 1996]. Les huiles végétales les plus riches en acide oléique sont les huiles d'olive (65-85 %), de colza (50-65 %) et de tournesol (environ 80 % pour les variétés à haute teneur en acide oléique). Les Figures 2 et 3 représentent la composition en acides gras saturés et insaturés pour les huiles végétales et plus particulièrement pour l'huile de colza. Les différentes variétés d'huiles végétales peuvent subir des mutations génétiques naturelles ou provoquées afin de privilégier un acide gras parmi les autres [Biermann et coll., 2000].

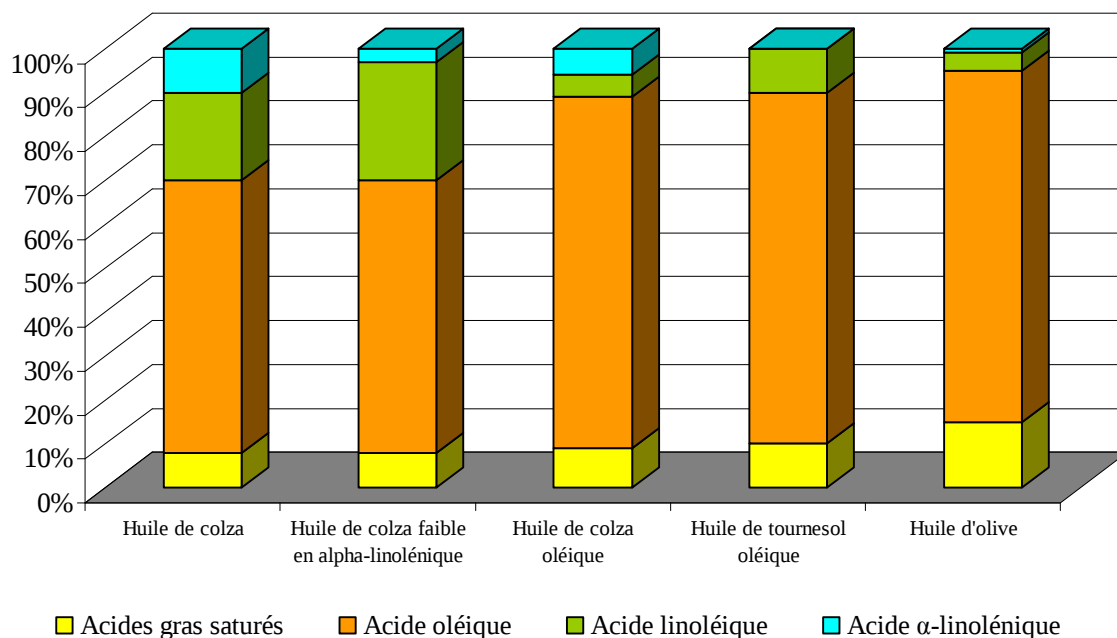


Figure 2 : Composition en acides gras de différentes huiles végétales (Source Proléa)

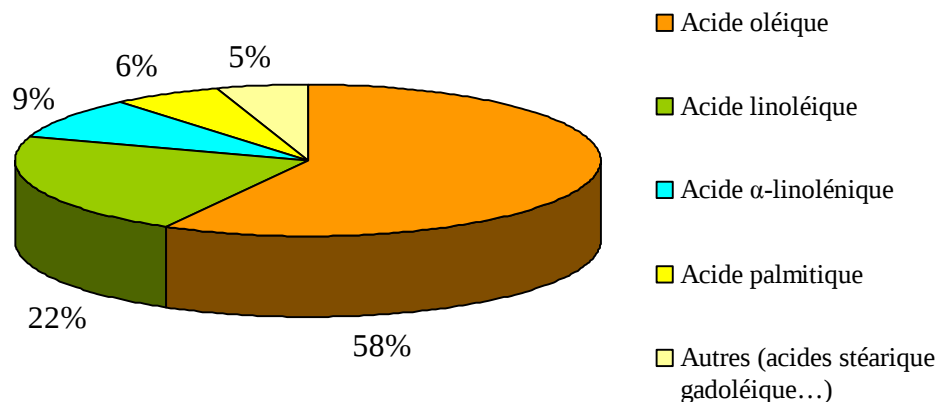


Figure 3 : Composition de l'huile de colza en acides gras (Source Proléa)

L'hydrolyse de différentes variétés d'huiles végétales conduit à la formation d'acide oléique dit technique contenant d'autres acides gras tels que les acides linoléique (C18:2) et α -linolénique (C18:3). Si la purification de l'acide oléique fut réalisée par l'acétate de plomb [Goebel, 1949], elle est maintenant effectuée par cristallisation successive de l'acide oléique [Suzuki et coll., 1986]. De plus, l'hydrogénation sélective des acides poly-insaturés en C18 à l'aide du catalyseur développé par Ziegler–Sloan–Laporte (palladium-*bis*-acétylacétonate et triéthyle d'aluminium) permet d'accéder à l'acide oléique. Les esters méthyliques des acides linoléique et α -linolénique sont ainsi transformés en oléate de méthyle [Wagner et coll., 2001].

La composition en acides gras saturés et insaturés influence l'utilisation future d'une huile végétale dans l'agro-alimentaire ou l'industrie chimique. De plus, certains acides gras monoinsaturés possèdent des applications industrielles spécifiques. Par exemple, l'acide oléique est employé dans les détergents, les savons, les lubrifiants, en tant qu'émulsifiant et il entre également dans la composition de certains cosmétiques.

II – Coupure oxydante des acides gras mono-insaturés et en particulier de l'acide oléique

La coupure oxydante des acides gras mono-insaturés conduit généralement à des acides mono- et dicarboxyliques possédant leurs propres applications industrielles [Köckritz et coll., 2008].

L'essentiel de cette partie sera consacré au clivage oxydant d'acides gras mono-insaturés tels l'acide oléique. Cette réaction permet la formation des acides azélaïque (nonane-1,9-dioïque) et pélargonique (nonanoïque). Historiquement, la production de l'acide azélaïque a été réalisée par oxydation de l'huile de ricin ou de l'acide ricinoléique par l'acide nitrique [Arppe, 1861 ; Baker et Ingold, 1923]. La synthèse de l'acide pélargonique a été effectuée par hydrolyse du nonanenitrile [Zincke et coll., 1872]

L'acide azélaïque possède de nombreuses applications industrielles : il est utilisé dans la fabrication de polymères (Nylon 6:9), de plastifiants (chlorure de polyvinyle), d'adhésifs, de solvants et de lubrifiants biodégradables, d'inhibiteurs de corrosion [Kadesch, 1979]. Il est également employé dans la parfumerie ainsi que dans le domaine pharmaceutique [Franke et coll., 2003]. L'acide azélaïque présente des propriétés anti-inflammatoires, antibactériennes et potentiellement anti-tumorales [Breathnach, 1999]. Sa principale utilisation concerne le domaine de la dermatologie grâce à ses propriétés bactériostatiques et bactéricides [Gupta et coll., 2007].

Si l'acide pélargonique est essentiellement utilisé comme lubrifiant, il entre également dans la composition de plastifiants, d'huiles synthétiques et de parfums [Noureddini et coll., 1996]. Il peut être employé comme inhibiteur de corrosion, agent de flottation de minerai, piège de catalyseur [Brochure Cognis, 2006]. C'est également un herbicide et un fongicide très efficace [Dayan et coll., 2009].

L'oxydation de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique peut être effectuée par différentes voies (Schéma 4).

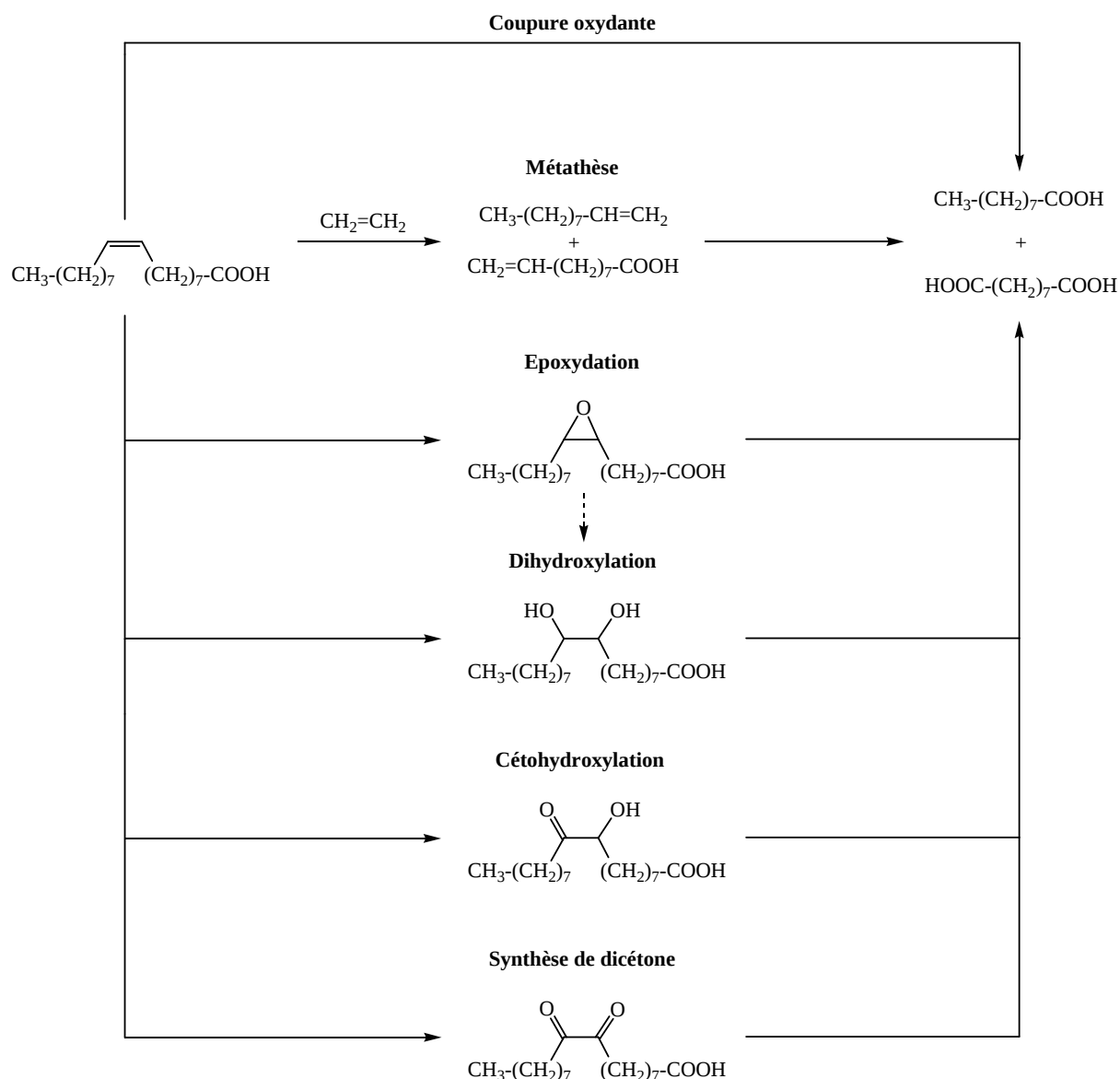


Schéma 4 : Les différentes voies d'oxydation de l'acide oléique

Les techniques permettant le clivage oxydant direct de l'acide oléique sont l'ozonolyse et l'utilisation d'oxydants métalliques associés ou non à un co-oxydant. Parmi les voies indirectes d'obtention des acides carboxyliques, on retrouve l'oxydation de l'acide oléique *via* la métathèse qui permet la formation d' α -oléfines. De plus, selon le système oxydant (KMnO_4 , OsO_4 ...), la réaction peut conduire à la formation d'intermédiaires époxyde, diol, céto ou dicétone pouvant être clivés en acides carboxyliques. Dans la partie suivante, j'ai choisi de présenter les différentes voies d'oxydation de l'acide oléique à partir des systèmes oxydants utilisés et non en fonction du type de réaction (époxydation, dihydroxylation, coupure oxydante...).

A – Réactifs anciennement utilisés pour le clivage de l'acide oléique

L'une des plus anciennes techniques permettant le clivage oxydant de l'acide oléique utilise l'acide nitrique [Gmelin, 1866]. Par la suite, le vanadate d'ammonium a été associé à l'acide nitrique à 88 % afin d'effectuer la coupure oxydante de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique. Après de nombreuses étapes de purification, des rendements de l'ordre de 46-52 % en acide azélaïque et 20-57 % en acide pélargonique sont obtenus [Ellingboe, 1940]. Les rendements en mono- et diacides carboxyliques étant faibles, la coupure nitrique a donc été étudiée en présence du système MnO_2 / Acide gras / HNO_3 (1/93/317) [Price et coll., 1944]. Cependant, l'acide nitrique pose des problèmes de dégradation des produits d'oxydation. En effet, dans ce procédé, l'acide azélaïque est obtenu avec une quantité élevée d'acide subérique.

L'acide chromique (H_2CrO_4) a alors été étudié pour effectuer le clivage oxydant d'acides gras en acides carboxyliques. La réaction présente l'avantage de ne pas être coûteuse en oxydant puisque celui-ci y joue un rôle catalytique grâce à la régénération de l'acide chromique. En effet, le procédé utilise l'électrolyse de l'eau afin de produire le dioxygène nécessaire pour réoxyder le chrome III. L'oléate de méthyle a ainsi été oxydé par l'acide chromique en milieu sulfurique avec des rendements respectifs de 40 % et 39 % en acides azélaïque et pélargonique [Fitzpatrick et coll., 1948]. Le clivage de l'acide oléique par l'acide chromique entre 50 et 100 °C conduit à des rendements en acides azélaïque et pélargonique de 57 % et 72 % [Emery Industries, 1948]. Le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) peut également être utilisé pour oxyder une double liaison $\text{C}=\text{C}$ en milieu sulfurique (mélange sulfo-chromique). Entre la fin des années 40 et le début des années 50, l'acide chromique a été utilisé par la firme Emery pour oxyder l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique à l'échelle industrielle. Cependant, ce procédé est coûteux en énergie pour des rendements en acides carboxyliques faibles. De plus, l'acide chromique (ou le dichromate de potassium) utilisé pose des problèmes de sécurité et de nocivité. Dans le but d'améliorer le clivage oxydant d'acides gras, l'utilisation d'ozone a été étudiée.

B – L'ozonolyse

Le groupe Emery-Oleochemicals, basé aux Etats-Unis, utilise industriellement l'ozonolyse (Schéma 5) pour produire l'acide azélaïque à partir de l'acide oléique [Goebel et coll., 1957 ; Oehlschlaeger et coll., 1968]. La firme américaine génère environ 10 000 tonnes par an d'acide azélaïque [Vannozzi, 2006], l'acide pèlargonique étant considéré comme un co-produit voire même un sous-produit de la réaction.

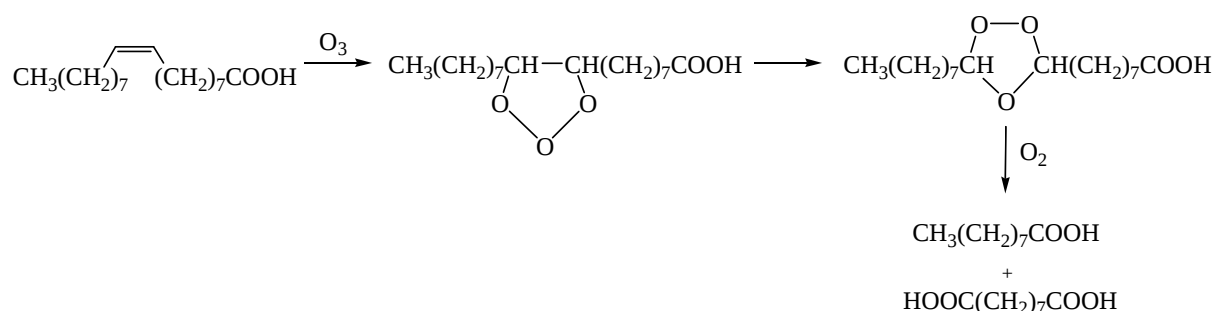


Schéma 5 : Ozonolyse de l'acide oléique

En 2007, Emery-Oleochemicals améliore le procédé d'ozonolyse de l'acide oléique : l'oxydation est réalisée à des températures inférieures à 100 °C et conduit à des rendements en acide azélaïque d'environ 50 % [Gutsche et coll., 2007]. Généralement, cette réaction nécessite l'utilisation d'acide pèlargonique comme solvant afin de diminuer la viscosité des produits d'oxydation.

Les mécanismes réactionnels d'ozonolyse d'oléfines sont bien connus, notamment la formation des ozonides primaires et secondaires [Criegee, 1957]. Une étude plus détaillée de l'ozonolyse de l'acide oléique a été publiée [Rebrovic, 1995].

Cependant, l'ozone est un réactif toxique et instable. De plus, les ozonides peuvent, dans certains cas, se décomposer spontanément de façon explosive [Schober, 1995]. Bien que le mécanisme de l'ozonolyse ait été décrit en détails, les informations relatives à ses problèmes techniques sont rarement publiées. Ceci explique en partie pourquoi le groupe Emery-Oleochemicals est l'un des seuls à avoir développé l'ozonolyse pour la production d'acide azélaïque à grande échelle [Knothe et coll., 1999]. D'autres voies d'oxydation de l'acide oléique sont actuellement à l'étude afin de remplacer l'ozonolyse pour la production industrielle des acides azélaïque et pèlargonique.

C – Oxydation *via* la métathèse des acides gras

La réaction de métathèse ne permet pas la coupure oxydante directe de l'acide oléique. En effet, lors de la métathèse croisée de l'acide oléique et de l'éthylène (Éthénolyse) en présence de catalyseur, un acide ω -insaturé (Acide 9-décénoïque) et une α -oléfine (1-Décène) sont formés (Schéma 6). Ces produits peuvent ensuite réagir avec différents systèmes oxydants afin de former les acides azélaïque et pélargonique.

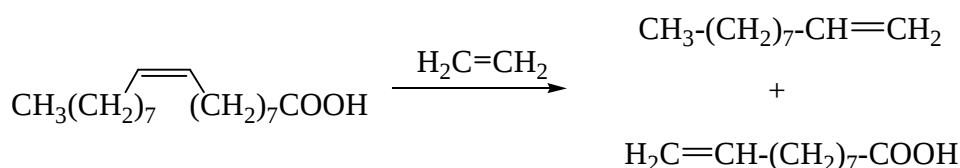


Schéma 6 : Métathèse de l'acide oléique en présence d'éthylène

La métathèse croisée est généralement utilisée dans l'industrie pétrochimique pour la synthèse d' α -oléfines. Grâce au développement de catalyseurs adaptés, elle permet la production de plastiques et la conception de nouveaux polymères. Elle s'applique également à la recherche pharmaceutique [Nicolaou et coll., 2005]. Les produits de l'éthénolyse de l'oléate de méthyle possèdent des applications industrielles différentes. Le 9-décénoate de méthyle entre dans la fabrication de polymères (polyesters, polyamides), de lubrifiants, de parfums. Il est également un intermédiaire dans la synthèse de la phéromone "des reines d'abeilles" [Boelhouwer et coll., 1984]. Le 1-décène est un intermédiaire important en chimie organique, généralement utilisé pour la production de polyoléfines, de surfactants, de lubrifiants.

Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés contiennent du molybdène, du tungstène, du rhénium [Warwel, Tillack et coll., 2001], du ruthénium [Warwel, Brüse et coll., 2001] ou de l'osmium [Grubbs et coll., 1996], pouvant être associés à différents types de ligands [Newman et coll., 2002]. L'éthénolyse d'oléfines a été largement étudiée par Grubbs à l'aide de catalyseurs à base de ruthénium [Burdett et coll., 2004].

La métathèse peut être effectuée en catalyse homogène ou hétérogène. En phase homogène, les catalyseurs sont généralement des composés organométalliques associés à un co-catalyseur et un promoteur oxygéné ($\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$), alors qu'en phase hétérogène, ce sont des oxydes supportés (WO_3 , CoO-MoO_3 , Re_2O_7 sur Al_2O_3 ou SiO_2) [Mol, 2004].

A titre d'exemple, Warwel et coll. ont étudié la métathèse des esters méthyliques d'acides gras provenant d'huiles végétales par le système $B_2O_3-Re_2O_7 / Al_2O_3-SiO_2-Sn(n-C_4H_9)_4$ / Oléfine en proportion 1/1,5/400. Le Tableau 2 regroupe les rendements obtenus pour le 9-décénoate de méthyle [Warwel et coll., 1993].

Tableau 2 : Synthèse du 9-décénoate de méthyle par métathèse des esters méthyliques d'acides gras avec l'éthylène [Warwel et coll., 1993]

Ester de méthyle provenant de :	Conversion (%)	Rendement en 9-décénoate de méthyle (%)
Acide oléique	94	83
Huile de tournesol oléique	83	75
Huile de colza	80	61

L'oxydation du 9-décénoate de méthyle a été effectuée par les systèmes $Ru(acac)_3 / CH_3CO_3H$ et Re_2O_7 / H_2O_2 , les réactions conduisent respectivement à des rendements de 79 % et 62 % en monométhylester de l'acide azélaïque [Warwel et coll. 1997].

La production des acides carboxyliques par métathèse des acides gras nécessite certes deux étapes, mais elle possède l'avantage d'isoler et de purifier l' α -oléfine et l'acide ω -insaturé avant leur oxydation ultérieure. Cependant, l'éthénolyse de dérivés de l'acide oléique n'a été effectuée que par Warwel et coll. et l'utilisation de co-catalyseur à base d'étain pose des problèmes de contamination des produits de réaction. De plus, les catalyseurs au ruthénium développés par Grubbs présentent des problèmes de désactivation, de valorisation et de régénération. De plus, durant la métathèse l'oléfine peut réagir sur elle-même ce qui affecte les rendements en acides carboxyliques.

D – Quelques oxydants métalliques

Le clivage oxydant de l'acide oléique peut être réalisé directement ou indirectement par utilisation de systèmes mettant en jeu des catalyseurs à base de métaux de transition généralement associés à un co-oxydant (eau oxygénée, hypochlorite de sodium, peracides...).

1 – Oxydation par le permanganate de potassium

En présence de permanganate de potassium, dans des conditions douces, les acides gras sont généralement oxydés en *cis*-diol ou en cétole [Wolfe et coll., 1981]. Cependant, suivant le pH du milieu réactionnel, l'oxydation peut également conduire au clivage total du diol en acides carboxyliques (Schéma 7).

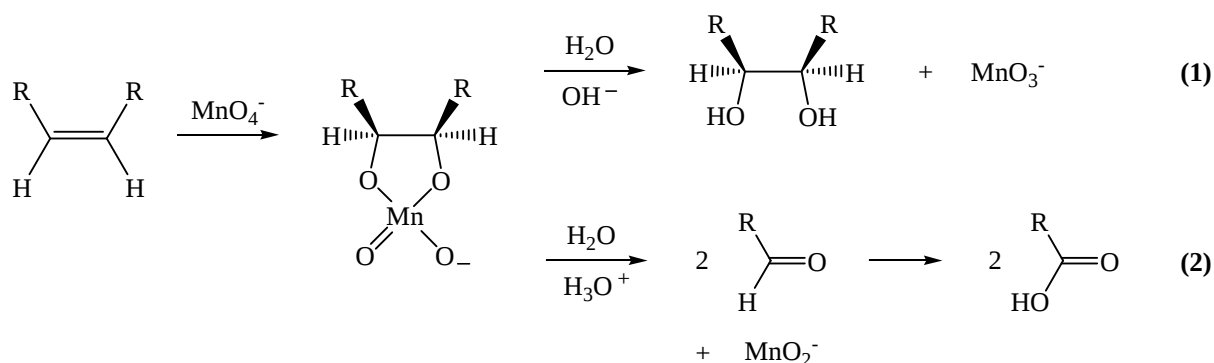


Schéma 7 : Oxydation d'oléfines en *cis*-diol (1) ou en acides carboxyliques (2)

L'oxydation de Lemieux - Von Rudloff utilise le système KMnO₄ / NaIO₄ / Acide oléique respectivement en proportion 1/22,4/7,5. L'oxydation de l'acide oléique a conduit, en 20 heures à 20 °C, au diol puis au clivage de celui-ci par le periodate en acides azélaïque et pélargonique. Lors de la réaction, le periodate permet la régénération en continu du permanganate. [Lemieux et coll., 1955]

En 1958, Coleman et Swern ont montré que les acides gras mono-insaturés pouvaient être rapidement et efficacement oxydés par le permanganate de potassium à différents pH. Afin de faire réagir les oléfines insolubles dans l'eau, une émulsion du type huile / eau a été utilisée.

L'ajout d'une solution aqueuse de permanganate à l'émulsion, avec un rapport Oléfine / KMnO_4 de 1/2,2 à pH = 6-7, conduit à la formation de composés intermédiaires non clivés du type diol, cétol et dicétone. Par contre, lorsque l'émulsion est additionnée au permanganate, avec un rapport Oléfine / KMnO_4 de 1/4,4 à pH = 1-2, le clivage de l'oléfine en acides carboxyliques a lieu [Coleman et coll., 1958].

Foglia et coll. ont évalué l'influence d'ammoniums quaternaires et d'éthers couronnes lors de l'oxydation d'oléfines avec un rapport Oléfine / KMnO_4 = 1/3. Les auteurs ont également observé que le pH du milieu réactionnel affectait les produits d'oxydation. En effet, la réaction de l'oléate de méthyle avec KMnO_4 dans le dichlorométhane en présence de bromure de tetrabutylammonium (TBAB) en milieu neutre conduit à des rendements de 67 % en azélate de diméthyle et 72 % en pélargonate de méthyle. Par contre, en milieu basique, le dérivé hydroxy est privilégié [Foglia et coll., 1977]. Lee et Chang ont également observé que l'oxydation des oléfines par KMnO_4 en diols, cétoles, dicétone ou en acides carboxyliques était influencée en présence d'ammoniums quaternaires, d'éthers couronnes, de polyéthers dans des solvants majoritairement organiques [Lee et coll., 1978]. Les différents mécanismes d'oxydation d'oléfines par le permanganate de potassium en milieu aqueux et en milieu organique en présence d'ammoniums quaternaires ont d'ailleurs été tout récemment publiés [Dash et coll., 2009].

Le clivage oxydant de l'acide oléique en acides carboxyliques par le permanganate de potassium a été étudié en présence de différents types d'émulsifiants dans l'eau [Garti et coll., 1981]. L'utilisation du polyéthylène lauryl éther (Brij[®] 35) a conduit en 30 minutes à un rendement de 87 % en acide azélaïque [Garti et coll., 1982]. L'inconvénient majeur est la quantité de KMnO_4 nécessaire, six fois supérieure à celle de l'acide oléique (Tableau 3).

Tableau 3 : Oxydation de l'acide oléique par KMnO_4 - Brij[®] 35 [Garti et coll., 1982]

Rapport molaire KMnO_4 / Acide oléique	Conversion	Rendements des produits	
		Acide azélaïque	Diol, Cétole, Dicétone
1	37	6 %	21 %
2	79	37 %	12, 18, 10 %
3	79	56 %	15 %
4	98	84 %	9 %
6	98	87 %	8 %

Le clivage oxydant d'acides gras par le permanganate de potassium a également été réalisé sous irradiation ultrasonore. Dans ce cas, la réaction de l'oléate de méthyle dans un mélange de solvants AcOH/H₂O (1/1) avec un rapport Oléfine / KMnO₄ = 1/7,7 conduit en 8 minutes à des rendements de 44 % en pélargonate de méthyle et 56% en azélate de diméthyle [Lie Ken Jie et coll., 1996].

En conclusion, le permanganate de potassium peut être utilisé pour le clivage oxydant d'oléfines en acides carboxyliques. Néanmoins, cette réaction nécessite suivant le milieu réactionnel un pH spécifique, une quantité importante de KMnO₄ ainsi que la présence de catalyseur par transfert de phase.

2 – Réactions catalytiques nécessitant un co-oxydant

Le clivage oxydant de l'acide oléique en acide azélaïque et pélargonique par un système associant un catalyseur métallique à un co-oxydant a été largement étudié. Suivant les réactifs utilisés (eau oxygénée, hypochlorite de sodium, peracides et periodate de sodium), les acides gras sont époxydés, hydroxylés ou clivés en acides carboxyliques.

2.1 – L'eau oxygénée (H₂O₂)

L'eau oxygénée, pouvant être considérée comme un oxydant vert, est généralement associée à des catalyseurs à base de métaux de transition tels que le molybdène, le tungstène et le rhénium [Rüsch gen. Klass et coll., 1995] pour l'oxydation d'oléfines. Compte tenu de son utilisation à de fortes concentrations (50-70 %), elle pose des problèmes de transport mais également de stockage et de manipulation pour les industriels. Des études sont en cours afin de diminuer la concentration d'eau oxygénée (< 50 %) lors des réactions d'oxydation.

Le clivage oxydant de l'oléate de méthyle a été étudié par le système Re₂O₇ / H₂O₂ 85% / Oléfine (1/500/100) dans un mélange 1,4-Dioxane / Anhydride acétique (1/1). La réaction conduit, en 16 heures à 90 °C, à des rendements en acide pélargonique et en monométhylester de l'acide azélaïque de 52 % et 55 % [Warwel et coll., 1994].

Le système H_2WO_4 / H_2O_2 60 % / Oléfine (1/500/100) permet également la coupure oxydante de l'oléate de méthyle dans un mélange 1,4-Dioxane / Anhydride acétique (1/1) à 90 °C en 65 heures. La réaction conduit à des rendements de 48 % en acide azélaïque et de 46 % en acide pélargonique [Warwel et coll., 1997].

Venturello a développé le complexe $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}$ associant le tungstène à un ammonium quaternaire $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]^+$ noté Q^+ permettant l'oxydation de différentes oléfines à l'aide d'eau oxygénée. Le système Catalyseur / H_2O_2 60 % / Oléfine (1/170/32) à 90°C permet, en 65 heures, le clivage de l'oléate de méthyle en monométhylester de l'acide azélaïque et en acide pélargonique avec des rendements respectifs de 69 % et 65 %. Pour l'oxydation de l'acide oléique avec un rapport Catalyseur / H_2O_2 40 % / Oléfine de 1/458/83 (avec un excès de 10 % d' H_2O_2), la réaction conduit en 5 heures à 85 °C à des rendements (déterminés par CG) de 82 % en acide pélargonique et 79 % en acide azélaïque [Antonelli et coll, 1998].

La coupure oxydante de l'acide oléique a également été étudiée par d'autres métaux de transition (tungstène, tantale, molybdène, zirconium et niobium) ou de catalyseurs à base d'oxydes métalliques (oxydes de tungstène et de tantale) associés à H_2O_2 30 % [Noureddini et coll, 1999]. L'acide tungstique (H_2WO_4) en présence d' H_2O_2 30 % associé au métavanadate d'ammonium et à l'acide nitrique permet l'oxydation de l'acide oléique. La réaction conduit à des rendements en azélate de diméthyle et pélargonate de méthyle de 50 % et 68 % [Dos Santos et coll., 1996]. Turnwald a étudié l'oxydation de l'acide oléique par le complexe au molybdène ($\text{Mo}(\text{O}_2)[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})$) associé à H_2O_2 en excès avec un rapport Catalyseur / Oléfine 1/77. La réaction nécessite d'ajouter l'eau oxygénée en deux fois afin d'éviter sa décomposition totale et conduit en 5 heures à des rendements en acides azélaïque et pélargonique de 82 % [Turnwald et coll., 1998].

Outre le clivage oxydant, l'association d'un catalyseur métallique et de l'eau oxygénée permet l'époxydation et la dihydroxylation d'acides gras. Noyori a développé l'utilisation d'un complexe au tungstène en présence d' H_2O_2 à 30 % et d'un catalyseur par transfert de phase (l'hydrogénosulfate de méthyltriocetylammmonium) pour l'époxydation d'oléfines [Sato et coll., 1996]. Ce système permet également le clivage oxydant du cyclohexène en acide adipique [Sato et coll., 1998].

Le catalyseur décrit précédemment par Venturello a été récemment utilisé pour l'époxydation de l'oléate de méthyle et d'huiles végétales par H_2O_2 à 35 % [Poli et coll., 2009]. Le Schéma 8 présente l'oxydation de l'acide oléique en présence d'acide tungstique et d' H_2O_2 à 60 %. Durant la réaction, un époxyde est formé *in-situ* puis le trans-diol est synthétisé [Santacesaria et coll., 2000]. Santacesaria et Sorrentino ont réalisé le clivage du diol produit précédemment en acides azélaïque et pélargonique à l'aide d'oxygène moléculaire, d'acide tungstique et d'acétate de cobalt [Santacesaria et coll., 2003].

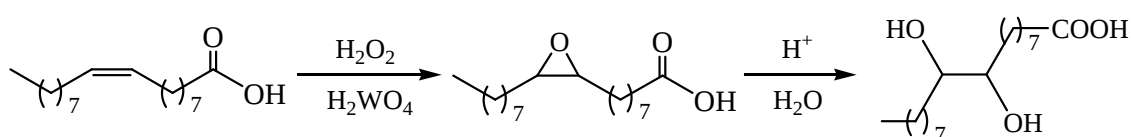


Schéma 8 : Dihydroxylation de l'acide oléique par H_2O_2 / H_2WO_4

En 1998, l'ADEME en partenariat avec la société Novance et Rhodia a développé un projet AGRICE concernant "*la production d'acide azélaïque et d'acide pélargonique par coupure oxydante d'acide gras insaturés d'huiles végétales*". L'oxydation des huiles végétales est effectuée tout d'abord par dihydroxylation à l'aide du système H_2O_2 15 % / H_2WO_4 , puis le clivage est réalisé par coupure nitrique en présence d'un catalyseur au vanadium. Cependant, l'étape de coupure oxydante présente des problèmes de sécurité : les phases aqueuse et organique sont instables thermiquement (présence de vapeurs nitreuses). Finalement, seule l'étape de dihydroxylation a fait l'objet d'une optimisation et d'un développement sur une unité pilote [Contrat ADEME n°9901003, 1998].

La coupure oxydante de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique par un catalyseur métallique associé à l'eau oxygénée nécessite une concentration importante ainsi qu'une grande quantité d'eau oxygénée. En effet, pour une concentration de 30 %, la réaction forme un époxyde ou un diol et nécessite alors la présence d'autres réactifs pour obtenir les acides carboxyliques.

2.2 – L'hypochlorite de sodium (NaOCl)

L'hypochlorite de sodium est un oxydant présentant l'avantage d'être bon marché. Il peut être associé à différents catalyseurs métalliques afin de cliver les oléfines en époxyde, diol et en acides carboxyliques.

L'hypochlorite de sodium associé à un catalyseur à base de molybdène dans un milieu réactionnel tamponné à pH = 11 permet l'époxydation d'oléfines [Zhang et coll., 1991]. Associé au tétraoxyde d'osmium, NaOCl permet la *cis*-dihydroxylation de l'oléate de potassium (Schéma 9) avec un rendement de 92 % en acide 9,10-dihydroxystéarique. La réaction avec le 10-undécylénate de sodium conduit à la formation du diol (50-60 %) mais également à la coupure en acide sébacique.

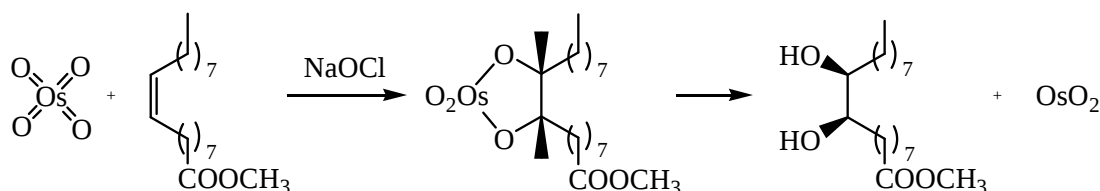


Schéma 9 : Dihydroxylation d'une oléfine par OsO₄ / NaOCl

Le clivage de l'oléate de sodium à l'aide du tétraoxyde de ruthénium, généré *in-situ* par le système RuO₂ / Oléfine / NaOCl / NaOH (1/35/200/183), conduit en 1 heure à 20 °C aux acides azélaïque et pèlargonique avec des rendements de 94% [Foglia, Costanzo et coll., 1977]. Le système oxydant RuCl₃ / Oléfine / NaOCl (1/100/600) en présence de 1 % de Brij[®] 35 à pH = 12,5 permet la coupure oxydante de l'acide oléique en 50 minutes à 20 °C avec des rendements en acide azélaïque de 80 % et en acide pèlargonique de 70 % [Zaidman et coll., 1988]. Durant la réaction, l'hypochlorite de sodium est additionné en deux fois afin de produire le diol puis les acides (Schéma 10). En fin de réaction, le catalyseur RuCl₃ a été récupéré à hauteur de 75 %.

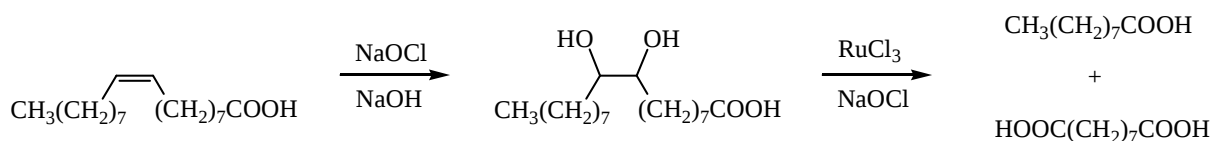


Schéma 10 : Clivage oxydant de l'acide oléique en acides azélaïque et pèlargonique

En conclusion, même si l'hypochlorite de sodium conduit au clivage oxydant de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique, la réaction nécessite une grande quantité de NaOCl ainsi qu'un milieu réactionnel basique afin d'éviter la production de dichlore.

2.3 – Les peracides (R-CO₃H)

Les peracides en présence de catalyseurs métalliques permettent également l'oxydation d'oléfines. Le système OsO₄ / Peracides permet la *cis*-dihydroxylation d'oléfines [Schröder, 1980]. De plus, le chlorure de ruthénium associé à l'acide peracétique conduit à la cétohydroxylation d'oléfines [Murahashi et coll., 1993].

Certains catalyseurs au ruthénium (RuO₂, RuCl₃, Ru(acac)₃ et Ru-cluster) associés à l'acide peracétique dans l'eau ou l'hexane permettent également le clivage oxydant d'oléfines en acides carboxyliques... Des acides gras ω -insaturés (Acides 9-décénoïque, 10-undécénoïque et 13-tétradécénoïque) et leurs esters de méthyle ont ainsi été clivés dans l'eau à 70 °C en 3 à 5 heures par le système Ru(acac)₃ / Oléfine / CH₃CO₃H = 1 / 1000 / 4400-5000 avec des rendements en acides dicarboxyliques de 80 à 90 %. La diminution du rapport Ru(acac)₃ / Oléfine a été réalisée jusque 1/20 000 pour le 1-octène, la réaction à 65 °C conduisant alors en 3 heures à un rendement de 62% en acide heptanoïque [Warwel et coll., 1993].

Le système Ru(acac)₃ / Oléfine / CH₃CO₃H = 1 / 1000 / 4400 dans l'hexane à 70 °C permet également le clivage de l'acide oléique en 18 heures. La réaction conduit à des rendements en acides azélaïque et pélargonique de 52 % et 50 %. Afin d'expliquer ces rendements plutôt faibles, Rüschen et Klaas ont étudié en détail l'oxydation de n-octènes par ce système oxydant. Il a ainsi pu montrer que les rendements en acides carboxyliques étaient inversement proportionnels au taux d'époxydation des n-octènes [Rüschen et Klaas et coll., 1995]. Par analogie, la double liaison de l'acide oléique doit réagir avec l'acide peracétique en l'absence de Ru(acac)₃ afin de former un époxyde lors d'une réaction secondaire (Schéma 11). Cet époxyde peut réagir d'une part avec l'eau et former un diol, qui est ensuite clivé en acides par le milieu oxydant, ou d'autre part avec l'acide acétique pour former des esters (mono- et diacétates) qui ne seront pas clivés.

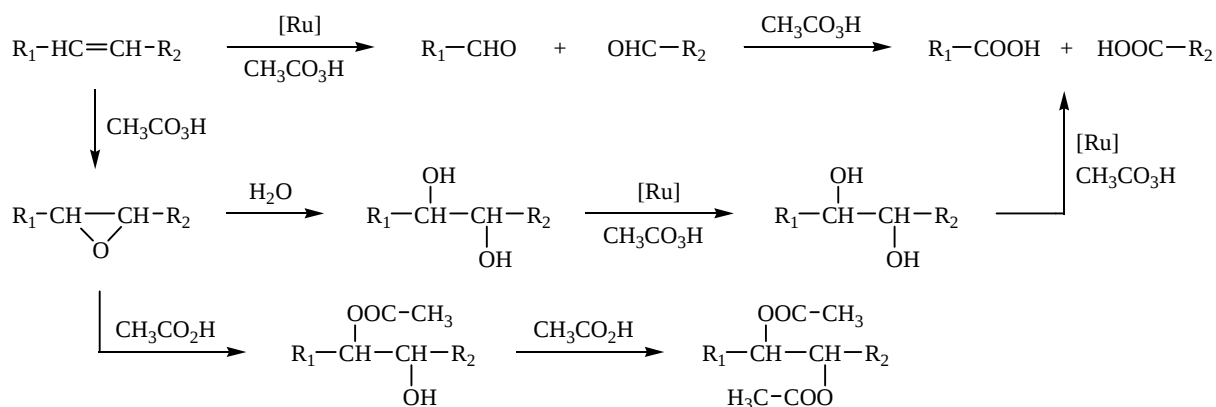


Schéma 11 : Réactions principale et secondaires du clivage d'oléfines par le système Ru(acac)₃ / CH₃CO₃H [Rüsch gen. Klaas et coll., 1995]

Afin de limiter l'utilisation de catalyseur lors de la coupure oxydante de l'acide 10-undécénoïque par le système Ru(acac)₃ / CH₃CO₃H, Rüsch gen. Klaas a mis au point un procédé permettant le recyclage du catalyseur. La réaction est réalisée dans le dodécane à 70°C pendant 5 heures. Le mélange est alors refroidi à 0 °C et l'acide sébacique est isolé par filtration et lavé avec un mélange Eau / Hexane. Tous les filtrats ainsi que l'hexane, l'eau, l'acide formique et l'acide acétique (formés durant la réaction) sont évaporés afin d'obtenir une solution de catalyseur au ruthénium dans le dodécane. Cette solution est ensuite réutilisée pour le clivage de l'acide 10-undécénoïque. Le diagramme simplifié du recyclage du catalyseur en fin d'oxydation est représenté sur la Figure 4. Le recyclage du catalyseur a été réalisé sept fois avec un rendement moyen en acide sébacique de 73 % (Tableau 4). En conclusion, le catalyseur Ru(acac)₃ a pu être avantageusement réutilisé lors du clivage oxydant de l'acide 10-undécénoïque [Klaas et coll., 1995].

Tableau 4 : Oxydation de l'acide 10-undécénoïque par Ru(acac)₃ / CH₃CO₃H avec recyclage du catalyseur [Rüsch gen. Klaas et coll., 1995]

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	Moyenne
Rendement en acide sébacique	59 %	81 %	73 %	81 %	75 %	58 %	74 %	80 %	73 %

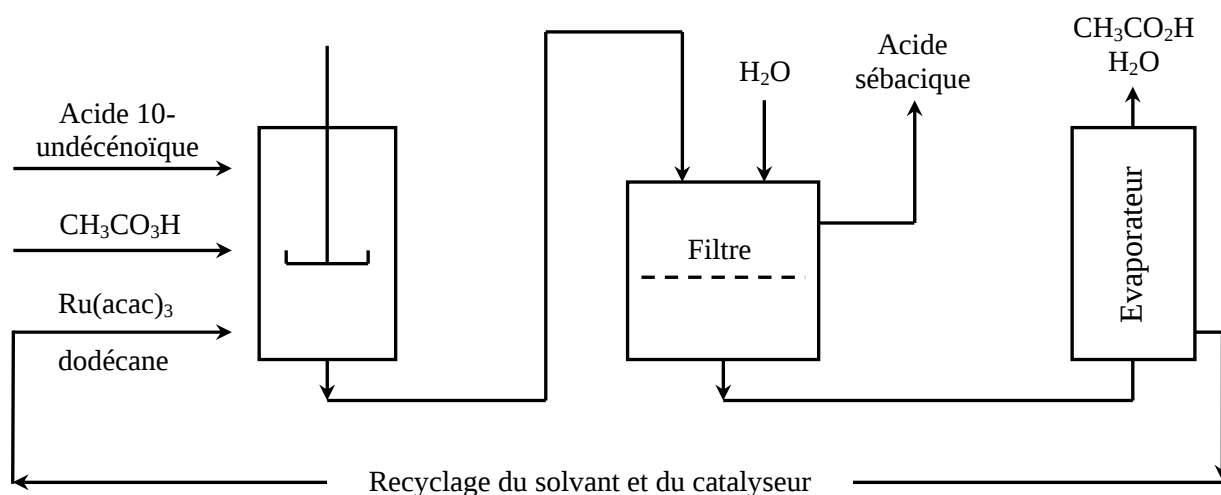


Figure 4 : Recyclage du catalyseur au ruthénium pour le clivage de l'acide 10-undécénoïque en présence d'acide peracétique [Rüsch gen. Klaas et coll., 1995]

Malgré l'oxydation effective d'oléfines terminales par le système $\text{Ru}(\text{acac})_3$ / $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ et la possibilité de recycler le catalyseur, la coupure oxydante de l'acide oléique ne conduit qu'à des rendements de l'ordre de 50 % en acides azélaïque et pélargonique.

2.4 – Le periodate de sodium (NaIO_4)

Le periodate de sodium est un co-oxydant très utilisé en chimie et il est essentiellement associé au permanganate de potassium (réactif Lemieux-Von Rudloff), au tétraoxyde d'osmium ou à des catalyseurs au ruthénium. L'oxydation d'acides gras par le système KMnO_4 / NaIO_4 a été rapportée dans le paragraphe II-D-1. En 1951, Lemieux et Johnson ont utilisé le système OsO_4 / NaIO_4 dans le dioxane permettant d'une part, la dihydroxylation d'oléfine et d'autre part, le clivage du diol, conduisant ainsi à la formation d'aldéhydes et/ou de cétones [Pappo et coll., 1956]. L'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques peut avoir lieu par la suite dans le milieu réactionnel. Le periodate de sodium associé à des catalyseurs à base de ruthénium a été largement étudié pour la coupure oxydante d'oléfines en acides carboxyliques par le tétraoxyde de ruthénium généré *in-situ* en quantité catalytique.

Lors de ces réactions d'oxydation, le periodate est réduit en iodate. Depuis quelques années, différentes études ont porté sur la régénération des periodates par oxydation des iodates par diverses voies. La société DSM Fine Chemicals, producteur industriel de periodate de sodium, a développé un procédé permettant la régénération des periodates à partir de iodates par action de la soude et de l'hypochlorite de sodium [Antonius et coll., 2000]. D'autres études sur la régénération des periodates par voie électrochimique ont montré que les anodes d'oxyde de plomb [Veelaert et coll., 1998] étaient les plus appropriées. Khan a étudié la génération électrochimique des periodates sur une anode en Pb/PbO₂, après l'oxydation de diols en aldéhydes ou acides carboxyliques par KMnO₄ [Khan et coll., 2003]. Cependant, des problèmes de durée de vie des électrodes ont été observés lors de la réaction. Afin d'intégrer la régénération des periodates dans un procédé industriel, il est nécessaire d'avoir une électrode stable. L'électrode au diamant dopé au bore semble très prometteuse [Janssen, 2001]. Janssen et Blijlevens ont étudié cette réaction avec différents types d'anodes en diamant, plomb et platine. Les électrodes de diamant dopé au bore et de plomb montrent une efficacité optimale pour la régénération de periodate par les iodates [Janssen et coll., 2003].

Le clivage oxydant de l'acide oléique (ou de l'oléate de méthyle) en acides azélaïque (ou monométhylester) et pélargonique a été étudié par différents systèmes associant un catalyseur métallique à différents co-oxydants. Le Tableau 5 regroupe les résultats obtenus pour ces systèmes avec différentes conditions opératoires. La concentration d'eau oxygénée a pu être avantageusement diminuée en utilisant le catalyseur de Venturello Q₃{PO₄[W(O)(O₂)₂]₄}. Cette réaction ne requiert pas de solvant supplémentaire et permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 80 %. Cependant, elle exige une eau oxygénée à 40 % avec un excès de 10 %. En effet, l'oxydation de l'acide oléique a été réalisée avec H₂O₂ 30 % et n'a conduit qu'à un rendement en acide azélaïque de 13 %. D'autres systèmes ont été étudiés pour effectuer le clivage oxydant de l'acide oléique. Des catalyseurs au ruthénium associés à l'hypochlorite de sodium ont permis de réaliser cette réaction à température ambiante avec un temps de réaction relativement court (< 1 heure). Si les rendements en acides sont bons (> 70 %), la réaction nécessite un milieu fortement basique et donc l'ajout de soude. Lors du clivage oxydant de l'acide oléique, l'utilisation d'acétylacétonate de ruthénium (III) et d'acide peracétique a permis de diminuer le rapport Catalyseur / Co-oxydant / Oléfine. Cependant, la réaction nécessite un temps de réaction relativement long pour des rendements en acides azélaïque et pélargonique faibles.

**Tableau 5 : Clivage oxydant de l'acide oléique (ou oléate de méthyle)
par différents systèmes Catalyseur / Co-oxydant**

Système oxydant	Ratio	Conditions opératoires	Tps de réaction	Rdt en acide azélaïque	Rdt en acide pélargonique
Re ₂ O ₇ / H ₂ O ₂ 85% / Oléfine [Warwel et coll., 1994]	1 / 500 / 100	1,4-Dioxane / Anhydride acétique (1/1) 90 °C	16 h	55 % ^a	52 % ^a
H ₂ WO ₄ / H ₂ O ₂ 60% / Oléfine [Warwel et coll., 1997]	1 / 500 / 100	1,4-Dioxane / Anhydride acétique (1/1) 90 °C	65 h	48 %	46 %
Q ₃ {PO ₄ [W(O)(O ₂) ₂] ₄ } / H ₂ O ₂ 40% / Oléfine [Antonelli et coll., 1998]	1 / 458 / 83	85 °C	5 h	79 % ^b	82 % ^b
RuO ₂ / NaOCl / NaOH / Oléfine [Foglia, Costanzo et coll., 1977]	1 / 200 / 183 / 35	20 °C	1 h	94 %	94 %
RuCl ₃ / NaOCl / Oléfine [Zaidman et coll., 1988]	1 / 600 / 100	1 % Brij [®] 35 pH = 12,5 20 °C	50 mn	80 %	70 %
Ru(acac) ₃ / CH ₃ CO ₃ H / Oléfine [Rüsch gen. Klaas et coll., 1995]	1 / 4400 / 1000	Hexane 70 °C	18 h	52 %	50 %

^a Produits d'oxydation : monométhylester de l'acide azélaïque et acide pélargonique

^b Rendements déterminés par chromatographie gazeuse

En conclusion, parmi tous les co-oxydants étudiés précédemment en présence de catalyseurs à base de métaux de transition, le periodate de sodium semble le plus prometteur pour la coupure oxydante d'oléfines car il présente l'avantage de pouvoir être régénéré. De plus, les réactions utilisant le tétraoxyde de ruthénium conduisent à de bons rendements en acides carboxyliques.

III – Oxydation par le tétraoxyde de ruthénium

A – Généralités

Le tétraoxyde de ruthénium a été isolé pour la première fois en 1860 par Claus [Griffith, 1989], mais il a fallu attendre 1953 pour que RuO_4 soit étudié lors de l'oxydation de composés organiques tels que le phénanthrène [Djerassi et coll., 1953]. Berkowitz et Rylander ont étudié le clivage oxydant de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ (Schéma 12) en aldéhydes [Berkowitz et coll., 1958]. RuO_4 peut être employé pour de nombreuses réactions d'oxydation d'oléfines en époxydes, diols, cétoles, aldéhydes et finalement en acides carboxyliques [Naota et coll., 1998 ; Arends et coll., 2004]. Le tétraoxyde de ruthénium est formé *in situ* en utilisant différents catalyseurs : RuCl_3 , RuO_2 , Ru-ligand [Klawonn et coll., 2004] associés à des co-oxydants tels que NaIO_4 [Lee et coll., 1973], H_5IO_6 [Nuñez et coll., 1989], NaBrO_3 [Berkowitz et coll., 1958], NaOCl [Foglia et coll., 1977], HClO_4 [Thiers et coll., 1948]...

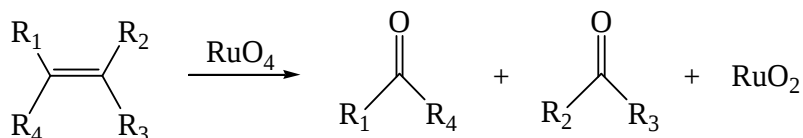


Schéma 12 : Clivage oxydant d'une oléfine par RuO_4

L'utilisation du dioxyde de ruthénium associé au periodate de sodium a été décrite par Dauben et Friedrich pour l'oxydation d'une diphenyle oléfine en acide bicyclique comme le montre le Schéma 13 [Dauben et coll., 1972].

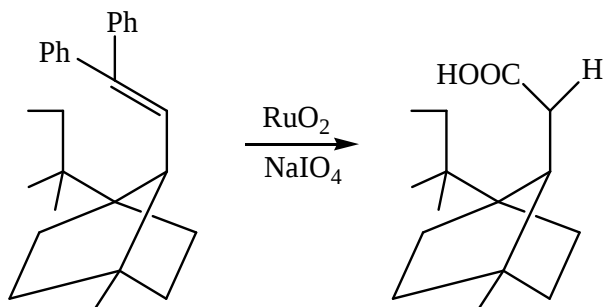


Schéma 13 : Oxydation d'une diphenyle oléfine en acide bicyclique par RuO_4 [Dauben et coll., 1972]

Des réactions d'oxydation autres que celles concernant les oléfines ont également été étudiées avec le tétraoxyde de ruthénium. L'étude de l'oxydation d'un alcool secondaire en cétone par le système $\text{RuCl}_3 / \text{NaBrO}_3$ a permis d'observer les différentes étapes de cette réaction en milieu biphasique $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ (Figure 5).

Le catalyseur Ru (III) ou Ru (IV) est oxydé dans la phase aqueuse en RuO_4 , celui-ci passe alors dans la phase organique où il permet l'oxydation de l'alcool en cétone ce qui entraîne la réduction de RuO_4 en Ru (IV), qui repasse dans la phase aqueuse où il sera réoxydé [Giddings et coll., 1988].

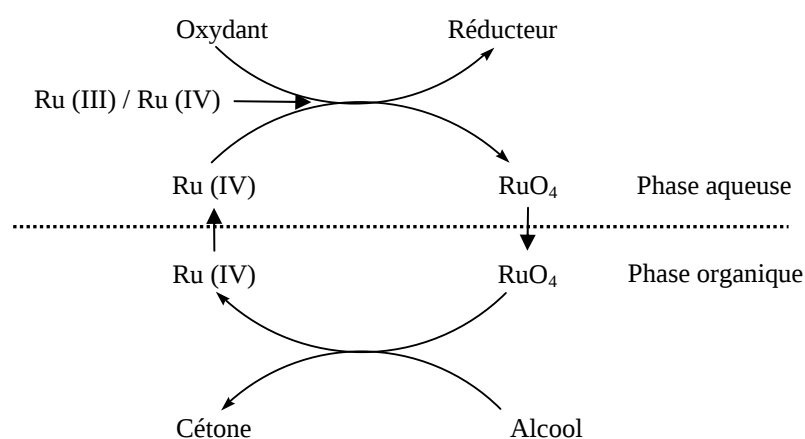


Figure 5 : Oxydation d'un alcool en cétone par $\text{RuCl}_3 / \text{NaBrO}_3$ [Giddings et coll., 1988]

Le système oxydant $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$ a permis la dihydroxylation d'oléfines dans différents mélanges de solvants mono- et biphasiques [Shing et coll., 1999]. En présence de ligands tels que des bipyridines ou la phénanthroline, ce système oxydant peut conduire à l'époxydation des oléfines [Balavoine et coll., 1984].

Le tétraoxyde de ruthénium formé par le système $\text{RuCl}_3 / \text{Oxone}^\text{®} / \text{NaHCO}_3$ ($\text{Oxone}^\text{®}$: $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) a été utilisé par Plietker pour la cétohydroxylation d'oléfines [Plietker, 2003]. Le Schéma 14 représente le mécanisme réactionnel de l'oxydation d'une oléfine par RuO_4 associé à l' $\text{Oxone}^\text{®}$. Ce système oxydant a également été utilisé pour le clivage d'oléfines préférentiellement en aldéhydes [Yang et coll., 2001].

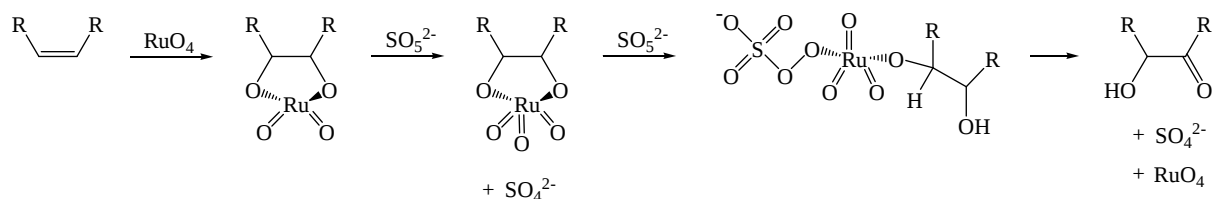


Schéma 14 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation d'une oléfine par le système RuCl₃ / Oxone[®] / NaHCO₃ [Plietker, 2003]

De plus, un procédé mettant en œuvre RuCl₃ supporté sur hydroxyapatite a utilisé le système RuHAP / Oxone[®] / NaHCO₃ pour l'oxydation d'oléfines en aldéhydes ou en acides [Ho et coll., 2004]. RuHAP a également été associé à NaIO₄ dans différents mélanges de solvants organiques pour oxyder les oléfines en diol ou en aldéhydes. Ce type de catalyseur supporté possède l'avantage de permettre le recyclage et la réutilisation du ruthénium. Pour autant, si ce système est efficace pour la réaction de dihydroxylation d'oléfines, il ne présente pas suffisamment de réactivité pour la coupure oxydante d'acides gras (environ 16 % de conversion pour l'oléate de méthyle). Les systèmes catalytiques non supportés restent pour l'instant les plus efficaces pour le clivage oxydant d'acides gras en acides carboxyliques.

La coupure oxydante de l'acide oléique, de l'oléate de méthyle et de l'oléate de sodium a été effectuée par le tétraoxyde de ruthénium formé *in-situ* à l'aide des catalyseurs RuCl₃ ou RuO₂ associé à NaOCl ou à CH₃CO₃H [Warwel et coll., 1997]. Le Tableau 6 regroupe les résultats de ces réactions. Le clivage de l'acide oléique par RuCl₃ associé à l'acide peracétique aboutit à un rendement de 77 % en acide azélaïque, probablement dû à la formation d'époxyde durant la réaction. L'oxydation par RuO₂ en présence d'hypochlorite de sodium conduit à des rendements sensiblement plus élevés pour l'oléate de sodium que pour l'oléate de méthyle. Ceci peut être expliqué par la meilleure solubilité de l'oléate de sodium en milieu aqueux où se situe le système oxydant. Nous avons voulu reproduire l'oxydation en présence de 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaOCl mais n'avons obtenu que des rendements en acide azélaïque et pélargonique de l'ordre de 8 %.

Tableau 6 : Clivage de dérivés de l'acide oléique par des catalyseurs au ruthénium associés à différents co-oxydants [Warwel et coll., 1997]

Réactif	Catalyseur	Co-oxydant	Rendement en acide azélaïque ¹
Acide oléique	RuCl ₃	CH ₃ CO ₃ H ²	77%
Oléate de méthyle	RuO ₂	NaOCl	84%
Oléate de sodium	RuO ₂	NaOCl	94%

¹ Rendements en acide pélargonique comparables à ceux obtenus pour l'acide azélaïque

² Acide peracétique concentré (55%)

Ces résultats intéressants lors de la coupure oxydante de l'acide oléique par le tétraoxyde de ruthénium nous ont incité à étudier le système RuCl₃ / NaIO₄.

B – Clivage oxydant par le système RuCl₃ / NaIO₄

En 1981, Sharpless décrit un système catalytique oxydant associant RuCl₃ et NaIO₄ dans un mélange de solvants H₂O/CH₃CN/CCl₄ (3/2/2). Comparativement aux autres systèmes, celui-ci semble être le plus abouti pour le clivage d'oléfines en acides carboxyliques [Sharpless et coll., 1981]. Dans son étude, Sharpless insiste tout d'abord sur l'importance de l'acétonitrile qui empêche l'inactivation catalytique du ruthénium se manifestant par la formation de complexes entre les acides carboxyliques et le ruthénium à des degrés d'oxydation inférieurs à VIII. Il souligne également le rôle important que joue le tétrachlorure de carbone qui permet de stabiliser le tétraoxyde de ruthénium durant la réaction tout en restant inerte : RuO₄ réagit violemment avec de nombreux solvants organiques. En effet, Martin a montré que le coefficient de partage de RuO₄ entre l'eau et CCl₄ était de 1/59 [Djerassi et coll., 1953]. De précédentes études ont montré que le clivage oxydant d'oléfines nécessitait entre 1 % et 5 % molaire de catalyseur au ruthénium [Kebly et coll., 1968]. En utilisant le système 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄, Sharpless a oxydé le (E)-5-décène et le 1-décène en acides pentanoïque et pélargonique avec des rendements respectifs de 88 % et 89%.

Si le tétrachlorure de carbone semble essentiel lors de la réaction d'oxydation d'oléfines en présence de tétraoxyde de ruthénium, il est aussi un solvant toxique pour l'homme et l'environnement et supposé cancérigène : il pose des problèmes environnementaux et industriels [INERIS, 2007].

De plus, compte tenu des décisions internationales prises pour protéger la couche d'ozone, la production et l'importation du tétrachlorure de carbone dans l'Union européenne ne sont plus autorisées depuis le 1er janvier 1995 et son utilisation est interdite sauf dérogation éventuelle [Règlement CE N° 2037/2000, 2000]. Sa substitution a donc été étudiée notamment pour les réactions d'oxydation.

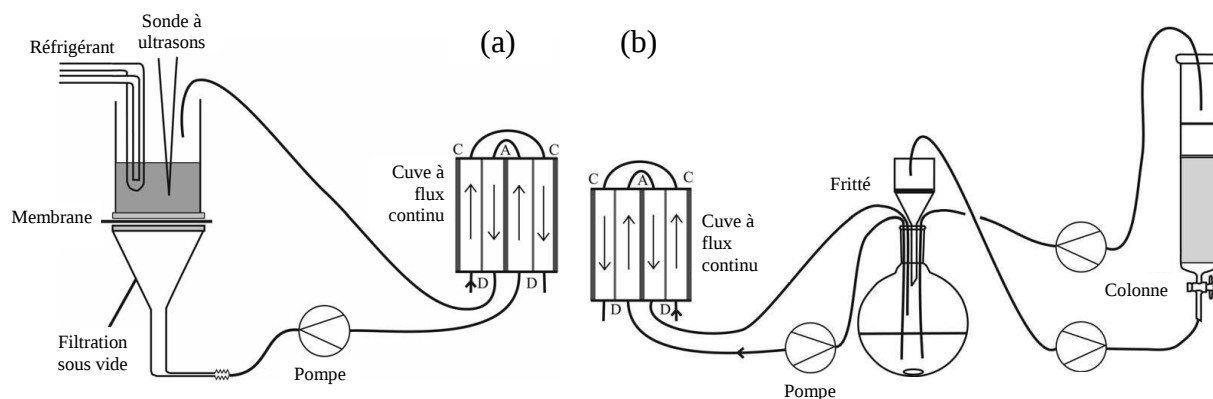
Bäumer et Schäfer ont réalisé l'oxydation du 1-décène par le système de Sharpless en substituant CCl_4 par CH_2Cl_2 et CHCl_3 , les rendements respectifs en acide pélargonique diminuent de 81 % à 64 % et 49 %. L'oxydation du 1-décène et de l'oléate de méthyle a été effectuée dans un mélange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOH}$ sous irradiation ultrasonore ou avec l'oléfine adsorbée sur diatomite (Chromosorb W) [Bäumer et coll., 2003]. Le Tableau 7 compare les résultats obtenus avec le système de Sharpless et les autres systèmes oxydants.

Tableau 7 : Oxydation d'oléfines par $\text{RuCl}_3 / \text{IO}_4^-$ par différents systèmes avec ou sans régénération des periodates [Bäumer et coll., 2003]

Réactif	Produit	Sharpless $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{CCl}_4$	Ultrasons $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOH}$	Diatomite $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOH}$
1-décène	Acide pélargonique	81 % (79 %)	83-91 % (79 %)	85-92 % (78 %)
Oléate de méthyle	Azélate de diméthyle	60 % (51 %)	74 % (65 %)	63 % (59 %)
	Acide pélargonique	78 % (62 %)	72 % (57 %)	66 % (61 %)

Anode : PbO_2/Ti ; Cathode : Pt ; () Rendements avec régénération des periodates

Bäumer et Schäfer ont également étudié, lors de l'oxydation du 1-décène et de l'oléate de méthyle par $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$, la régénération électrochimique des periodates par électrolyse indirecte des iodates sur une anode de titane recouvert d'oxyde de plomb [Bäumer et coll., 2003]. Les résultats obtenus avec régénération électrochimique des periodates ont été ajoutés au Tableau 7. Les rendements en acide pélargonique et en azélate de diméthyle ont tendance à diminuer avec régénération. La Figure 6 présente les montages expérimentaux de la régénération des periodates lors de la réaction sous ultrasons (a) ou avec l'oléfine adsorbée sur diatomite (b).



A : anode ; C : cathode ; D : Diaphragme ; Colonne remplie de diatomite (Chromosorb W)

Figure 6 : Oxydation d'oléfines sous ultrasons (a) ou adsorbées sur diatomite (b) couplée à une cellule de régénération électrochimique des periodates [Bäumer et coll., 2003]

Le recyclage de la solution de periodate a été étudié pour le clivage du 1-décène sous ultrasons. Après réaction, les produits d'oxydation sont extraits de la phase aqueuse. La concentration en iodates et en periodates a été déterminée par iodométrie puis ajustée à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution obtenue a pu être électrolysée et utilisée 5 fois sans que le rendement en acide pélargonique ne soit grandement perturbé (Tableau 8).

Tableau 8 : Oxydation du 1-décène par $\text{RuCl}_3 / \text{IO}_4^-$ avec recyclage des periodates [Bäumer et coll., 2003]

Cycle d'électrolyse	1	2	3	4	5	Moyenne
Rendement en acide pélargonique	68%	53%	69%	62%	58%	62%

La quantité de periodate peut ainsi être diminuée de 4,1 eq. à 0,2 eq., soit une réduction de 95 %. De plus, pour les oxydations effectuées avec les oléfines adsorbées sur diatomite, le support peut être régénéré et RuO_2 obtenu, pourrait être réoxydé en RuO_4 par NaIO_4 .

Lors de sa thèse au laboratoire, F. Zimmermann a également montré que le tétrachlorure de carbone utilisé par Sharpless pouvait être substitué lors du clivage oxydant de l'acide oléique par d'autres solvants organiques tels que l'acétone, le cyclohexane ou de l'acétate d'éthyle (Tableau 9). Il en résulte que l'acétate d'éthyle est le meilleur solvant avec un rendement en acide azélaïque comparable à celui obtenu par le système de Sharpless (73 %) mais avec un temps de réaction plus court [Zimmermann, 2005].

Tableau 9 : Oxydation de l'acide oléique par 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ [Zimmermann, 2005]

Solvants	Ultrasons	Temps de réaction	Rendement en acide azélaïque*
H ₂ O/MeCN/CCl ₄	-	4 h 30	70 %
H ₂ O/MeCN/Acétone	-	4 h 30	69 %
H ₂ O/MeCN/Cyclohexane	-	48 h	71 %
H ₂ O/MeCN/AcOEt	-	2 h	73 %
H ₂ O/MeCN/AcOEt	)))	45 mn	81 %

* Rendement en produit isolé

Il a également montré que l'utilisation d'ultrasons avait une influence favorable sur le temps de réaction et les rendements lors de l'oxydation de l'acide oléique par le système 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ dans le mélange de solvant H₂O/MeCN/AcOEt (3/2/2). De plus, une extension de ce milieu réactionnel à d'autres acides gras et alcènes a été effectuée avec de bons rendements en mono- et diacides carboxyliques [Zimmermann et coll., 2005].

C – Aspect mécanistique

Le mécanisme du clivage oxydant d'une oléfine par le tétraoxyde de ruthénium généralement admis (Schéma 15) met en jeu un ester cyclique ruthénate qui est ensuite clivé en cétone ou en aldéhyde ce dernier pouvant être à son tour oxydé en acides carboxyliques dans le milieu réactionnel. En fin de réaction, le dioxyde de ruthénium est ensuite oxydé en tétraoxyde de ruthénium.

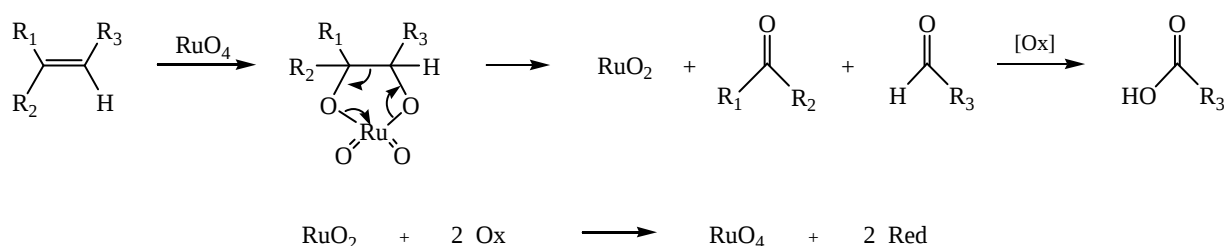


Schéma 15 : Mécanisme général du clivage oxydant d'une oléfine par RuO₄

Lors de leur étude sur le clivage oxydant d'une oléfine par le système $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$, Bäumer et Schäffer ont également proposé un mécanisme réactionnel [Bäumer et coll., 2003]. Le Schéma 16 représente le cycle catalytique de l'oxydation d'une oléfine par RuO_4 , cette réaction comporte 4 étapes :

1. Oxydation de l'oléfine par le tétraoxyde de ruthénium en diol
Réduction de RuO_4 en RuO_4^{2-} puis réoxydation en RuO_4
2. Clivage du diol par le periodate en aldéhydes
3. Suroxydation des aldéhydes en acides carboxyliques par le tétraoxyde de ruthénium
Réduction de RuO_4 en RuO_3
4. Oxydation du trioxyde de ruthénium en tétraoxyde de ruthénium par NaIO_4

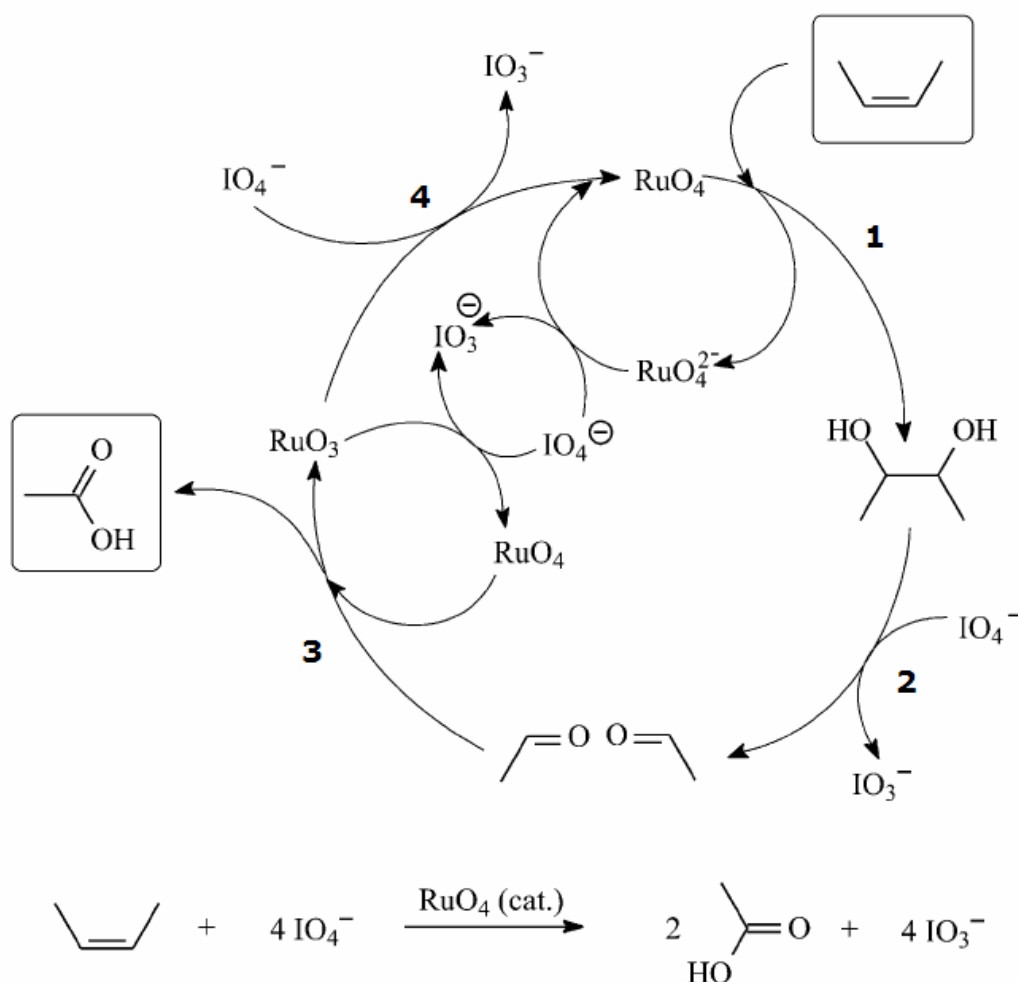


Schéma 16 : Clivage oxydant d'oléfines par $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$ [Bäumer et coll., 2003]

Une étude mécanistique basée sur des calculs de chimie quantique concernant le clivage oxydant de l'éthylène par RuO_4 (par rapport à OsO_4) [Frunke et coll., 2004] propose le mécanisme présenté sur le Schéma 17. D'après les calculs, l'ester cyclique ruthénate **1** réagit avec une autre molécule d'oléfine pour conduire après oxydation au ruthéniumoxo(VI)-bis(2,5-dioxolane) **2**, puis au ruthénium(VIII)-dioxo-bis(2,5-dioxolane) **3**. Différents travaux ont permis de mettre en évidence et d'isoler l'intermédiaire **2** [Albarella et coll., 1995 ; Piccialli, 2000]. L'intermédiaire **3** est ensuite clivé en aldéhydes puis oxydés en acides carboxyliques. Frunzke explique que lors de l'oxydation de l'éthylène par RuO_4 , l'intermédiaire diol n'est pas formé. En effet, les composés au ruthénium à fort degré d'oxydation, tels que le composé **3**, sont instables et sont préférentiellement clivés qu'hydrolysés (contrairement aux dérivés de l'osmium).

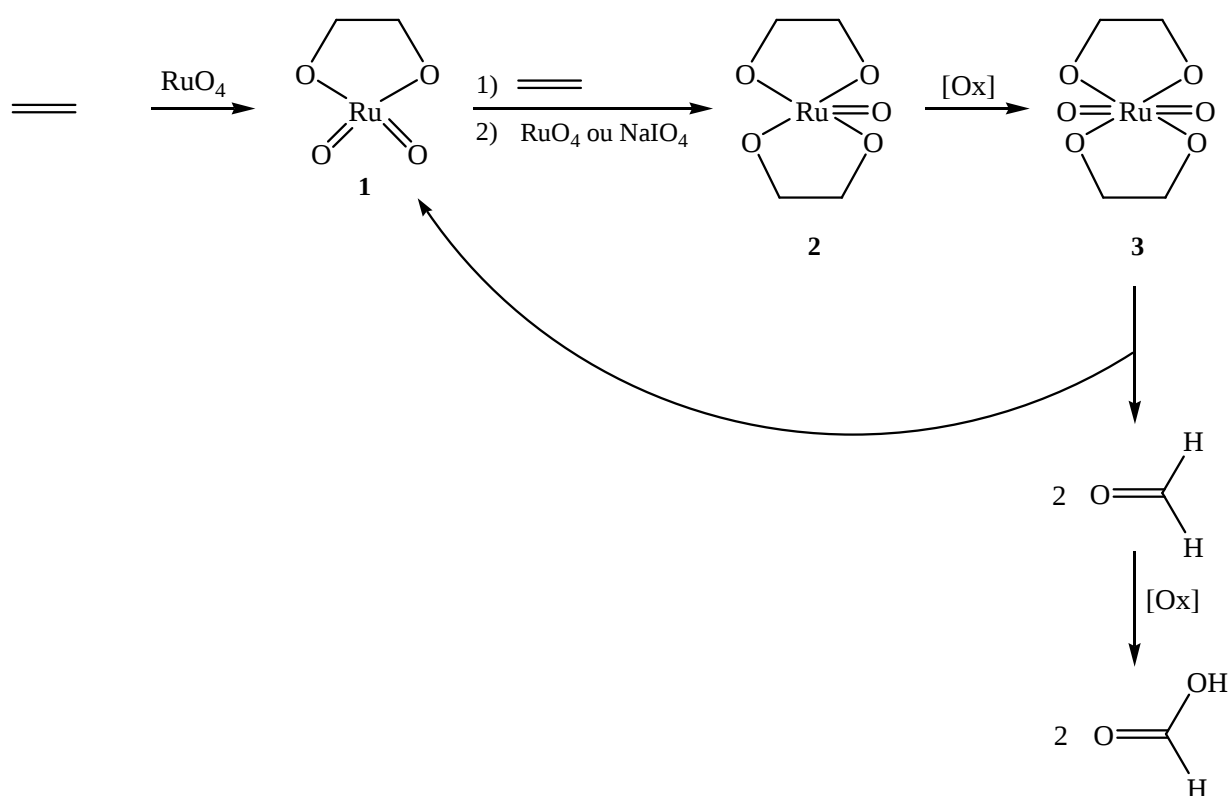


Schéma 17 : Mécanisme du clivage oxydant de l'éthylène par RuO_4
 [Frunke et coll., 2004]

Conclusion

Les produits issus du pétrole sont encore fortement utilisés dans l'industrie chimique, mais un changement est en train de s'opérer avec le développement de composés issus de la biomasse. Depuis quelques années, les huiles végétales sont davantage utilisées comme matières premières dans l'industrie chimique afin de pallier l'épuisement programmé du pétrole. En effet, elles présentent de nombreuses propriétés qui leur permettent d'être utilisées notamment comme biocarburant, biosolvant... Ces huiles une fois hydrolysées sont composées d'acides gras saturés, mono et poly-insaturés. Les acides mono-insaturés peuvent subir une coupure oxydante afin de conduire à des acides carboxyliques. Dans le cas de l'acide oléique, composé majoritaire des huiles d'olive, de colza et de tournesol, la réaction conduit aux acides azélaïque et pélargonique. Industriellement, la production d'acide azélaïque est effectuée par ozonolyse de l'acide oléique. Cependant, cette réaction posant de nombreux problèmes, différents systèmes oxydants ont été étudiés afin de la remplacer.

Parmi ces systèmes, l'utilisation d'un catalyseur au ruthénium associé à un co-oxydant semble la plus judicieuse. Afin de former *in-situ* le tétraoxyde de ruthénium, nous avons choisi le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 développé par Sharpless. Initialement, ce système nécessitait un mélange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{CCl}_4$ (3/2/2) pour permettre l'oxydation d'oléfines. Le clivage oxydant de l'acide oléique a été réalisé par RuCl_3 / NaIO_4 et des études ont permis de substituer le tétrachlorure de carbone par d'autres solvants moins toxiques. L'utilisation d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOEt}$ ayant donné des résultats satisfaisants, nous nous proposons d'optimiser l'oxydation de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique en éliminant CCl_4 et en limitant l'utilisation de solvants organiques, par utilisation conjointe d'émulsifiant et d'ultrasons.

CHAPITRE II

PRODUCTION DES ACIDES AZELAIQUE ET
PELARGONIQUE PAR CLIVAGE OXYDANT
DE L'ACIDE OLEIQUE

Introduction

Le chapitre bibliographique nous a rappelé que le système catalytique oxydant $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$ a été modifié à différentes reprises depuis son utilisation par Sharpless. Pour autant, l'influence à la fois de la présence d'émulsifiant et d'une irradiation ultrasonore n'a, à notre connaissance, pas été décrite, en particulier pour les acides gras.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons quelques aspects expérimentaux puis la mise en œuvre d'un plan d'expériences pour l'optimisation de la coupure oxydante de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique. Nous proposerons par la suite une extension de cette réaction d'oxydation et discuterons de la formation surprenante d'un troisième produit d'oxydation : l'acide 9,10-dioxostéarique.

I – Oxydation de l'acide oléique par $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$ sous ultrasons

A – Quelques aspects expérimentaux

Le clivage oxydant de l'acide oléique est effectué dans un tricol sous irradiation ultrasonore à l'aide d'une sonde à ultrasons (Sonics 130W) comme l'indique la Figure 7-a. Le suivi de la réaction est assuré par des prélèvements réguliers pour analyses RMN ^1H et CG/SM. La conversion est totale lorsque l'acide oléique (ou l'oléfine) n'est plus présent(e) dans le milieu réactionnel. De plus, la fin de la réaction d'oxydation s'accompagne d'un net changement de couleur : la solution passant du noir au jaune vif (Figure 7-b) caractéristique de la présence du tétraoxyde de ruthénium [Piatak et coll., 1969]. Les mono- et diacides produits lors de l'oxydation sont extraits à l'acétate d'éthyle puis purifiés à l'eau (Partie Expérimentale). Les rendements indiqués sont donc des rendements en produits isolés et purifiés. Au cours de la réaction, nous sommes en présence d'un milieu hétérogène (solide / liquide) : le periodate et/ou le iodate de sodium sont partiellement solubles. Il est possible d'obtenir deux phases aqueuses non miscibles selon la quantité d'acétate d'éthyle présente.

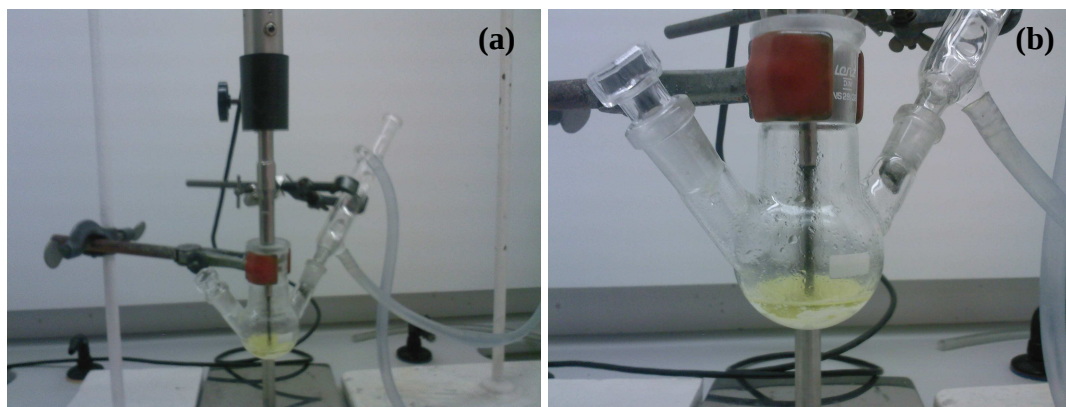


Figure 7 : Oxydation de l'acide oléique sous ultrasons après conversion totale

Lors de ses expériences Sharpless a utilisé le chlorure de ruthénium III hydraté ($\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$). Pour réaliser l'oxydation de l'acide oléique ainsi que d'autres oléfines, nous avons choisi d'utiliser également $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

1 – Détermination de la quantité d'eau dans $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Le chlorure de ruthénium III étant particulièrement hygroscopique, nous avons donc choisi d'utiliser $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour éviter des imprécisions lors de la pesée. Le fabricant Acros Organics indique que ce réactif contient théoriquement 35-40 % de ruthénium en masse. Une Analyse ThermoGravimétrique (ATG) a donc été réalisée sur un échantillon de chlorure de ruthénium III hydraté pour déterminer la teneur en ruthénium. La Figure 8 présente le thermogramme obtenu pour $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (courbe noire). Afin de mieux visualiser la perte en eau, la dérivée de la masse par rapport à la température a été tracée (courbe bleue). Une perte de 1,962 mg a été observée pour un échantillon de 9,424 mg, ce qui correspond à 20,8 % d'eau. Le catalyseur correspond donc à $\text{RuCl}_3 \cdot 2,9 \text{ H}_2\text{O}$, le réactif contient donc 39 % de ruthénium.

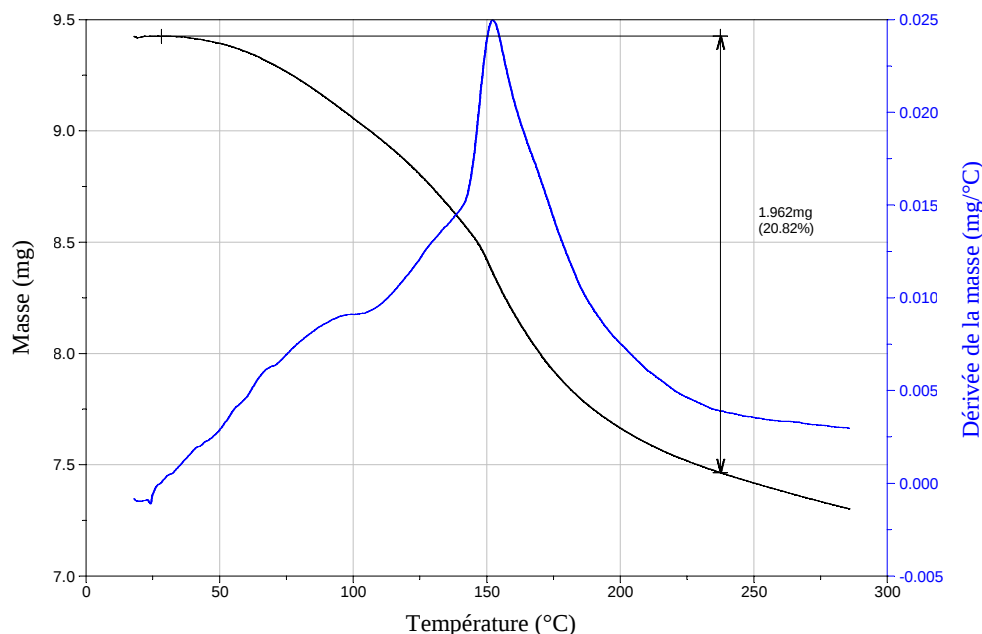


Figure 8 : Analyse ThermoGravimétrique de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Le clivage oxydant de l'acide oléique et d'autres oléfines par le système catalytique $\text{RuCl}_3 / \text{NaIO}_4$ ayant déjà été étudié sous agitation magnétique, la réaction sous irradiation ultrasonore va être développée.

2 – L'irradiation ultrasonore

La gamme de fréquence des ultrasons est comprise entre 16 kHz et 200 MHz. Les ultrasons de basse et haute fréquence (de 18 kHz à 1 MHz) sont utilisés à faible puissance (< 1 Watt) pour des contrôles non destructifs [Dumont-Fillon, 1996] et à forte puissance pour l'extraction solide-liquide et la sonochimie. Les ultrasons de très haute fréquence sont généralement réservés au diagnostic.

La sonochimie est l'application des ultrasons (US) à une réaction chimique : elle est en plein développement depuis vingt ans dans différents secteurs d'activités, tels que l'industrie chimique, le domaine pharmaceutique, cosmétique et l'industrie agroalimentaire [Luche et coll., 1998].

2.1 – Principe des ultrasons

Les ultrasons sont des ondes acoustiques générées par un transducteur par effet piézo-électrique inverse. En effet, une différence de potentiel alternative appliquée entre les deux faces d'un cristal conduit à des oscillations avec une fréquence propre au cristal. La propagation de cette onde dans un milieu liquide n'est pas continue et entraîne une succession de compressions et de dépressions autour d'une valeur moyenne (Figure 9). L'organisation du milieu réactionnel est perturbée par l'onde, qui va jusqu'à provoquer la rupture de cohésion du milieu [Suslick et coll., 1999]. Les ultrasons mettent en jeu des phénomènes dits de cavitation, correspondant à la formation de bulles de gaz dans un liquide lorsque la pression en un point de celui-ci devient inférieure à sa pression de vapeur saturante [Mason, 1988]. Les bulles de cavitation ainsi formées sont alors soumises à l'onde ultrasonore qui provoque leur oscillation, leur croissance, leur résonance et leur implosion. Cette phase engendre, à des endroits très localisés, des températures de l'ordre de 5 000 K et des pressions d'environ 1 000 atmosphères, ce qui constitue la théorie du point chaud [Suslick, 2001].

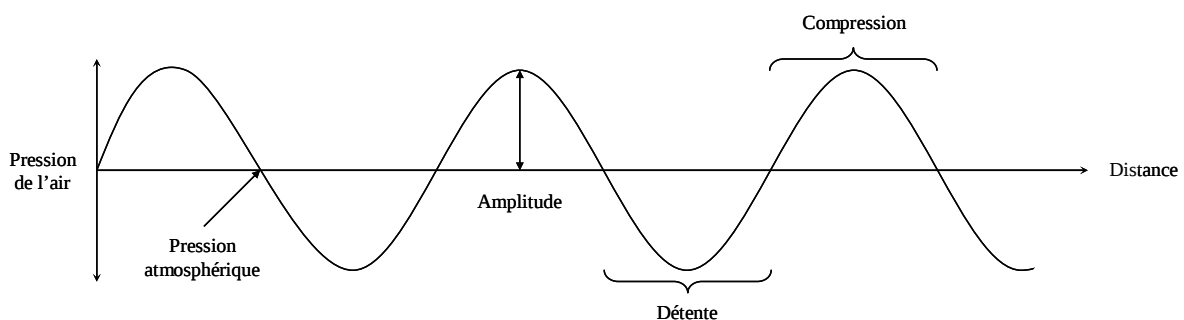


Figure 9 : Propagation d'une onde acoustique dans un milieu liquide

Il existe deux types de cavitation selon l'amplitude de la variation de pression. A faible amplitude, la bulle de cavitation répond de façon linéaire, son diamètre varie simultanément à la pression ; il s'agit de la cavitation stable qui ne conduit pas aux phénomènes sonochimiques. A forte amplitude de variation de pression, la réponse de la bulle devient non linéaire. Elle va augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique pour laquelle elle entre en résonance avec l'onde incidente ; c'est le phénomène de cavitation transitoire qui conduit aux effets sonochimiques [Pétrier et coll., 2008].

Actuellement, dans l'eau, il est généralement admis que les fréquences basses (de 20 à 80 kHz) permettent d'obtenir des bulles de cavitation transitoire relativement peu nombreuses mais de dimensions élevées, ce qui privilégie les effets physiques par rapport aux effets chimiques. Pour des hautes fréquences (de 150 à 2 000 kHz), les bulles de cavitation transitoire possèdent un diamètre plus faible favorisant la production de radicaux hydroxyles et en conséquence les réactions d'oxydation radicalaires des solvants organiques hydrophiles.

Les ultrasons entraînent deux types de réactions : physiques (basées sur les effets mécaniques et thermiques des ultrasons) et chimiques (basées sur la formation de radicaux libres par fragmentation du solvant). Ils peuvent produire différents effets, tels que l'augmentation de la vitesse de réaction, l'amélioration des performances de catalyseurs par transfert de phase, l'augmentation de la réactivité des réactifs et des catalyseurs. De plus, les conditions ambiantes d'un système réactionnel peuvent modifier l'intensité de la cavitation, ce qui affecte alors la vitesse et/ou le rendement de la réaction chimique. L'apparition de la cavitation acoustique dans un milieu liquide dépend d'un grand nombre de paramètres : la puissance et la fréquence des ultrasons, la nature du solvant, la présence d'impuretés (germes de cavitation), la pression et la température ambiante.

Il existe trois grands types de réaction [Luche et coll., 1990] permettant d'expliquer les phénomènes observés lors de l'utilisation d'ultrasons en chimie organique :

✱ Les réactions en milieu homogène : elles sont généralement liées aux effets chimiques des ultrasons, car la réaction est effectuée à proximité des bulles de cavitation qui influencent alors le mécanisme réactionnel. En système aqueux, des radicaux $\text{OH}^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$ sont produits et génèrent de l'eau oxygénée qui peut ensuite interférer dans la réaction.

✱ Les réactions en milieu hétérogène : elles ne sont affectées que par les effets physiques des ultrasons, tels que la formation de microémulsions ou la réduction de la taille des particules. Lors de la formation d'une bulle de cavitation près de l'interface entre deux solvants non miscibles une déformation de la bulle est observée. Ce phénomène entraîne la formation de "microjets" de liquide permettant l'injection de microgouttes d'une phase dans l'autre. Les émulsions obtenues sont plus fines et plus stables et permettent un transfert de matière efficace. En effet, les ultrasons sont quelquefois présentés comme des agents physiques de transfert de phase.

✱ Les réactions ambivalentes : elles bénéficient à la fois des effets chimiques et physiques des ultrasons.

L'utilisation des ultrasons pour des réactions chimiques présente néanmoins certaines contraintes et limitations liées aux principes de la sonochimie. En effet, la reproductibilité des résultats nécessite d'utiliser le même appareil et de suivre scrupuleusement le protocole expérimental. De plus, l'inhomogénéité du champ ultrasonore pose des problèmes pour la reproductibilité mais également pour la compréhension des phénomènes mis en jeu lors d'une réaction [Draye et coll., 2009].

2.2 – Influence des ultrasons sur l'oxydation d'oléfines

Au laboratoire, F. Zimmermann a déterminé empiriquement l'amplitude ultrasonore optimale lors de l'oxydation de l'acide oléique par le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 dans le mélange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOEt}$ (3/2/2). La fréquence des ultrasons utilisés est de 20 kHz pour une puissance maximale de 130 W. La Figure 10 montre l'évolution du temps de réaction en fonction de la puissance ultrasonore affichée par le processeur de la sonde à ultrasons. Le clivage de l'acide oléique est réalisé en un minimum de temps pour une puissance ultrasonore de 52 W.

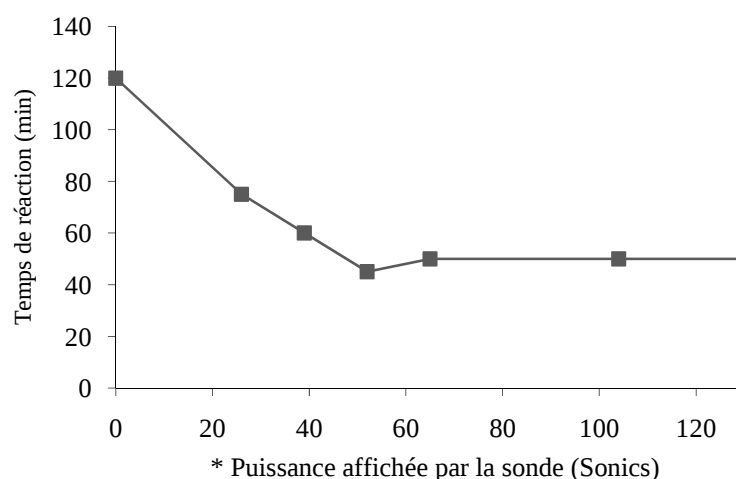


Figure 10 : Optimisation de l'amplitude ultrasonore pour l'oxydation de l'acide oléique par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOEt}$ (3/2/2)

L'oxydation de l'acide oléique a également été effectuée avec d'autres mélanges de solvants lors d'expériences préliminaires (Tableau 10). Les ultrasons permettent de diminuer le temps de réaction tout en augmentant légèrement le rendement en acide azélaïque (Essais 1 et 2). Lorsque le milieu réactionnel s'enrichit en eau (Essai 3) ou quand un des deux solvants organiques est éliminé (Essai 4 et 5) les rendements diminuent fortement. Dans l'eau (Essai 6), le taux de conversion n'est plus que de 30 % et l'acide azélaïque n'est obtenu qu'avec un rendement de 4 %.

Tableau 10 : Clivage oxydant de l'acide oléique par 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ dans différents mélanges de solvants en présence d'ultrasons ou sous agitation magnétique

Essai	Mélange de solvants	Proportion (mL)	US	Temps	Conversion	Rendement en acide azélaïque
1	H ₂ O/MeCN/AcOEt	3/2/2	-	2 h	100 %	73 %
2	H ₂ O/MeCN/AcOEt	3/2/2	)))	45 mn	100 %	81 %
3	H ₂ O/MeCN/AcOEt	5/1/1	)))	1 h	100 %	51 %
4	H ₂ O/MeCN	6/1	)))	1 h	100 %	41 %
5	H ₂ O/AcOEt	4/3	)))	1 h	100 %	41 %
6	H ₂ O	7	)))	8 h	30 %	4 %

Les ultrasons permettent, entre autre, d'augmenter la surface de contact entre les réactifs et le milieu oxydant en générant une émulsion. Nous avons souhaité étudier l'influence des émulsifiants lors de la coupure oxydante de l'acide oléique.

3 – Utilisation d'émulsifiants ou de catalyseurs par transfert de phase

Les catalyseurs par transfert de phase ont été étudiés lors d'oxydation d'oléfines par le permanganate de potassium [Weber et coll., 1972]. Foglia a effectué l'oxydation d'alcènes par KMnO₄ ou RuO₄ associé à NaOCl en présence d'un catalyseur par transfert de phase le TBAB (bromure de tertibutylammonium).

Il a observé que l'oxydation d'oléfines par RuO₄ avait lieu dans la phase organique, puis le dioxyde de ruthénium (RuO₂) formé migrerait à l'interface afin d'être oxydé par le co-oxydant présent dans la phase aqueuse.

En ajoutant un catalyseur pas transfert de phase, Foglia suppose que l'ion hypochlorite (ClO^-) est transféré de la phase aqueuse vers la phase organique [Foglia et coll., 1977]. Garti et Avni ont réalisé l'étude de l'oxydation de l'acide oléique par KMnO_4 dans une émulsion huile dans eau avec différents types d'émulsifiants. Ils ont observé que la nature de l'émulsifiant avait une grande importance sur la conversion de l'acide oléique [Gartni et coll., 1981].

Les émulsifiants ont fait l'objet de plusieurs études concernant l'oxydation d'acides gras, notamment l'acide oléique par RuCl_3 associé à NaOCl en présence de Brij[®] 35 (éther de polyoxyéthylène lauryle). Une émulsion huile/eau, constituée de gouttelettes, est formée durant la réaction et le clivage de la double liaison a lieu à l'interface des gouttelettes d'huile. [Zaidman et coll., 1988].

Khan a montré, lors de ses expériences sur la régénération des periodates, que IO_4^- pouvait être transféré de la phase aqueuse vers la phase organique par action d'un catalyseur par transfert de phase le TBHS (hydrogénosulfate de tétrabutylammonium) [Khan et coll., 2003].

Afin de vérifier l'efficacité des émulsifiants, nous avons procédé au clivage oxydant de l'acide oléique par RuCl_3 / NaIO_4 dans un milieu particulièrement défavorable à la réaction constitué uniquement d'eau. En effet, malgré 8 heures de réaction sous ultrasons, la conversion de l'acide oléique n'est que de 30 % (Tableau 10, Essai 6). Ce résultat n'est pas totalement étonnant, Sharpless ayant indiqué lors de son étude sur l'oxydation d'oléfines par le tétraoxyde de ruthénium, que le tétrachlorure de carbone et l'acétonitrile étaient absolument nécessaires.

Pour cette étude, nous avons choisi comme émulsifiant le chlorure de méthyltrioctylammonium (Aliquat[®] 336) car il est peu coûteux et non toxique. De plus, il est souvent utilisé lors de l'oxydation d'oléfines afin de réaliser le transfert d'anion de la phase aqueuse vers la phase organique (ou *vice versa*). Le système oxydant 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 associé à l'Aliquat[®] 336 conduit, en 8 heures, à une conversion totale de l'acide oléique ainsi qu'à des rendements inférieurs à 60 % en acide azélaïque (Figure 11).

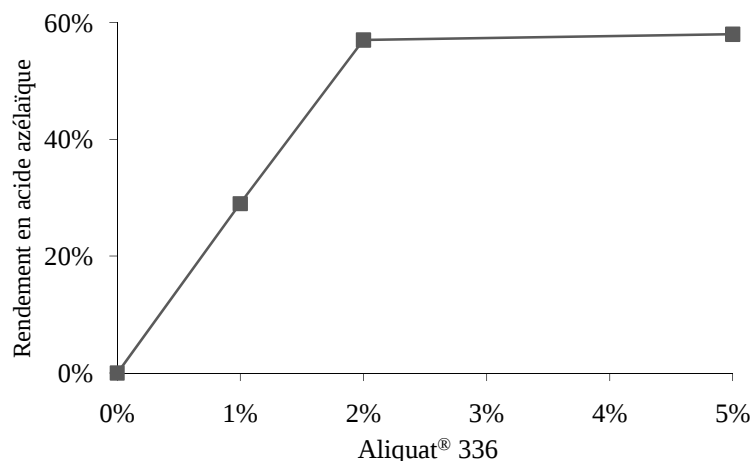


Figure 11 : Coupure oxydante de l'acide oléique dans l'eau par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – x % Aliquat® 336 dans l'eau en 8h sous agitation magnétique

A partir de 2 % molaire d'Aliquat® 336, les rendements en acide azélaïque atteignent un palier à 57 %. Cette quantité a donc été retenue pour réaliser l'oxydation de l'acide oléique dans l'eau sous irradiation ultrasonore à l'aide de différents types d'émulsifiants.

4 – Association émulsifiant - ultrasons

Deux grands types d'émulsifiants ont été étudiés, les non-ioniques (Brij® et Tween®) et les cationiques (ammoniums quaternaires et phosphonium) :

- ✱ Brij® : éther de polyoxyéthylène(23) lauryle (Brij® 35)
éther de polyoxyéthylène(2) cétyle (Brij® 52)
- ✱ Tween® : monolaurate de polyoxyéthylène(20) sorbitane (Tween® 20)
mono-oléate de polyoxyéthylène(20) sorbitane (Tween® 80)
- ✱ Ammoniums quaternaires : Aliquat® 336 (chlorure de méthyltrioctylammonium)
TBAB (bromure de tetrabutylammonium)
TTAB (bromure de tetradécyltriméthylammonium)
- ✱ Phosphonium : $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{PBr}$ (bromure de cétyltributylphosphonium)

Ces différents émulsifiants, utilisés pour le clivage oxydant de l'acide oléique dans l'eau, sont présentés dans le Schéma 18.

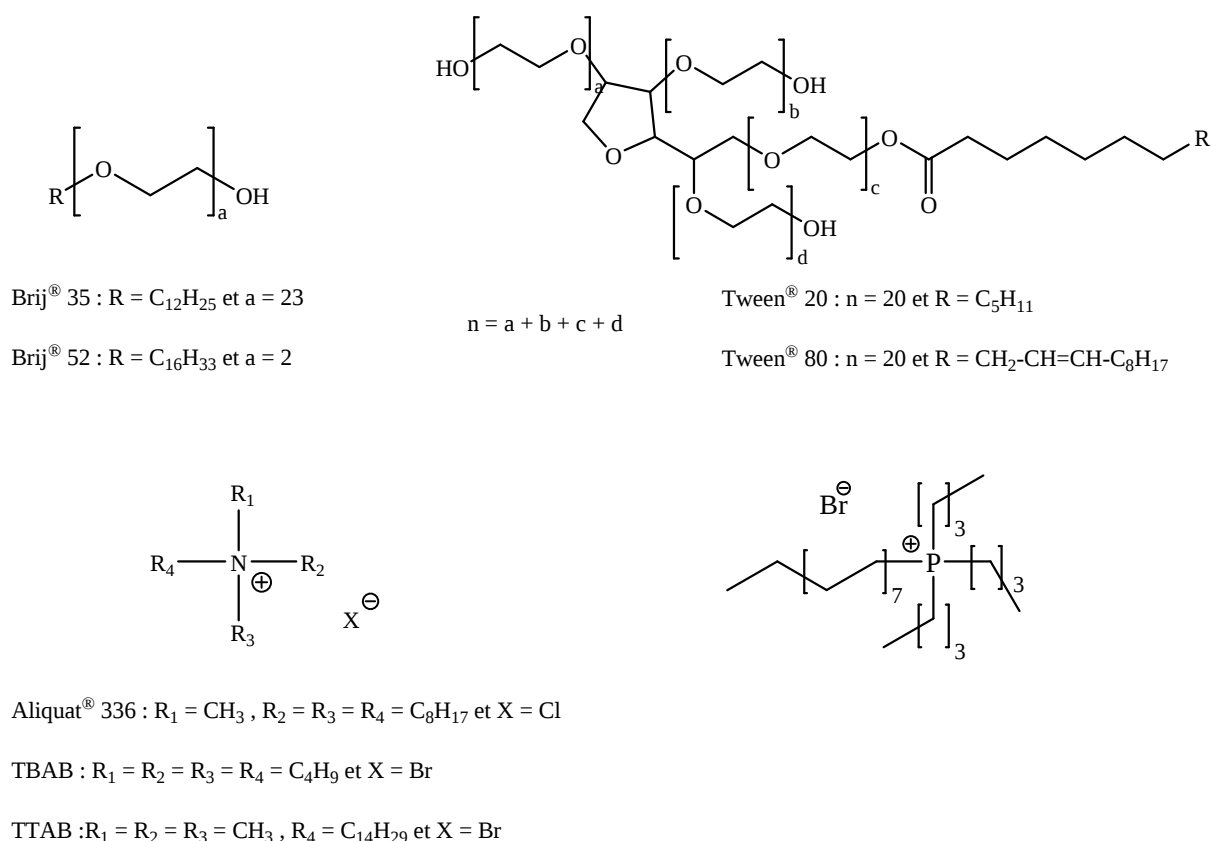


Schéma 18 : Différents types d'émulsifiants non-ioniques et cationiques testés

Les résultats obtenus pour l'oxydation par RuCl₃ / NaIO₄ dans l'eau sous ultrasons sont regroupés sur la Figure 12. La réaction sans ajout d'émulsifiant ne conduit qu'à 4 % de rendement en acide azélaïque pour une conversion de 30 % en acide oléique. Les Brij[®] n'ont pas été retenus car la réaction ne permettait pas une conversion totale de l'acide oléique. Les meilleurs rendements en acide azélaïque sont obtenus pour le clivage en présence de Tween[®] 20 et d'Aliquat[®] 336 avec 62 %. L'Aliquat[®] 336 est privilégié pour l'oxydation de l'acide oléique car le Tween[®] 20 est extrait avec les produits d'oxydation (il en est de même pour les autres émulsifiants testés). La réaction conduit alors, en présence de 2 % d'Aliquat[®] 336, à des rendements en acides azélaïque et pélargonique respectivement de 62 % et 99 %.

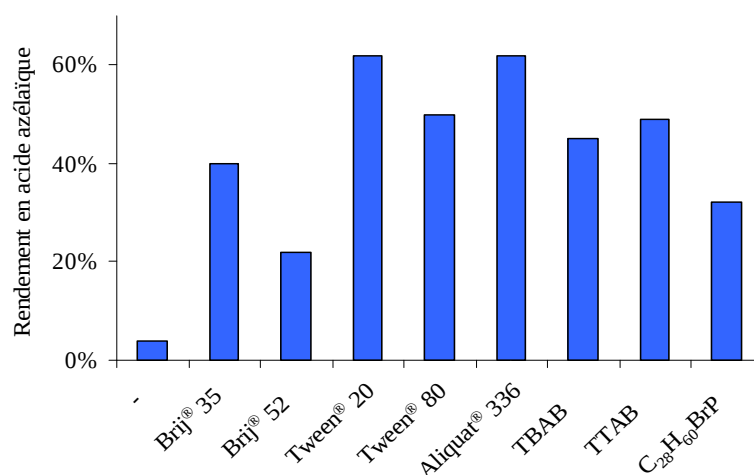


Figure 12 : Clivage oxydant de l'acide oléique par le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - 2 % d'émulsifiants dans l'eau en 8 h sous US

Les résultats de ces expériences sont comparés aux résultats obtenus sous agitation magnétique (Figure 13). Nous observons de nouveau un palier à partir de 2 % d'Aliquat® 336 et la présence d'ultrasons permet de gagner environ 5 % de rendement en acide azélaïque.

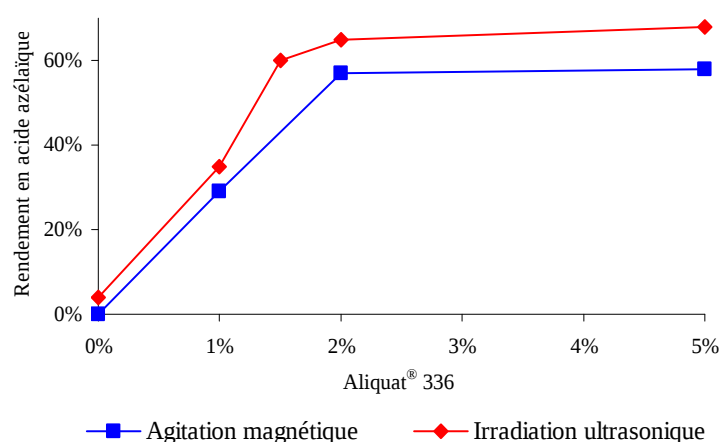


Figure 13 : Coupure oxydante de l'acide oléique par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – x % Aliquat® 336 dans l'eau en 8 h sous ultrasons ou agitation magnétique

Ces premiers résultats obtenus sous irradiation ultrasonore sont intéressants à plusieurs niveaux. La coupure oxydante de l'acide oléique par RuO_4 est possible uniquement dans l'eau mais lente (à notre connaissance, il n'existe pas d'autre exemple d'oxydation par le système RuCl_3 / NaIO_4 dans l'eau). L'association de l'Aliquat® 336 et d'ultrasons permet d'améliorer la réaction et d'augmenter les rendements en acide azélaïque.

L'oxydation dans l'eau peut être étendue à d'autres oléfines, comme le montrent les résultats regroupés dans le Tableau 11. Les rendements en produits d'oxydation sont supérieurs à 70 % pour des temps de réaction relativement courts.

Tableau 11 : Oxydation d'oléfines dans l'eau par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 sous US

Réactif	Produit	Temps de réaction	Conversion	Rendement
(5E)-déc-5-ène	Acide valérique	15 mn	100 %	74 %
Cyclohexène	Acide adipique	20 mn	100 %	81 %
1-Méthylcyclohexène	Acide 6-oxoheptanoïque	15 mn	100 %	74 %
Cyclooctène	Acide subérique	30 mn	100 %	93 %

La recherche de meilleures conditions réactionnelles pour l'oxydation de l'acide oléique, associant ultrasons et Aliquat[®] 336, doit donc avoir lieu pour conduire à de meilleurs rendements en acides carboxyliques. De plus, en vue de limiter l'utilisation de solvants organiques et en se basant sur les résultats obtenus précédemment, nous avons choisi de conserver un milieu réactionnel riche en eau.

B – Optimisation de la coupure oxydante de l'acide oléique par un plan d'expérience

Afin de réaliser cette optimisation, nous avons choisi de mettre en place un plan d'expériences dans le but de déterminer le mélange de solvants optimal pour le clivage oxydant de l'acide oléique par le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 sous irradiation ultrasonore.

Parmi les différents types de plans d'expériences [Goupy, 2009], nous avons choisi un Réseau de Scheffé centré augmenté développé aux Etats-Unis [Scheffé, 1963] qui permet d'étudier les rendements des produits d'oxydation de l'acide oléique en fonction des proportions des constituants du mélange de solvants.

1 – Mise en place du plan de mélanges centré augmenté

L'étude du clivage oxydant de l'acide oléique en fonction des proportions de trois solvants (eau, acétonitrile et acétate d'éthyle) a été effectuée avec comme but la minimisation de la quantité de solvants organiques. Pour cela, une contrainte a été établie dès le début pour le milieu réactionnel, le mélange de solvants doit contenir au minimum 50 % d'eau en volume (Figure 14-a).

Les différents mélanges de solvants ont été déterminés par un réseau de Scheffé centré (points 1 à 7) augmenté par trois autres mélanges (points 8 à 10) afin d'avoir une meilleure couverture du domaine étudié (Figure 14-b). Le point 1 situé au sommet représente un mélange constitué uniquement d'eau, les mélanges binaires $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ sont situés sur les deux arrêtes (points 2, 3, 4 et 6), les points 5 et 7 à 10 correspondant à des mélanges ternaires. Les mélanges représentés par les points 1 à 10 peuvent être exprimés par des pseudocomposantes, afin de restreindre le domaine étudié et de définir un plan de mélange sans contrainte.

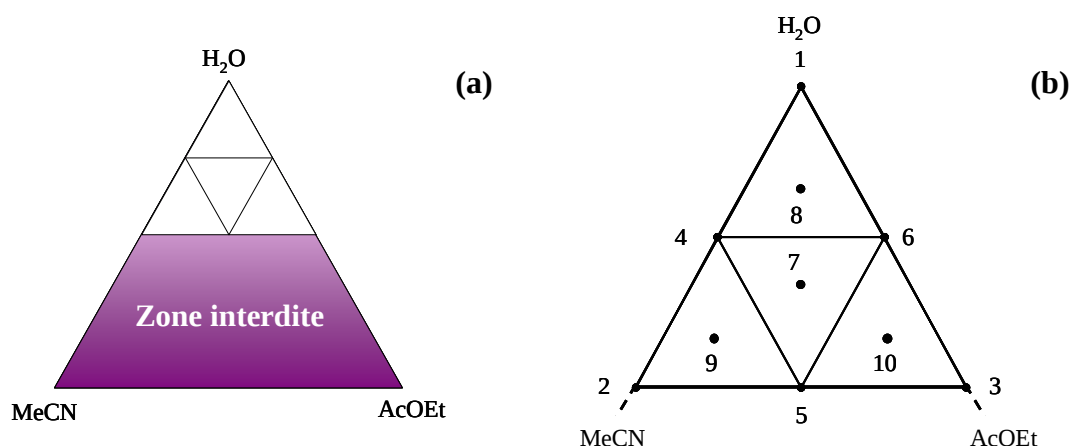


Figure 14: Domaine d'étude total (a) et retreint (b) du plan de mélange

Les compositions des mélanges de solvants ont été transformées de leur format original de 0 à 7 mL à un format codé allant de 0 à 1. Le Tableau 12 regroupe ces mélanges exprimés en composantes réelles (sur tout le domaine d'étude) puis en pseudocomposantes (sur le domaine étudié). La relation permettant d'effectuer ce calcul est la suivante :

$$X_i = X'_i \cdot (1 - \sum l_i) + l_i$$

avec X_i : composantes réelles et X'_i : pseudocomposantes des trois solvants ($1 \leq i \leq 3$)

l_i : limites inférieures pour les solvants (0,5 pour H_2O et 0 pour MeCN et AcOEt)

Tableau 12 : Composantes réelles et pseudocomposantes du plan de mélange

Mélange	Composantes réelles			Pseudocomposantes		
	X _{eau}	X _{acétonitrile}	X _{acétate d'éthyle}	X' _{eau}	X' _{acétonitrile}	X' _{acétate d'éthyle}
1	1	0	0	1	0	0
2	0,5	0,5	0	0	1	0
3	0,5	0	0,5	0	0	1
4	0,75	0,25	0	0,5	0,5	0
5	0,5	0,25	0,25	0	0,5	0,5
6	0,75	0	0,25	0,5	0	0,5
7	0,667	0,167	0,167	0,334	0,334	0,334
8	0,833	0,086	0,086	0,657	0,171	0,171
9	0,583	0,333	0,086	0,163	0,666	0,171
10	0,583	0,086	0,333	0,163	0,171	0,666

Le plan de mélange a été effectué sur 1 mmol d'acide oléique avec le système oxydant 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ associé à 2 % d'Aliquat 336 sous irradiation ultrasonore (20 kHz). Nous avons choisi un volume total de solvants de 7 mL, les proportions de chaque solvant ont été déterminées grâce aux pseudocomposantes calculées précédemment. Les réponses du plan de mélange sont les rendements des différents produits d'oxydation pour chacun des points.

2 – Résultats du plan de mélange

Avant d'effectuer les essais du plan de mélange, nous avons vérifié la reproductibilité du protocole opératoire pour le mélange n°8 (composé des trois solvants et possédant la plus grande proportion d'eau). Celui-ci a été reproduit trois fois, les écarts-types sur les rendements en acides azélaïque, pélargonique et 9,10-dioxostéarique sont respectivement de 2 %, 3,6 % et 0,6 %.

Les réponses obtenues lors du plan de mélange, en fonction des mélanges de solvants, sont présentées dans le Tableau 13. Lors de l'oxydation de l'acide oléique par RuCl₃ / NaIO₄ nous avons observé la formation des acides azélaïque et pélagonique (Schéma 19), mais également celle d'un troisième produit l'acide 9-10-dioxostéarique (due à l'oxydation partielle de la double liaison C=C) dont la synthèse sera discutée au paragraphe IV.

Ce dérivé a été caractérisé par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS), infrarouge (IR), chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM), résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H et ^{13}C .

Tableau 13 : Rendements en acides azélaïque, pélargonique et 9,10-dioxostéarique obtenus expérimentalement suite au plan de mélange sous US

Mélange	Solvants (mL)			Tps de réaction (min)	Conv.	Rendements (%)		
	H ₂ O	MeCN	AcOEt			Acide azélaïque	Acide pélargonique	Acide 9,10-dioxostéarique
1	7	0	0	480	100 %	62	99	0
2	3,5	3,5	0	30	100 %	81	97	0
3	3,5	0	3,5	60	100 %	50	60	39
4	5,25	1,75	0	60	100 %	74	93	0
5	3,5	1,75	1,75	35	100 %	77	84	7
6	5,25	0	1,75	30	100 %	60	75	24
7	4,66	1,17	1,17	45	100 %	74	89	8
8	5,8	0,6	0,6	45	100 %	69	87	8
9	4,08	2,33	0,6	35	100 %	78	88	2
10	4,08	0,6	2,33	50	100 %	64	74	19

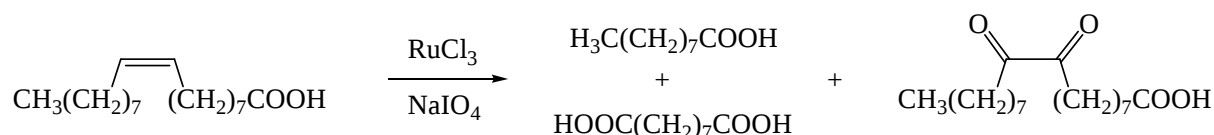


Schéma 19 : Produits d'oxydation de l'acide oléique par RuCl₃ / NaIO₄

Toutes les oxydations conduisent à une conversion totale de l'acide oléique. De plus, pour tous les mélanges de solvants, les réactions sont achevées en une heure ou moins, à l'exception de la réaction uniquement dans l'eau où l'oxydation n'est totale qu'au bout de 8 heures. Les temps de réaction les plus courts sont obtenus pour des mélanges de solvants riches en acétonitrile (Figure 15). Au contraire, l'oxydation est plus lente pour un milieu réactionnel riche en eau. Le clivage oxydant de l'acide oléique est donc bien favorisé en milieu organique soit monophasique (H₂O/MeCN) soit biphasique (H₂O/AcOEt ou H₂O/MeCN/AcOEt).

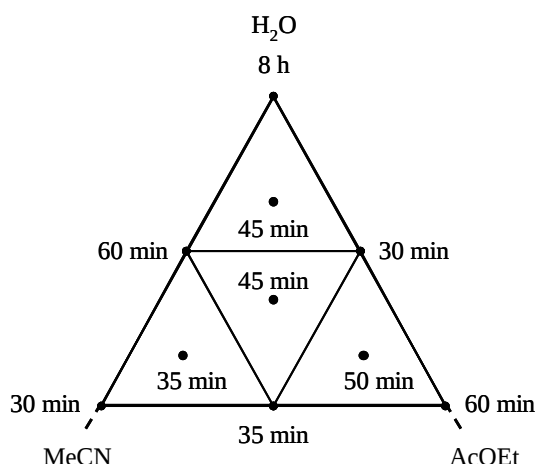


Figure 15 : Temps de réaction du plan de mélange en fonction du mélange de solvants

3 – Détermination du modèle mathématique

Les résultats obtenus pour les mélanges de solvants 1 à 10 permettent d'établir un modèle mathématique, utilisé pour la modélisation des réponses sur le domaine restreint étudié. Le modèle choisi est un polynôme du troisième degré, le modèle cubique restreint, qui s'exprime dans notre cas par :

$$Y = a_1.X'_1 + a_2.X'_2 + a_3.X'_3 + a_{12}.X'_1.X'_2 + a_{23}.X'_2.X'_3 + a_{13}.X'_1.X'_3 + a_{123}.X'_1.X'_2.X'_3$$

avec X'_1 , X'_2 et X'_3 : pseudocomposantes pour l'eau, l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle

a_i : coefficients du modèle obtenus par régression linéaire multiple

Ce modèle ne présente aucun terme constant (a_0) ni de termes du second degré ($X_i'^2$) ceci est dû à la contrainte fondamentale des mélanges : $\sum X'_i = 1$

En effet, lorsque l'on détermine la proportion de deux solvants dans un mélange celle du troisième sera forcément imposée.

Le calcul numérique des coefficients du modèle est réalisé à l'aide du tableur Microsoft Excel. Pour déterminer la matrice des coefficients a_i il est nécessaire d'avoir la matrice X' correspondant au modèle (Tableau 14) et la matrice Y des réponses pour les acides azélaïque, pélargonique et 9,10-dioxostéarique (Tableau 15).

Tableau 14 : Matrice [X] déterminée à partir des pseudocomposantes

Mélange	X'_1	X'_2	X'_3	$X'_1 \cdot X'_2$	$X'_2 \cdot X'_3$	$X'_1 \cdot X'_3$	$X'_1 \cdot X'_2 \cdot X'_3$
1	1	0	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0	0
3	0	0	1	0	0	0	0
4	0,5	0,5	0	0,25	0	0	0
5	0	0,5	0,5	0	0,25	0	0
6	0,5	0	0,5	0	0	0,25	0
7	0,334	0,334	0,334	0,112	0,112	0,112	0,037
8	0,657	0,171	0,171	0,113	0,029	0,113	0,019
9	0,166	0,666	0,171	0,110	0,114	0,028	0,019
10	0,166	0,171	0,666	0,028	0,114	0,110	0,019

Tableau 15 : Matrices [Y] déterminées à partir des rendements expérimentaux en acides azélaïque (Y_{az}), pélargonique (Y_{pel}) et 9,10-dioxostéarique (Y_{dic})

Mélange	Y_{az} (%)	Y_{pel} (%)	Y_{dic} (%)
1	62	99	0
2	81	97	0
3	50	60	39
4	74	93	0
5	77	84	7
6	60	75	24
7	74	89	8
8	69	87	8
9	78	88	2
10	64	74	19

Les coefficients de chacun des modèles, les écarts-types des coefficients ainsi que les probabilités P_{value} calculées par la loi de Student sont regroupés dans le Tableau 16. La P_{value} est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable. Généralement, si la P_{value} est inférieure à 0,05 le coefficient est influent. Les coefficients influents dans notre cas sont notés en violet et en gras. Pour les acides azélaïque et pélargonique, les coefficients a_1 , a_2 et a_3 sont influents. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ajout d'acétonitrile ou d'acétate d'éthyle entraîne une variation des rendements suivant l'utilisation soit de l'acétonitrile soit de l'acétate d'éthyle. Pour l'acide 9,10-dioxostéarique, seul le coefficient a_3 est influent, ce qui est tout à fait compatible avec les résultats obtenus : ce produit n'est formé préférentiellement qu'en présence d'eau et d'acétate d'éthyle.

Tableau 16 : Coefficients du modèle, écart-types des coefficients et probabilités

Modèles mathématiques	$Y = a_1X'_1 + a_2X'_2 + a_3X'_3 + a_{12}X'_1X'_2 + a_{23}X'_2X'_3 + a_{13}X'_1X'_3 + a_{123}X'_1X'_2X'_3$							
	i	1	2	3	12	23	13	123
Acide azélaïque	a_i	62,4	80,6	49,8	10,0	44,6	16,4	23,0
	s_{ai}	1,34	1,34	1,34	6,73	6,72	6,73	43,95
	P_{value}	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,235	0,007	0,093	0,637
Acide pélargonique	a_i	98,6	96,1	60,3	-22,5	20,7	-18,3	79,3
	s_{ai}	3,03	3,02	3,02	15,21	15,19	15,21	99,38
	P_{value}	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,236	0,266	0,316	0,483
Acide 9,10-dioxostéarique	a_i	0,3	0,3	38,3	1,3	-50,7	17,3	-39,2
	s_{ai}	1,54	1,54	1,54	7,73	7,72	7,73	50,49
	P_{value}	0,852	0,836	< 0,001	0,873	0,007	0,111	0,494

a_i : coefficients du modèle

s_{ai} : écart-types des coefficients

P_{value} : probabilités calculées par la loi de Student

Les modèles mathématiques ont été déterminés sur les dix mélanges, mais il est nécessaire de les valider sur tout le domaine étudié, afin de pouvoir ensuite prédire les rendements des produits d'oxydation sur la totalité de ce domaine.

4 – Validation du modèle mathématique

La validation des modèles obtenus précédemment est effectuée grâce à leurs coefficients de corrélation (R). Ils sont excellents et respectivement de 0,9999 pour l'acide azélaïque, 0,9998 pour l'acide pélargonique et 0,9985 pour l'acide 9,10-dioxostéarique et indiquent que les modèles représentent bien le domaine étudié (Tableau 17).

Tableau 17 : Coefficient de corrélation, écart type et écart absolu moyen

	Coefficient de corrélation (R)	Ecart type de la régression (s_{reg})	Ecart absolu moyen
Acide azélaïque	0,9999	1,38	0,62
Acide pélargonique	0,9998	3,13	1,24
Acide 9,10-dioxostéarique	0,9985	1,58	0,68

De plus, les écarts entre les rendements expérimentaux et ceux calculés en tenant compte de tous les coefficients sont en accord pour les trois produits d'oxydation avec l'erreur expérimentale déterminée précédemment (Tableau 18-a). Dès que l'on tient compte uniquement des coefficients influents, les écarts augmentent fortement (Tableau 18-b).

Les trois modèles pour les acides azélaïque, pélargonique et 9,10-dioxostéarique sont donc validés et peuvent être utilisés pour prévoir les rendements sur tout le domaine étudié. Ces réponses calculées (ou prédites) sont obtenues à l'aide du tableur Microsoft Excel.

Tableau 18 : Rendements expérimentaux et calculés à partir des modèles

a) En fonction de tous les coefficients a_i

Mélange	Acide azélaïque			Acide pélargonique			Acide 9,10-dioxostéarique		
	Rdt exp (%)	Rdt calc (%)	Δ	Rdt exp (%)	Rdt calc (%)	Δ	Rdt exp (%)	Rdt calc (%)	Δ
1	62	62,4	-0,4	99	98,6	0,4	0	0,3	-0,3
2	81	80,6	0,4	97	96,2	0,8	0	0,3	-0,3
3	50	49,8	0,2	60	60,3	-0,3	39	38,3	0,7
4	74	74,0	0,0	93	91,8	1,2	0	0,7	-0,7
5	77	76,3	0,7	84	83,4	0,6	7	6,7	0,3
6	60	60,2	-0,2	75	74,9	0,1	24	23,7	0,3
7	74	73,2	0,8	89	86,0	3,0	8	8,0	0,0
8	69	68,1	0,9	87	89,2	-2,2	8	6,7	1,0
9	78	79,6	-1,6	88	91,6	-3,6	2	1,0	1,0
10	64	64,9	-0,9	74	74,2	-0,2	19	21,0	-2,0

b) En fonction uniquement des coefficients a_i influents dans chaque cas

Mélange	Acide azélaïque			Acide pélargonique			Acide 9,10-dioxostéarique		
	Rdt exp (%)	Rdt calc (%)	Δ	Rdt exp (%)	Rdt calc (%)	Δ	Rdt exp (%)	Rdt calc (%)	Δ
1	62	62,4	-0,4	99	98,6	0,4	0	0,0	0,0
2	81	80,6	0,4	97	96,2	0,8	0	0,0	0,0
3	50	49,8	0,2	60	60,3	-0,3	39	38,3	0,7
4	74	71,5	2,5	93	97,4	-4,4	0	0,0	0,0
5	77	76,3	0,7	84	78,2	5,8	7	6,5	0,5
6	60	56,1	3,9	75	79,5	-4,5	24	19,2	4,8
7	74	69,3	4,7	89	85,2	3,8	8	7,1	0,9
8	69	64,6	4,4	87	91,5	-4,5	8	5,1	2,9
9	78	77,4	0,6	88	90,4	-2,4	2	0,8	1,2
10	64	62,2	1,8	74	72,7	1,3	19	19,7	-0,7

$\Delta = \text{Rdt exp} - \text{Rdt calc}$

5 – Modélisation et exploitation des résultats

Les rendements expérimentaux des acides azélaïque, pélargonique et 9,10-dioxostéarique après clivage oxydant de l'acide oléique peuvent être représentés sous forme de graphiques triangulaires en fonction des différents mélanges de solvants (Figure 16). Les rendements calculés à partir du modèle en tenant compte de tous les coefficients sont représentés entre parenthèses.

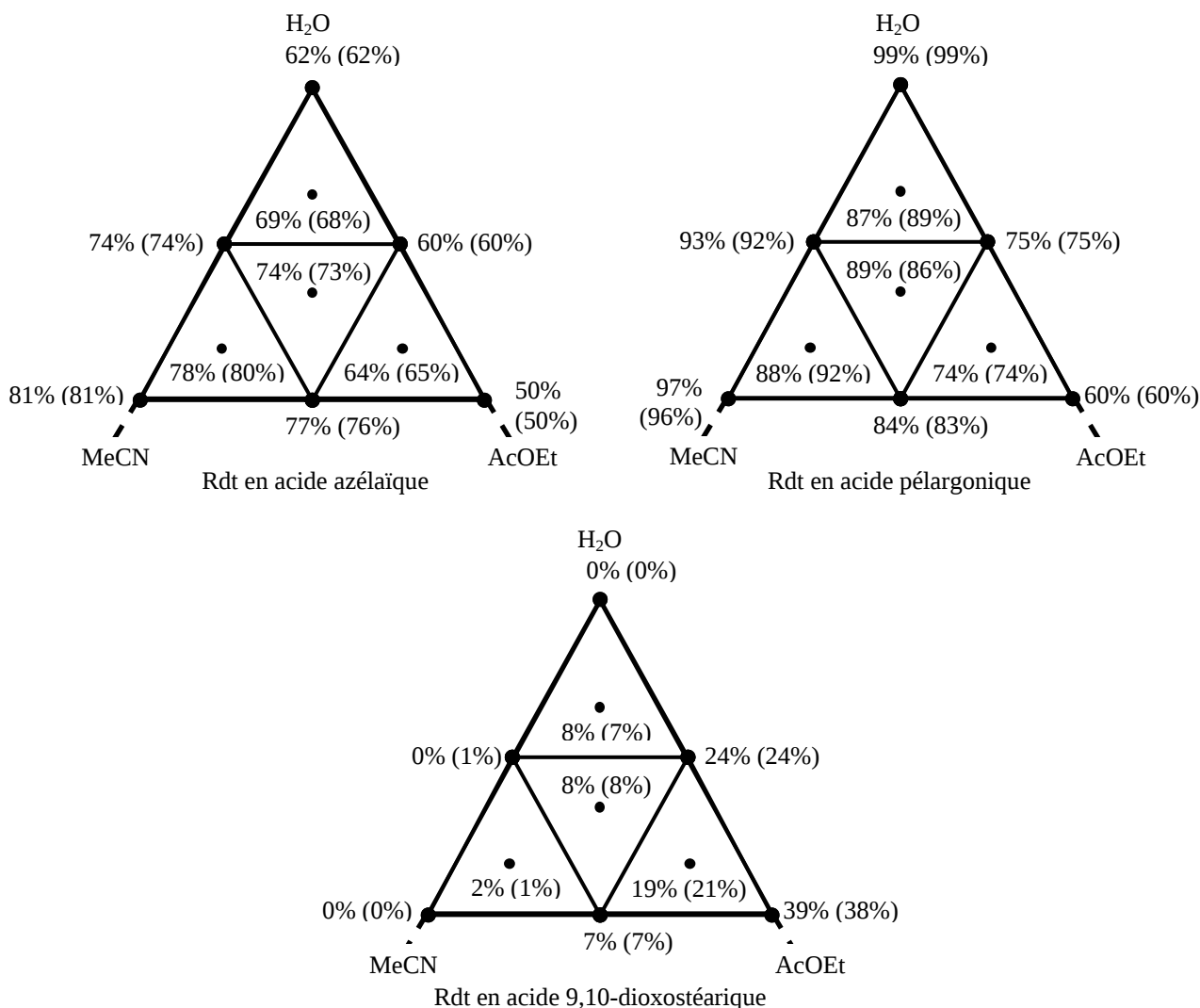


Figure 16 : Rendements expérimentaux des produits d'oxydation de l'acide oléique

Les modèles déterminés précédemment ont été validés sur tout le domaine étudié, nous avons donc pu modéliser les rendements théoriquement prévus pour les produits d'oxydation sous forme de courbes d'isoreponses en tenant compte de tous les coefficients (Figure 17). La Figure 18 représente les courbes d'isoreponses tracées grâce aux modèles en tenant compte uniquement des coefficients influents pour chaque produit d'oxydation.

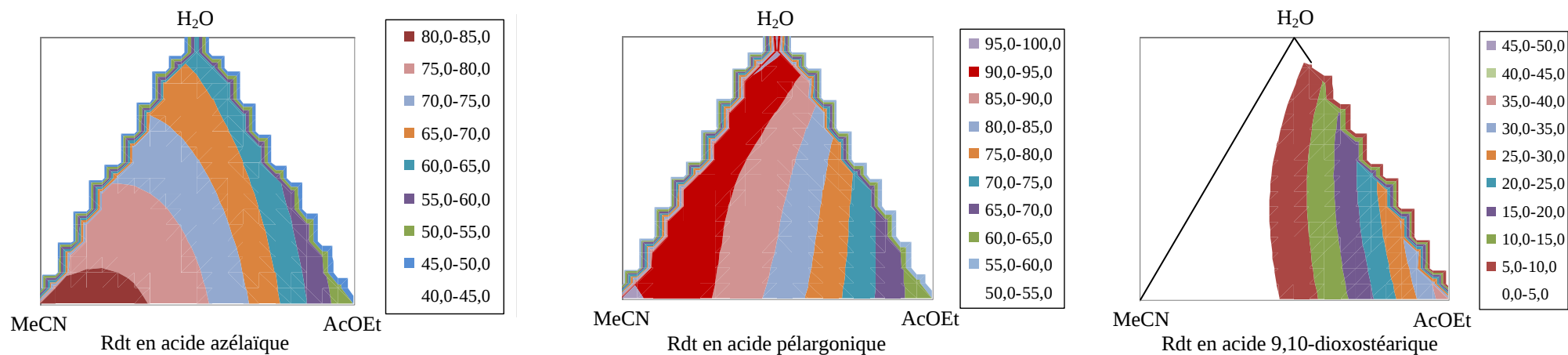


Figure 17 : Courbes d'isoreponses des rendements calculés avec le modèle

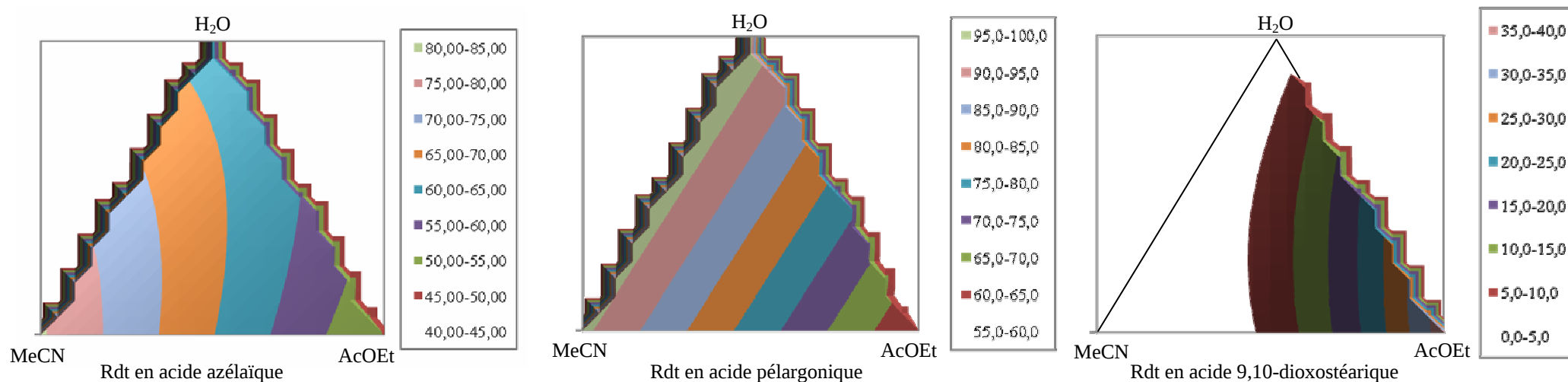


Figure 18 : Courbes d'isoreponses des rendements calculés uniquement avec les coefficients influents

Les Figures 17 et 18 montrent que les meilleurs rendements en acides azélaïque et pélargonique sont obtenus respectivement pour un milieu réactionnel riche en acétonitrile et pour un mélange de solvants composé exclusivement d'eau et d'acétonitrile. Lorsque le milieu s'enrichit en eau, nous pouvons observer une diminution du rendement en acide azélaïque alors que celui de l'acide pélargonique reste constant. Cette différence de rendement sera développée au paragraphe III.

Le troisième produit d'oxydation, l'acide 9,10-dioxostéarique, n'est présent que dans un milieu biphasique contenant l'acétate d'éthyle (la caractérisation et la formation de ce composé seront discutées au paragraphe IV). Le mélange de solvant H₂O/AcOEt en proportion 1/1 conduit à un rendement de 39 % en acide 9,10-dioxostéarique. En conséquence, la présence d'acétate d'éthyle lors de la réaction d'oxydation conduit globalement à une diminution des rendements en acides azélaïque et pélargonique.

Cependant, en utilisant les modèles uniquement en fonction des coefficients influents (Figure 18) des différences notamment pour les acides azélaïque et pélargonique sont observées. En effet, un coefficient non significatif peut modifier légèrement les résultats, il est donc préférable de tenir compte de tous les coefficients.

A l'aide du solveur de Microsoft Excel, nous avons déterminé le mélange de solvants optimal afin d'obtenir les meilleurs rendements en acides azélaïque et pélargonique (Tableaux 19 et 20). Le mélange de solvants optimal pour l'acide azélaïque est H₂O/MeCN/AcOEt en proportion 0,50/0,42/0,08 conduisant ainsi à un rendement de 81,6%.

Pour l'acide pélargonique, l'optimum (Rdt = 98,6%) est donné pour un mélange ne contenant que de l'eau (1^{er} optimum). Pour autant, le temps de réaction est de 8 h et le rendement en acide azélaïque est moyen (62%). Un « second optimum » peut-être observé pour un mélange H₂O/MeCN en proportion 0,50/0,50.

Tableau 19 : Mélange de solvants optimal pour l'acide azélaïque

Solvants Coordonnées	Eau	Acétonitrile	Acétate d'éthyle	Rendement en acide azélaïque
Pseucomposantes (X' _i)	0	0,85	0,15	81,6 %
Valeurs réelles (X _i)	0,50	0,42	0,08	
Volumes (mL)	3,50	2,94	0,56	

Tableau 20 : Mélanges de solvants optimaux pour l'acide pélargonique

	Solvants Coordonnées	Eau	Acétonitrile	Acétate d'éthyle	Rendement en acide pélargonique
1 ^{er} optimum	Pseucomposantes (X _i)	1	0	0	98,6 %
	Valeurs réelles (X _i)	1	0	0	
	Volumes (mL)	7	0	0	
2 ^{ème} optimum	Pseucomposantes (X _i)	0	1	0	96,2 %
	Valeurs réelles (X _i)	0,50	0,50	0	
	Volumes (mL)	3,50	3,50	0	

Le mélange de solvants permettant la minimisation de l'acide 9,10-dioxostéarique (Rdt = 0%) est H₂O/MeCN/AcOEt en proportion 0,50/0,48/0,02 (Tableau 21) L'optimum en acide 9,10-dioxostéarique est obtenu pour le mélange H₂O/AcOEt en proportion 0,50/0,50.

Tableau 21 : Mélange de solvants pour la minimisation et la maximisation de l'acide 9,10-dioxostéarique

	Solvants Coordonnées	Eau	Acétonitrile	Acétate d'éthyle	Rendement en acide 9,10- dioxostéarique
Minimisation	Pseucomposantes (X _i)	0	0,97	0,03	0 %
	Valeurs réelles (X _i)	0,50	0,48	0,02	
	Volumes (mL)	3,50	3,36	0,14	
Maximisation	Pseucomposantes (X _i)	0	0	1	38,3 %
	Valeurs réelles (X _i)	0,50	0	0,50	
	Volumes (mL)	3,50	0	3,50	

En conséquence, pour obtenir la coupure oxydante de l'acide oléique avec la meilleure efficacité (en prenant en compte le temps de réaction et les rendements) tout en évitant la formation de l'acide 9,10-dioxostéarique, il est nécessaire d'utiliser un milieu H₂O/MeCN en proportion 1/1. La réaction dans ce mélange de solvants conduit à des rendements de 81 % d'acide azélaïque et 97 % d'acide pélargonique en 30 minutes.

Nous avons souhaité vérifier les effets des ultrasons et/ou de l'ajout d'Aliquat[®] 336 lors de l'oxydation de l'acide oléique dans le mélange H₂O/MeCN (1/1) (Tableau 22). Les proportions des différents produits d'oxydation ont été déterminées par RMN ¹H, les rendements en acides azélaïque et pélargonique ont également été répertoriés. La réaction sous ultrasons mais en l'absence d'Aliquat[®] 336 (Essai 2) entraîne une augmentation du temps de réaction et la formation de l'acide 9,10-dioxostéarique. Lorsque l'oxydation est effectuée sous agitation magnétique (Essai 3 et 4), le temps de réaction est nettement plus long (3 heures contre 30 minutes) et sans Aliquat[®] 336, l'acide 9,10-époxyatéarique est formé à hauteur de 20%. Les rendements en acides azélaïque et pélargonique lors de ces réactions sont quasiment les mêmes pour les essais 1 à 3.

Tableau 22 : Oxydation de l'acide oléique par 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ - H₂O/MeCN (1/1) en présence ou non d'Aliquat[®] 336 sous ultrasons ou agitation magnétique

Essai	Aliquat [®] 336	Temps de réaction	Conv.	Proportions d'après le spectre RMN ¹ H				Rendements	
				Acide azélaïque	Acide pélargonique	Acide 9,10-dioxostéarique	Acide 9,10-époxyatéarique	Acide pélargonique	Acide azélaïque
1 ⁾⁾⁾	2 %	30 mn	100 %	50 %	50 %	0 %	0 %	97 %	81 %
2 ⁾⁾⁾	-	50 mn	100 %	42 %	56 %	2 %	0 %	90 %	75 %
3	2 %	3 h	100 %	50 %	50 %	0 %	0 %	95 %	79 %
4	-	3 h	100 %	40 %	40 %	0 %	20 %	77 %	68 %

⁾⁾⁾ Réaction réalisée sous irradiation ultrasonore

Ces expériences démontrent que l'Aliquat[®] 336 et les ultrasons sont bien tous deux nécessaires pour effectuer le clivage oxydant de l'acide oléique en acide azélaïque et pélargonique de manière rapide et efficace sans formation d'autres produits d'oxydation.

En conclusion, le système oxydant optimal pour l'acide oléique est le suivant : 2,2 % RuCl₃, 2,9 H₂O / 4,1 eq. NaIO₄ – 2 % Aliquat[®] 336 – 1 mmol oléfine – H₂O/MeCN (1/1) – Ultrasons.

II – Application du système oxydant à d'autres oléfines

L'oxydation d'autres réactifs a été réalisée sur 1 mmol d'oléfine par le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) sous irradiation ultrasonore.

A – Extension à d'autres acides gras, alcènes et fonctions organiques

En plus de l'acide oléique, l'oxydation d'autres acides gras mono-insaturés ainsi qu'un acide ω -insaturé a été réalisée. Les produits d'oxydation sont des mono- et diacides carboxyliques que nous avons isolés de la même manière que les acides azélaïque et pélagronique.

Les résultats des oxydations sont regroupés dans le Tableau 23. L'acide 10-undécénoïque (Essai 1) conduit au bout de 15 minutes à un rendement de 99 % en acide sébacique. Les acides palmitoléique, gondoïque, érucique et pétrosélinique (Essai 2 à 5) ont été oxydés en 30-40 minutes avec des rendements en monoacides supérieurs à 80 % et en diacides supérieurs à 64 %. Une nouvelle fois, une différence de rendement est observée entre les mono- et diacides carboxyliques obtenus.

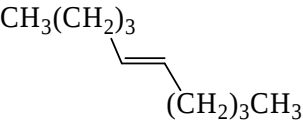
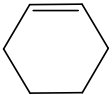
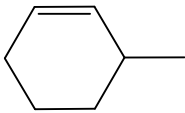
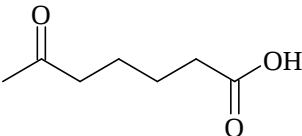
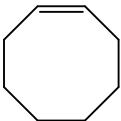
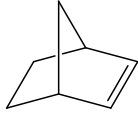
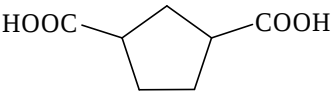
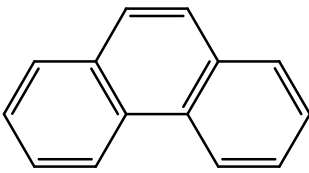
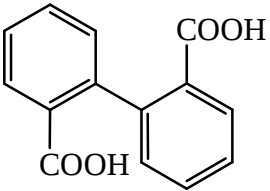
Tableau 23 : Clivage oxydant d'acides gras par le système optimisé
2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2 % Aliquat[®] 336 sous US

Essai	Réactif	Produit	Tps de réaction	Conv.	Rdt*
1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	15 mn	100 %	99 %
2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	30 mn	100 %	80 % 83 %
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} (\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	40 mn	100 %	97 % 80 %
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} (\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	30 mn	100 %	98 % 82 %
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} (\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	35 mn	100 %	86 % 64 %

* Rendements en mono et diacides isolés

Le Tableau 24 présente les résultats de l'oxydation d'une α -oléfine (Essai 1), d'un alcène de stéréochimie E (Essai 2), de cycloalcènes ramifiés ou non (Essais 3 à 5), d'un alcène bicyclique (Essai 6) et d'un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique (Essai 7). L'alcène terminal (le 1-décène) est oxydé très rapidement avec un rendement de 92 % alors que le (E)-5-décène est quand à lui clivé au bout de 15 mn avec un rendement de 89 %. Les cycloalcènes et le norbornène sont clivés relativement rapidement avec des rendements en acides supérieurs à 75 %. L'oxydation du phénanthrène a également été effectuée avec un rendement en acide diphénique très intéressant de 84 % pour un temps de réaction relativement court.

**Tableau 24 : Oxydation d'alcènes, de cycloalcènes... par le système
2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2% Aliquat[®] 336 sous US**

Essai	Réactif	Produit	Temps de réaction	Conv.	Rdt*
1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	5 mn	100 %	92 %
2		2 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	15 mn	100 %	89 %
3		$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	20 mn	100 %	77 %
4			15 mn	100 %	99 %
5		$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	20 mn	100 %	87 %
6			10 mn	100 %	93 %
7			15 mn	100 %	84 %

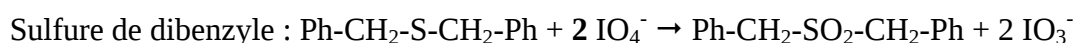
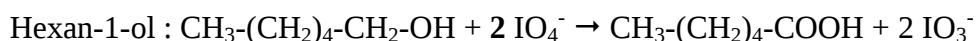
* Rendements en mono- et diacides isolés

Outre les doubles liaisons C=C, nous avons voulu tester le système catalytique pour l'oxydation d'autres composés tels qu'un aldéhyde, un alcool, un sulfure. Le Tableau 25 regroupe les résultats obtenus pour ces réactions avec 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ puis avec le nombre d'équivalent redox requis pour oxyder de tels composés (Figure 19). Nous pouvons remarquer que les différentes fonctions sont oxydées très rapidement (moins de 10 mn) avec des rendements quasiment quantitatifs pour le nonanal et l'hexan-1-ol et de 85 % pour le sulfure de dibenzyle. Avec un ou deux équivalents de NaIO₄ les temps de réaction sont plus longs mais l'oxydation a bien lieu.

Tableau 25 : Oxydation d'aldéhyde, d'alcool et de sulfure par 2,2 % RuCl₃ / x eq. NaIO₄ - H₂O/MeCN (1/1) - 2 % Aliquat[®] 336 sous US

Réactif	Produit	NaIO ₄	Conv.	Temps de réaction	Rdt*	NaIO ₄	Temps de réaction	Rdt*
Nonanal	Acide pélargonique	4,1 eq.	100 %	5 mn	98 %	1 eq.	30 mn	84 %
Hexan-1-ol	Acide hexanoïque	4,1 eq.	100 %	5 mn	99 %	2 eq.	45 mn	99 %
Sulfure de dibenzyle	Sulfone de dibenzyle	4,1 eq.	100 %	10 mn	85 %	2 eq.	20 mn	84 %

* Rendements en produits isolés



Equation 1 : Détermination de la quantité de periodate nécessaire pour l'oxydation

Les résultats de nos expériences en présence de 2 % Aliquat[®] 336 dans un mélange H₂O/MeCN (1/1) sous irradiation ultrasonore (en gras Tableau 26) peuvent être comparés avec d'autres systèmes oxydants à base de RuCl₃ / NaIO₄ pour l'oxydation d'oléfines. Les rendements en mono- ou diacides sont supérieurs à ceux obtenus par Sharpless avec le système H₂O/MeCN/CCl₄ (3/2/2) [Sharpless et coll., 1981] et comparables à ceux de Zimmermann avec le système H₂O/MeCN/AcOEt (3/2/2) [Zimmerman et coll., 2005] mais avec des temps de réaction plus courts. Ils restent également supérieurs à ceux de Bäumer et Schäfer qui ont substitué CCl₄ par de l'acide acétique en réalisant les oxydations sous ultrasons ou en immobilisant l'oléfine sur diatomite [Bäumer et Schäfer, 2002].

Tableau 26 : Comparaison de différents systèmes oxydants pour le clivage d'acides gras et d'alcènes

Essai	Oléfine	Produit	2,2% RuCl ₃ / 4,1eq. NaIO ₄				
			H ₂ O/MeCN/CCl ₄ (3/2/2) [Sharpless et coll., 1981]	H ₂ O/MeCN/AcOEt (3/2/2) [Zimmerman et coll., 2005]	H ₂ O/MeCN/AcOH (60/16,8/1) ^{a, b} [Bäumer et Schäfer, 2002]	H ₂ O/MeCN/AcOH (13,3/6,7/1) ^{a,)))} [Bäumer et Schäfer, 2002]	2% Aliquat H ₂ O/MeCN (1/1) - US
1	Acide oléique (ou oléate de méthyle)	Acide azélaïque	70 % (4h30)	75 % (2h)	66 %	72 %	81 % (30mn)
		Acide pélargonique	-	65 % (2h)	63 %	74 %	97 % (30mn)
2	Acide 10-undécénoïque	Acide sébacique	-	78 % (2h)	85 %	90 %	99 % (15mn)
3	1-décène	Acide pélargonique	89 % (2h)	99 % (4h)	85% - 92%	83% - 91%	92 % (5mn)
4	(E)-5-décène	Acide valérique	88 % (2h)	76 % (2h)	-	-	89 % (15mn)
5	Cyclohexène	Acide adipique	-	91 % (30mn)	-	76 %	77 % (20mn)
6	Cyclooctène	Acide subérique	75 % (1h)	90 % (2h)	67 %	75 %	87 % (20mn)
7	1-Méthyl cyclohexène	Acide 6-oxoheptanoïque	-	85 % (2h)	-	-	99 % (15mn)
8	Norbornène	Acide norcamphorique	-	93 % (30mn)	73 %	72 %	93 % (10mn)
9	Phénanthrène	Acide diphénique	-	36 % (2h)	-	-	84 % (15mn)

^a Tous les acides ont été isolés sous forme d'esters méthyliques à l'exception de l'acide pélargonique

^b Oxydation effectuée avec l'oléfine immobilisée sur diatomite en 15 mn

⁾⁾⁾ Oxydation réalisée sous irradiation ultrasonore à 10°C pendant plusieurs heures

Comme pour l'acide oléique, si l'oxydation est effectuée sans Aliquat[®] 336, des temps de réaction plus longs sont observés avec une diminution des rendements plus notable pour les acides gras que pour les autres oléfines (Tableau 27).

Tableau 27 : Oxydation d'oléfines par 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ – H₂O/MeCN (1/1) - avec ou sans Aliquat[®] 336 sous US

Essai	Réactif	Produit	Sans Aliquat [®] 336		2% Aliquat [®] 336	
			Tps	Rdt *	Tps	Rdt *
1	Acide oléique	Acide azélaïque Acide pélargonique	50 mn	75 % 90 %	30 mn	81 % 97 %
2	Acide 10-undécénoïque	Acide sébacique	30 mn	85 %	15 mn	99 %
3	Acide palmitoléique	Acide azélaïque Acide heptanoïque	40 mn	55 % 58 %	30 mn	83 % 80 %
4	Acide gondoïque	Acide undécanoïque Acide pélargonique	1 h 15	55 % 97 %	40 mn	80 % 97 %
5	Acide érucique	Acide brassylique Acide pélargonique	1 h 10	63 % 97 %	30 mn	82 % 98 %
6	1-décène	Acide pélargonique	10 mn	85 %	5 mn	92 %
7	E-5-décène	Acide valérique	45 mn	60 %	15 mn	89 %
8	Cyclooctène	Acide subérique	30 mn	84 %	20 mn	87 %
9	1-méthyl cyclohexène	Acide 6-oxoheptanoïque	25 mn	99 %	15 mn	99 %
10	Norbornène	Acide norcamphorique	25 mn	81 %	25 mn	81 %
11	Phénanthrène	Acide diphénique	45 mn	79 %	10 mn	93 %
12	1-hexanol	Acide hexanoïque	10 mn	99 %	10 mn	99 %
13	Sulfure de dibenzyle	Sulfone de dibenzyle	20 mn	81 %	15 mn	84 %

* Rendements en produits isolés

B – Influence de la quantité de ruthénium sur l'oxydation

Si l'oxydation de l'acide oléique peut s'effectuer par voie directe (coupure oxydante), elle peut être également réalisée *via* la métathèse et la production d'une α -oléfine et d'un acide ω -insaturé. Or, l'oxydation par le système catalytique RuCl_3 / NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 – $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) sous ultrasons est particulièrement rapide et conduit à de très bons rendements. Aussi, nous avons souhaité étudier l'effet de la réduction du taux de ruthénium lors de la réaction d'oxydation d'une part du 1-décène ainsi que de l'acide 10-undécénoïque et d'autre part de l'acide oléique.

1 – Oxydation du 1-décène et de l'acide 10-undécénoïque

La diminution de la quantité de ruthénium a été réalisée pour l'oxydation du 1-décène et de l'acide 10-undécénoïque jusqu'à la conversion totale de ces réactifs (Tableau 28). L'évolution du temps de réaction et des rendements en acides pélargonique (pour le 1-décène) et sébacique (pour l'acide 10-undécénoïque) en fonction du rapport RuCl_3 / Oléfine est décrite sur la Figure 19. La conversion des oléfines est totale quelle que soit la quantité de ruthénium utilisée. Dans les deux cas, lorsque le taux de ruthénium diminue, nous pouvons observer une augmentation des temps de réaction (Figure 19-a) ainsi qu'une diminution progressive des rendements en acides pélargonique et sébacique (Figure 19-b). De plus, une augmentation importante du temps de réaction (Essais 1 et 2) puis une croissance régulière est observée uniquement pour le 1-décène.

A la vue de ces données, l'activité catalytique moindre du ruthénium, qui était attendue avec la diminution du rapport RuCl_3 / Oléfine, laisse supposer qu'à partir d'un certain ratio, la coupure oxydante n'est plus fonction que de la concentration en periodate.

Tableau 28 : Influence du rapport RuCl_3 / 1-décène lors de l'oxydation par RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2 % Aliquat[®] 336 sous US

Essai	RuCl_3 / Oléfine	Conv.	1-décène		Acide 10-undécénoïque	
			Tps de réaction	Rdt acide pélargonique*	Temps de réaction	Rdt acide sébacique*
1	1/50	100 %	5 mn	92 %	15 mn	99 %
2	1/100	100 %	40 mn	87 %	20 mn	94 %
3	1/200	100 %	50 mn	83 %	30 mn	88 %
4	1/500	100 %	60 mn	80 %	50 mn	80 %
5	1/1000	100 %	1 h 10	80 %	1 h 20	80 %
6	1/2000	100 %	1 h 30	67 %	1 h 40	78 %

* Rendement en acides pélargonique et sébacique isolés

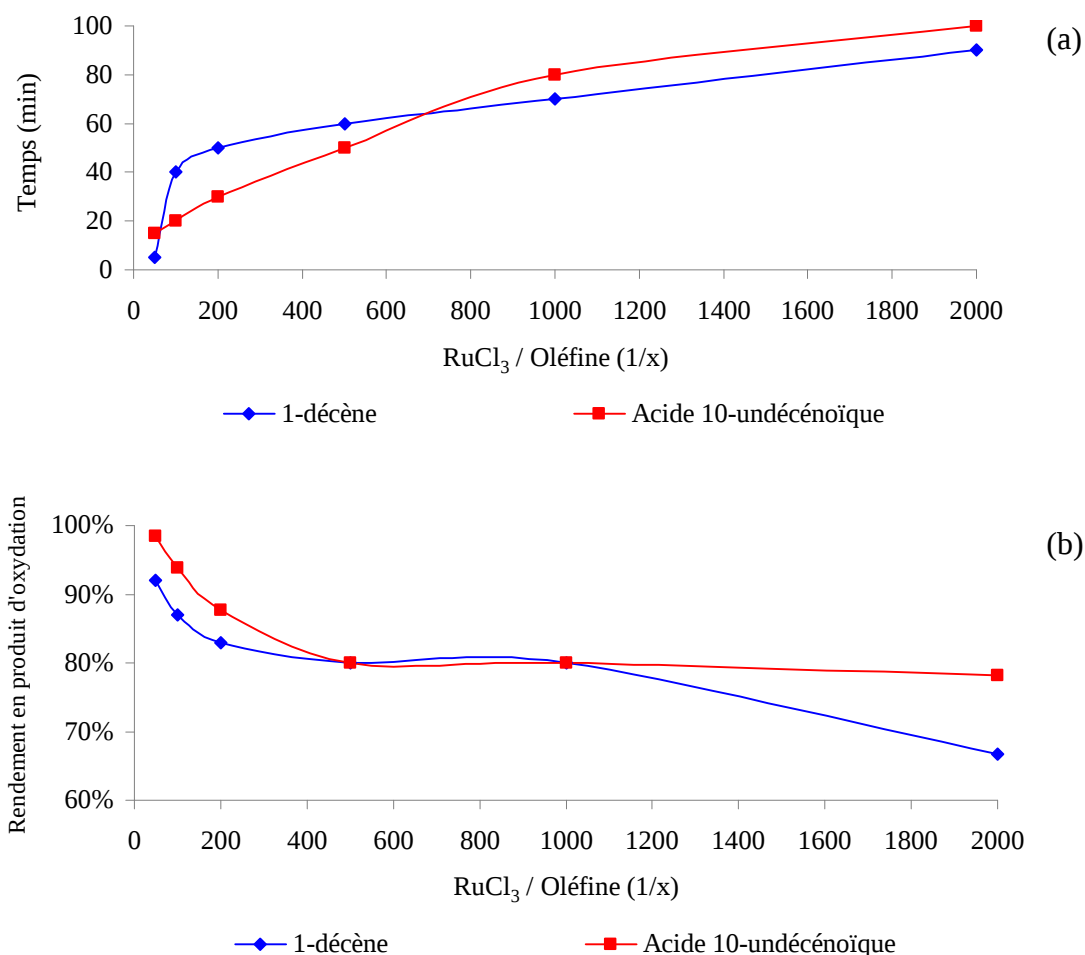


Figure 19 : Influence du rapport RuCl_3 / Oléfine sur le temps de réaction (a) et les rendements en produits d'oxydation (b) lors de l'oxydation par RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2 % Aliquat[®] 336 sous US

Afin de poursuivre cette étude, l'oxydation du 1-décène et de l'acide 10-undécénoïque a été effectuée sans ruthénium par 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 – $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) – US en prenant comme temps de référence ceux obtenus lors de la réaction avec un rapport RuCl_3 / Oléfine de 1/2000 (Tableau 29). La conversion du 1-décène et de l'acide 10-undécénoïque est respectivement de 87 % et 54 %, la réaction conduit à des rendements en acide pélangonique de 68 % et en acide sébacique de 52 %. Ces expériences montrent qu'à lui seul, le periodate peut conduire à l'oxydation d'une oléfine mais avec une moins grande efficacité qu'en présence de ruthénium.

Tableau 29 : Oxydation du 1-décène et de l'acide 10-undécénoïque par 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 – $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) – Ultrasons

Essai	Oléfine	Produit	Conv.	Tps	Rendement*
1	1-décène	Acide pélangonique	87 %	1 h 30	68 %
2	Acide 10-undécénoïque	Acide sébacique	54 %	1 h 40	52 %

* Rendement en acides pélangonique et sébacique isolés

Les résultats obtenus précédemment peuvent être comparés à ceux que Warwel (Tableau 30) a obtenus pour le 1-octène et l'acide 10-undécénoïque par le système $\text{Ru}(\text{acac})_3$ / $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ [Warwel et coll., 1993]. Nous obtenons des rendements en acides pélangonique et sébacique similaires (80 %) pour un rapport RuCl_3 / Oléfine de 1/1000 pour des temps de réaction environ 2 fois plus courts. De plus, la réaction du 1-décène sans ruthénium conduit à un rendement plus important en acide pélangonique, en comparaison de celui obtenu avec le rapport RuCl_3 / 1-octène de 1/60000. Il n'est pas improbable que dans ce cas, avec un rapport RuCl_3 / Oléfine aussi faible, l'action de l'acide peracétique ne soit pas supérieure à celle du catalyseur au ruthénium.

Tableau 30 : Oxydation du 1-octène par $\text{Ru}(\text{acac})_3$ / $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ [Warwel et coll., 1993]

Essai	RuCl_3 / Oléfine	Rdt acide heptanoïque
1	1/1000	77 %
2	1/4000	75 %
3	1/10000	73 %
4	1/20000	62 %
5	1/60000	17 %

$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ / Oléfine = 4,4/1, 65°C, 3h

2 – Oxydation de l'acide oléique

La diminution du rapport RuCl_3 / Oléfine a également été étudiée pour l'oxydation de l'acide oléique (Tableau 31). Ces expériences conduisent aussi à une conversion totale de l'acide oléique quelle que soit la quantité de ruthénium utilisée. Nous pouvons remarquer une augmentation nette des temps de réaction ainsi qu'une diminution des rendements en acides azélaïque et pélargonique lors de la réduction du taux de ruthénium (Figure 20). Pour les rapports RuCl_3 / Acide oléique de 1/50 et 1/100 (Essai 1 et 2), le temps de réaction augmente fortement, cette croissance a également été observée pour le 1-décène. De plus, pour un rapport 1/2000, 8 heures sont nécessaires à la conversion totale de l'acide oléique. L'oxydation de l'acide oléique semble atteindre un palier avec des rendements en acides azélaïque et pélargonique respectivement de 60 % et 85 % (Essais 5 et 6). Sans ruthénium, la conversion de l'acide oléique est de 61 % au bout de 5 heures avec des rendements en acide azélaïque de 16 % et en acide pélargonique de 55 %.

Quels que soit les essais, on peut également noter une différence de rendements de 20 % entre les acides azélaïque et pélargonique, qui augmente fortement lors de l'oxydation sans ruthénium (environ 40 %). Cette différence entre les acides azélaïque et pélargonique sera expliquée au paragraphe III.

Tableau 31 : Influence du rapport RuCl_3 / Acide oléique lors de l'oxydation par RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2 % Aliquat[®] 336 sous US

Essai	RuCl_3 / Acide oléique	Conv.	Temps de réaction	Rendement acide pélargonique*	Rendement acide azélaïque*
1	1/50	100 %	30 mn	97 %	81 %
2	1/100	100 %	3 h	92 %	73 %
3	1/200	100 %	4 h	89 %	73 %
4	1/500	100 %	5 h	87 %	68 %
5	1/1000	100 %	5 h 30	85 %	63 %
6	1/2000	100 %	8 h	84 %	61 %

* Rendement en acides azélaïque et pélargonique isolés

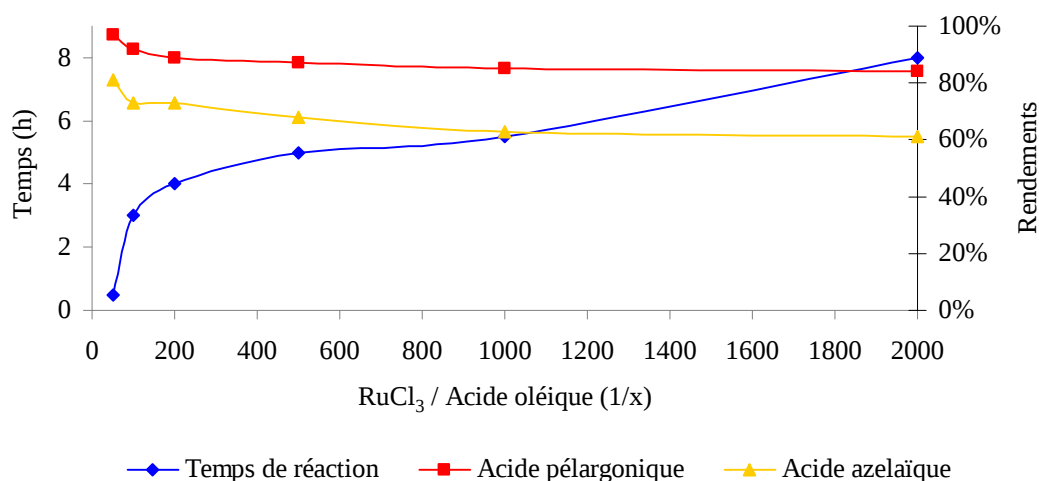


Figure 20 : Influence du rapport RuCl_3 / Acide oléique sur le temps de réaction et les rendements en acides azélaïque et pélargonique lors de l'oxydation par RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2 % Aliquat[®] 336 sous US

Ces résultats peuvent aussi être comparés à ceux obtenus par Venturello et Warwel pour l'oxydation de l'acide oléique et de l'oléate de méthyle (Tableau 32). Le catalyseur développé par Venturello $\text{Q}_3(\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4)$ en présence d' H_2O_2 conduit à un rendement en acide pélargonique plus faible que celui obtenu pour un rapport RuCl_3 / Oléfine de 1/50 (Essai 1). Warwel et Rüschen Klass ont développé d'autres systèmes catalytiques tels que Re_2O_7 ou H_2WO_4 associé à H_2O_2 [Warwel et coll., 1997] et $\text{Ru}(\text{acac})_3$ / $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ [Rüschen Klass et coll., 1995]. Lors de ces réactions, des rendements d'environ 50 % en acide pélargonique sont obtenus (Essais 2 à 4). Pour les mêmes rapports Catalyseur / Oléfine, nous obtenons des rendements en acide pélargonique de 92 % (pour 1/100) et 85 % (pour 1/1000) avec un temps de réaction bien moindre (5 heures 30) sans nécessiter un chauffage du milieu réactionnel.

Tableau 32 : Oxydation d'oléfines par d'autres systèmes catalytiques

Essai	Système oxydant	Rapport Catalyseur / Oléfine	Temps de réaction Solvant Température	Rendement en acide pélargonique
1 ^a	$\text{WO}_4^{2-} / \text{PO}_4^- / \text{Q}^+ / \text{H}_2\text{O}_2$	1/32	65 h ; Dichloroéthane ; 90 °C	65 %
2 ^b	$\text{H}_2\text{WO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$	1/100	65 h ; Dioxane ; 90 °C	46 %
3 ^b	$\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{O}_2$	1/100	16 h ; Dioxane ; 90 °C	55 %
4 ^c	$\text{Ru}(\text{acac})_3 / \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	1/1000	18 h ; Hexane ; 70 °C	50 %

QCl : Aliquat[®] 336 ; ^{a,b} [Warwel et coll., 1997] ; ^c [Rüschen Klass et coll., 1995]

Les différentes expériences, également réalisées en l'absence de ruthénium, (Essais 3-6 Tableau 33) montrent que la coupure oxydante de l'acide oléique et que l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques sont possibles mais pas totales en 5 heures. Les comparaisons des essais 4/5 et 6/5 semblent indiquer qu'il n'y a pas d'apport dû à la présence d'ultrasons ou d'Aliquat[®] 336 par rapport au periodate seul. Par contre, on observe une réelle synergie Aliquat[®] 336 / Ultrasons permettant de doubler le taux de conversion (Essai 3 par rapport aux Essais 4-6) et de confirmer ainsi nos conclusions de la page 82. La présence à la fois de l'irradiation ultrasonore et d'Aliquat[®] 336 est bien nécessaire pour permettre une meilleure efficacité de la réaction d'oxydation.

Tableau 33 : Clivage oxydant de l'acide oléique par RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ - H₂O/CH₃CN (1/1) en présence ou non d'Aliquat[®] 336 sous agitation magnétique ou ultrasons

Essai	RuCl ₃	Acide oléique	Aliquat [®] 336	US	Tps de réaction	Conv.	Observations
1	1	50	2 %	)))	30 mn	100 %	Acide azélaïque (Rdt : 81%) Acide pélargonique (Rdt : 97%)
2	1	1000	2 %	)))	5 h	100 %	Acide azélaïque (Rdt : 63%) Acide pélargonique (Rdt : 85%)
3	-	1	2 %	)))	5 h	61 %	Aldéhydes + Acides
4	-	1	-	)))	5 h	28 %	Aldéhydes + Acides
5	-	1	-	- ^a	5 h	27 %	Aldéhydes + Acides
6	-	1	2 %	- ^a	5 h	25 %	Aldéhydes + Acides

^a Oxydation réalisée sous agitation magnétique

En conclusion, le clivage oxydant d'oléfines est possible en diminuant la teneur en ruthénium dans le milieu réactionnel mais la réaction nécessite un temps d'irradiation ultrasonore plus long pour conserver une conversion totale. Malgré une conversion totale en oléfine, une diminution des rendements en mono- et diacides carboxyliques est observée.

C – Oxydation de l'acide oléique par d'autres oxydants

Des études concernant les ultrasons ont montré la possibilité de former de l'eau oxygénée dans le milieu par recombinaison de radicaux hydroxyles. En effet, même à la fréquence de 20 kHz, l'implosion de la bulle de cavitation permet la rupture homolytique de la vapeur d'eau en radicaux $H^\bullet$ et $OH^\bullet$ [Draye et coll., 2009]. Cet oxydant étant considéré comme "vert", nous avons voulu tester son utilisation ainsi que d'autres oxydants pour le clivage de l'acide oléique.

La coupure oxydante de l'acide oléique uniquement en présence d'eau oxygénée à 30 % et 50 % sous agitation magnétique pendant deux jours a conduit uniquement à une conversion de l'acide oléique de 22 % et 32 %. Les produits d'oxydation sont les acides azélaïque, pélargonique et 9,10-époxyistéarique.

L'eau oxygénée seule ne pouvant pas cliver l'acide oléique, nous nous sommes tournés vers le réactif de Fenton constitué de fer (II) et d'eau oxygénée. Ce procédé généralement utilisé à pH = 3 pour oxyder les composés organiques, génère des radicaux $OH^\bullet$ selon la réaction suivante :



L'expérience réalisée n'a pas donné de résultats concluants.

Nous avons décidé de poursuivre l'étude avec le fer (II) en l'associant au periodate de sodium sous ultrasons (Tableau 34). Le fer (III) et les periodates pourraient peut-être permettre le clivage oxydant d'une double liaison. Les premières expériences ont été réalisées avec le système 5 % $FeSO_4$ / 4,1 eq. $NaIO_4$ dans le mélange de solvants $H_2O/MeCN$ (1/1) sans Aliquat[®] 336 sous agitation magnétique. Au bout de 24 heures, la conversion de l'acide oléique est de 23 %, les produits d'oxydation étant les acides azélaïque et pélargonique. La même réaction effectuée sous irradiation ultrasonore conduit en 8 heures à une conversion de 68 %. L'oxydation a donc été tentée avec 10 % de $FeSO_4$. Après 8 heures de réaction, la conversion est totale et conduit à des rendements en acide azélaïque de 50 % et en acide pélargonique de 70 %. La réaction dans le mélange de solvants $H_2O/AcOEt$ (1/1) n'a pas permis d'oxyder l'acide oléique.

Tableau 34 : Oxydation de l'acide oléique par FeSO_4 / 4,1 eq. NaIO_4 – $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) sous agitation magnétique ou ultrasons

Essai	FeSO_4	Agitation	Tps de réaction	Conversion	Rendement *	
					Acide azélaïque	Acide pélargonique
1	-	Magnétique	5 h	28 %	8 % ^a	20 % ^a
2	5 %	Magnétique	24 h	23 %	9 %	17 %
3	-	Ultrasons	5 h	31 %	8 % ^a	23 % ^a
4	5 %	Ultrasons	8 h	68 %	23 %	58 %
5	10 %	Ultrasons	8 h	100 %	50 %	70 %

* Rendements en acides azélaïque et pélargonique isolés

^a Proportions en acides déterminées d'après le spectre RMN ^1H

Le système oxydant 10 % FeSO_4 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) semble intéressant pour le clivage oxydant d'oléfines. En effet, le sulfate de fer (II) est bon marché et les periodates peuvent être régénérés. Ces expériences devront donc être poursuivies en particulier en y introduisant l'Aliquat[®] 336.

III – Pourquoi les rendements des acides azélaïque et pélargonique sont-ils différents ?

Dans un mélange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$, l'oxydation de l'acide oléique conduit à des rendements en acides azélaïque et pélargonique nettement différents (Figure 21). En effet, l'acide pélargonique est obtenu quasiment quantitativement dans la zone $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$, ce qui confirme la coupure oxydante. Par contre, les rendements en acide azélaïque sont compris entre 62 % et 80 %.

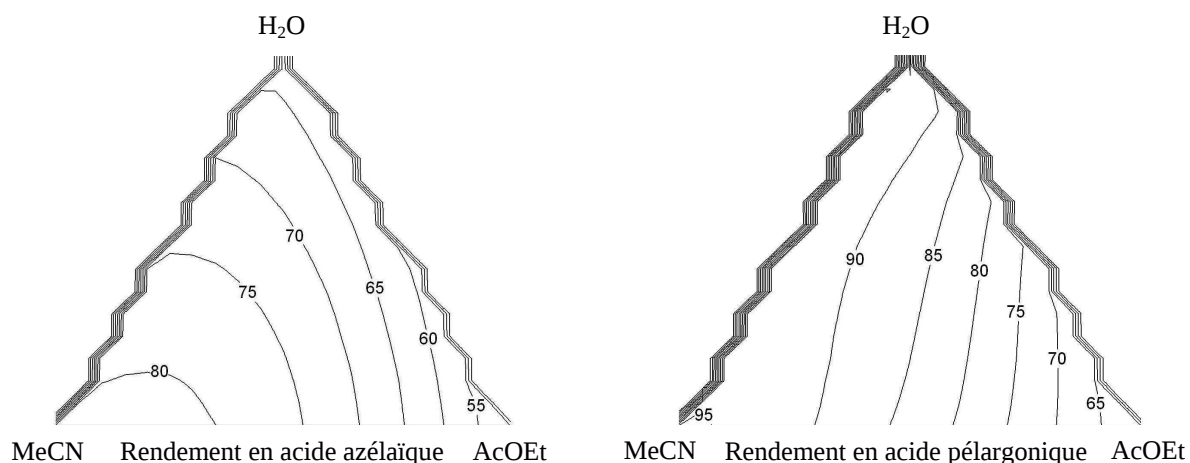


Figure 21 : Courbes d'isoreponse des acides azélaïque et pélargonique

La seule différence de solubilité entre les acides azélaïque et pélargonique dans l'eau (à 23 °C, la solubilité est de 1,4 g.L⁻¹ pour l'acide azélaïque, l'acide pélargonique est insoluble) ne permet pas d'expliquer cet écart. Ceci d'autant plus que le milieu réactionnel est acidifié avant l'extraction à l'acétate d'éthyle (meilleur solvant d'extraction).

Les étapes de séparation et de purification des deux acides carboxyliques ne peuvent justifier qu'un écart d'environ 10 % au maximum, ce qui est très loin des 34 % observés lorsque la réaction est effectuée dans l'eau. Pour autant, il est vrai que nous observons au moment de l'extraction quelques difficultés liées à la présence d'une émulsion. L'Aliquat[®] 336 connu également pour ses propriétés émulsifiantes doit jouer un rôle important, peut-être même favoriserait-il une émulsion stable, par ailleurs souhaitée pour promouvoir la coupure oxydante de l'acide oléique sous irradiation ultrasonore.

Afin d'appuyer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering DLS) dans l'équipe du Professeur C. Gerardin à l'Université Henri Poincaré - Nancy. La présentation générale d'une analyse par DLS est détaillée dans l'Annexe II.

L'analyse par DLS de la phase aqueuse obtenue après extraction montre des agrégats monodispersés, possédant un diamètre de 640 nm. Afin de vérifier leur stabilité, nous avons filtré la solution sur cellulose de porosité 0,45 µm, puis nous avons suivi l'évolution de la taille des agrégats en fonction du temps (Tableau 35 et Figure 22). Juste après filtration, la taille des agrégats est plus faible (276 nm), pour revenir après 4 heure 30 à leur taille originelle.

Cette expérience nous permet de conclure sur la présence d'agrégats monodispersés. De plus, des manipulations ont montré que ces agrégats sont stables pendant un mois.

Tableau 35 : Evolution par DLS de la taille des agrégats dans le temps

Phase aqueuse		Diamètres des agrégats
Non filtrée		640 nm
Après filtration	-	276 nm
	2 h	370 nm
	3 h	424 nm
	4 h 30	640 nm
	1 mois	640 nm

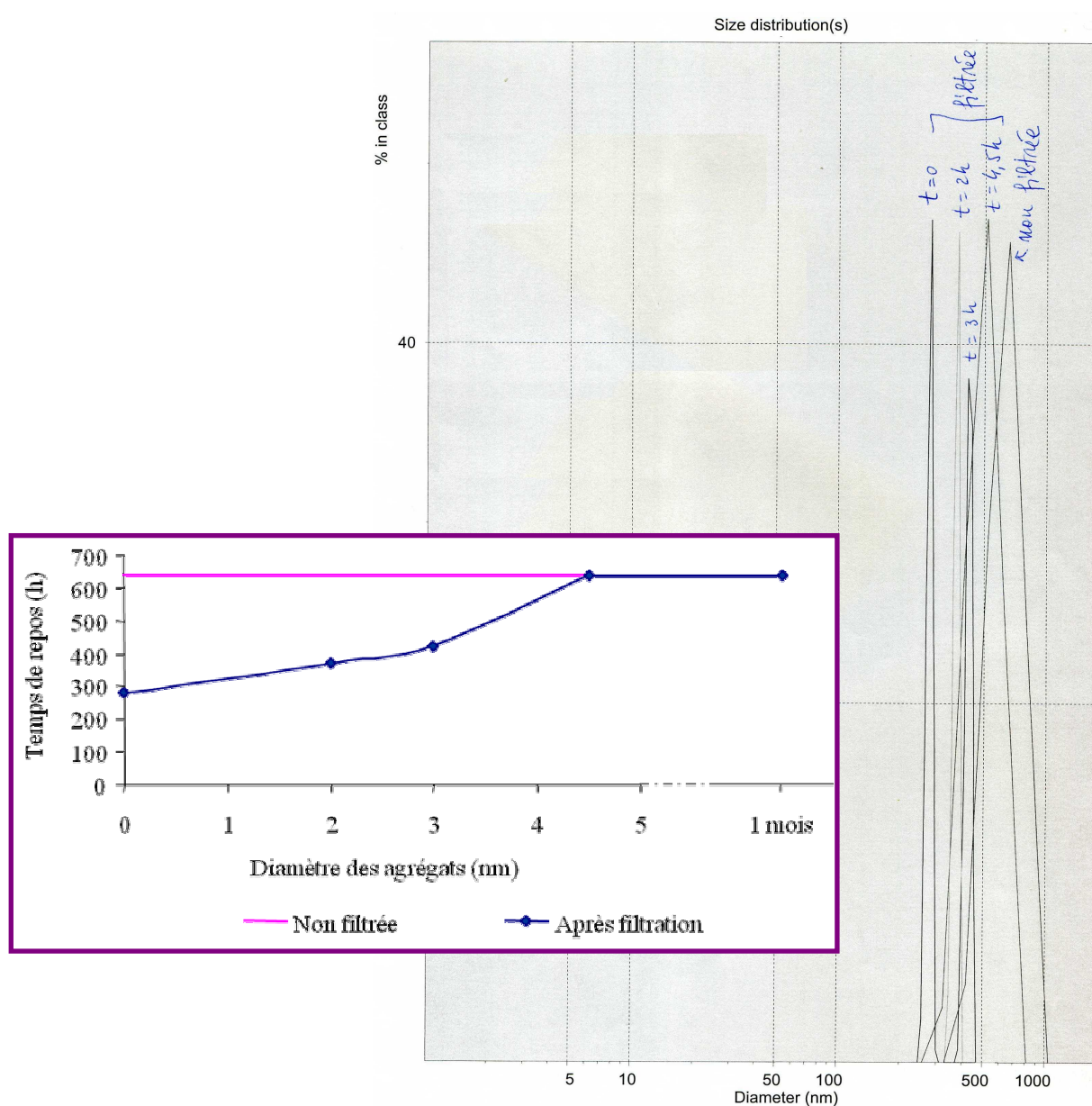


Figure 22 : Diamètre des agrégats en fonction du temps

Les premiers essais pour déterminer par RMN ^1H la composition des agrégats n'ont pas été concluants. Vraisemblablement, une étape préalable de lyophilisation de la phase aqueuse permettrait de conduire à de meilleurs résultats.

Cependant, la structure de l'acide azélaïque n'est pas très favorable à la formation de micelle car cet α,ω -diacide carboxylique est trop court. Aussi, il n'est pas impossible que l'acide azélaïque formé au moment de la coupure oxydante de l'acide oléique puisse réagir avec le milieu réactionnel pour conduire à des structures plus lipophiles. Il est en effet connu qu'en présence d'ultrasons, les nitriles peuvent conduire à des espèces réactives du type peroxy-carboximide [Braghiroli et coll., 2006] pouvant éventuellement réagir avec l'acide azélaïque pour conduire à des dérivés imides (Schéma 20). Ces hypothèses doivent toutefois être confirmées.

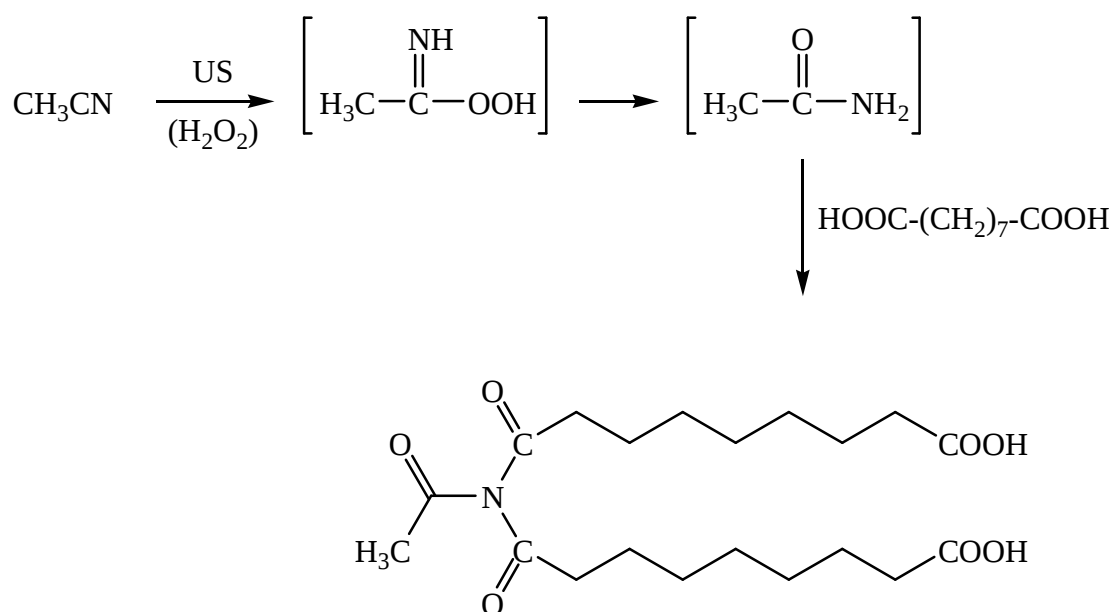


Schéma 20 : Formation d'imide par réaction avec l'acide azélaïque

IV – L'acide 9,10-dioxostéarique

L'acide 9,10-dioxostéarique a été observé lors de l'oxydation de l'acide oléique par le système catalytique 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 préférentiellement dans le mélange biphasique $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$. Cette formation est intéressante car ce composé n'a, à notre connaissance, jamais été observé en présence de ruthénium et de periodate, les periodates étant connus pour cliver les dicétones en acides carboxyliques [Shiner et coll., 1958 ; Carey et coll., 2007].

Notons cependant que Shing et Plietker ont obtenu des intermédiaires dihydroxy et cétol lors de l'oxydation de différentes oléfines à l'aide de tétraoxyde de ruthénium [Shing et coll., 1994 ; Plietker, 2004 et 2005]. Pour autant, la formation de dicétone à partir d'oléfines est connue y compris pour l'acide oléique.

A – Bibliographie

La formation de dicétone durant l'oxydation d'oléfines a été étudiée notamment à l'aide de permanganate de potassium. Swern et coll. ont observé que le pH du milieu réactionnel influençait l'oxydation de l'acide oléique par KMnO_4 en cétol, diol et dicétone [Swern et coll., 1956]. Sharpless et coll. ont montré que l'acide oléique pouvait être oxydé en acide 9,10-dioxostéarique par action de KMnO_4 en présence d'anhydride acétique avec des rendements de 42-46 % [Sharpless et coll., 1971 et 1974]. Knothe a repris la synthèse et la caractérisation d' α -dicétones par le mode opératoire de Sharpless pour différents esters méthyliques d'acides gras monoinsaturés [Knothe, 2002].

Lee et Chang ont également étudié la présence de dicétone lors de l'oxydation d'oléfines par KMnO_4 dans l'acétone [Lee et coll., 1978] et ont conclu que la formation de dicétone était favorisée dans les solvants organiques non miscibles à l'eau. Le Schéma 21 regroupe les mécanismes de formation du cétole et de la dicétone. En présence d'eau, la réaction conduit à un intermédiaire cétole qui peut réagir par la suite (Réaction 2). En absence d'eau, on empêche l'hydrolyse de l'intermédiaire A, la dicétone est donc préférentiellement synthétisée selon la Réaction 3.

L'obtention de la dicétone est décrite comme un phénomène de suroxydation de l'intermédiaire **A** via l'abstraction d'un atome d'hydrogène (selon un mécanisme analogue à celui de l'oxydation des alcools). Un transfert d'hydrure est également avancé comme explication.

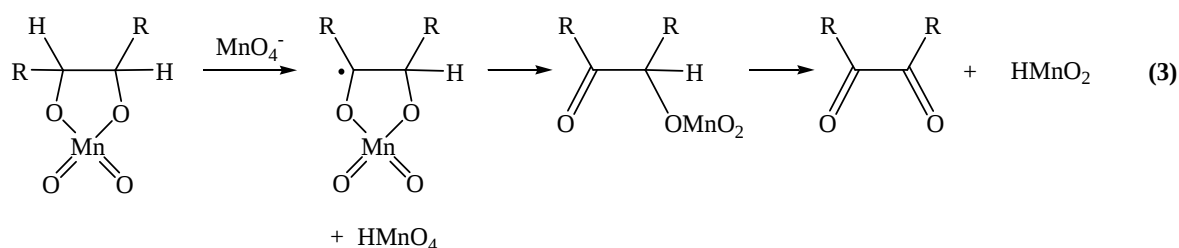
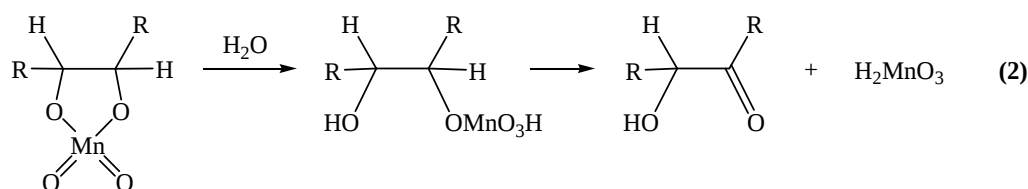
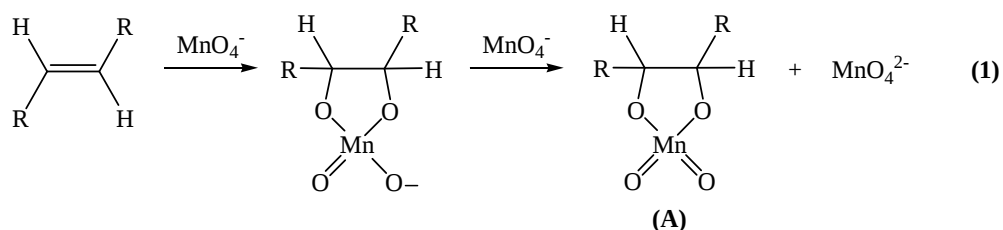


Schéma 21 : Oxydation d'oléfines par KMnO₄ en cétol (2) et dicétone (3)

L'acide 9,10-dioxostéarique a également été observé en présence de cétol, diol et d'acides carboxyliques lors de l'oxydation de l'acide oléique par le permanganate de potassium en présence de différents types d'émulsifiants à différentes concentrations de KMnO₄ [Garti et coll., 1982].

La formation d' α -dicétones a été étudiée lors de l'oxydation de diols par un catalyseur à base de ruthénium (le tris(triphénylphosphine)ruthénium (Ph₃P)₃RuCl₂). La procédure décrite implique un transfert d'hydrogène du diol vers une oléfine accepteuse d'hydrogène (benzalacétone). L'acide 9,10-dihydroxystéarique, a ainsi pu être oxydé en 4 heures en acide 9,10-dioxostéarique avec un rendement de 22 % [Regen et coll., 1972].

Les α -dicétones possèdent différentes applications, elles peuvent notamment être utilisées en photochimie [Liao et coll., 1982] ainsi que dans le domaine alimentaire [Shono et coll., 1977]. Elles permettent la synthèse d'autres composés organiques en tant que synthons [Lie Ken Jie et coll., 2001]. Ces dicétones servent également comme précurseurs de ligands pour la chimie des métaux de transition [Wright et coll, 1996]. Elles entrent également dans la fabrication d'hétérocycles [Kiselyov, 1995] et de produits naturels [Dauben et coll, 1998]. Par conséquent, il serait intéressant de comprendre et d'optimiser le mécanisme de formation des dicétones à partir d'oléfines.

B – Etude de la formation de la dicétone

Le plan de mélange, effectué pour déterminer le mélange de solvants optimal lors de l'oxydation de l'acide oléique par le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336, a montré que la réaction conduisait aux acides azélaïque et pélargonique souhaités ainsi qu'à un troisième produit d'oxydation l'acide 9,10-dioxostéarique (Schéma 22).

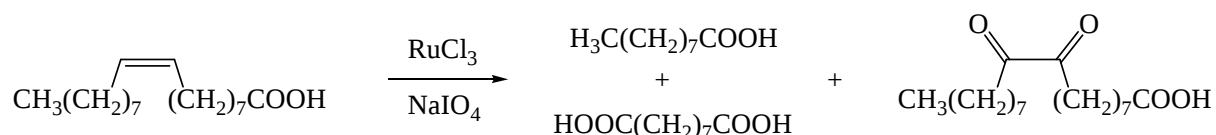


Schéma 22 : Clivage oxydant de l'acide oléique par RuO_4 sous ultrasons

Ce composé n'est pas formé lors de l'oxydation de l'acide oléique dans l'eau et dans le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (Figure 23). En revanche, lorsque le mélange s'enrichit en acétate d'éthyle le rendement en acide 9,10-dioxostéarique augmente alors progressivement jusqu'à atteindre 39 % dans le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ en proportion 1/1.

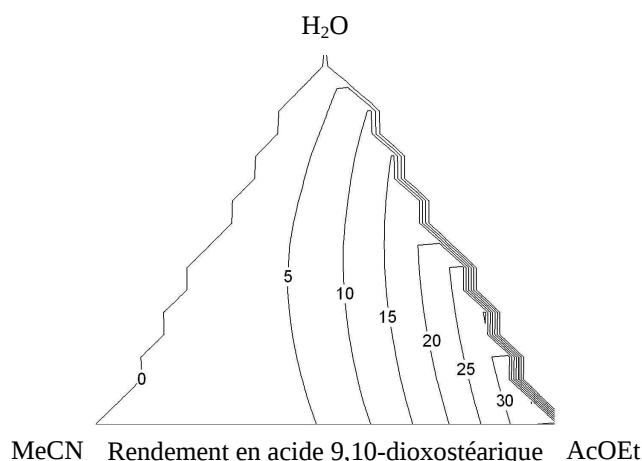


Figure 23 : Courbes d'isoréponse de l'acide 9,10-dioxostéarique

Ces résultats peuvent être expliqués par la lipophilie de l'acide 9,10-dioxostéarique. La présence d'acétate d'éthyle tend à isoler ce composé de la phase aqueuse contenant les periodates. Ainsi, les mélanges biphasiques $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOEt}$ sont favorables à la formation de l'acide 9,10-dioxostéarique. A l'inverse, dans le mélange homogène $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$, ce composé est oxydé par le periodate de sodium en acides azélaïque et pélargonique.

Nous avons recherché des conditions plus favorables à la formation de l'acide 9,10-dioxostéarique en particulier en l'absence d'Aliquat[®] 336 de façon à éviter qu'il ne joue son rôle de catalyseur par transfert de phase : le transport des periodates de la phase aqueuse vers la phase organique. La formation de l'acide 9,10-dioxostéarique ayant été observée préférentiellement dans le mélange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$, nous avons étudié sa synthèse pour différentes proportions d'eau et d'acétate d'éthyle. Le Tableau 36 regroupe les résultats obtenus en fin d'oxydation de l'acide oléique par le système catalytique 2,2 % RuCl_3 / x eq. NaIO_4 , en absence d'Aliquat[®] 336, dans $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ sous irradiation ultrasonore.

Tableau 36 : Formation de l'acide 9,10-dioxostéarique à l'aide du système 2,2 % RuCl₃ / x eq. NaIO₄ dans des mélanges H₂O/AcOEt en absence d'Aliquat[®] 336 sous US

Essai	eq. NaIO ₄	Solvant	Temps de réaction	Conversion	Rendements*		
					Acide azélaïque	Acide pélargonique	Acide 9,10-dioxostéarique
1	4,1	AcOEt	8 h	12 %	6 %	10 %	0 %
2	4,1	H ₂ O/AcOEt (3/4)	2 h 30	100 %	49 %	56 %	21 %
3	4,1	H ₂ O/AcOEt (1/1)	1 h	100 %	50 %	61 %	39 %
4	4,1	H ₂ O/AcOEt (3/2)	1 h	100 %	48 %	61 %	30 %
5	4,1	H ₂ O/AcOEt (4/3)	1 h	100 %	57 %	70 %	25 %
6	4,1	H ₂ O/AcOEt (3/1)	30 mn	100 %	60 %	75 %	24 %
7	3	H ₂ O/AcOEt (4/3)	2 h	100 %	45 %	68 %	23 %
8	3	H ₂ O/AcOEt (1/1)	4 h	100 %	44 %	60 %	26 %

* Rendements en acides azélaïque, pélargonique et 9,10-dioxostéarique isolés

Malgré 8 heures de réaction, la conversion de l'acide oléique n'est que de 12 % ; vraisemblablement en raison de l'insolubilité des periodates dans la phase organique. En revanche, lorsque le mélange s'enrichit en eau la conversion est totale et le rendement en acide 9,10-dioxostéarique peut atteindre un maximum de 39 % dans le mélange de solvants H₂O/AcOEt en proportion 1/1 (Essais 2 à 6). Lorsque la réaction est effectuée avec trois équivalents de NaIO₄, quantité théoriquement nécessaire pour former la dicétone (Schéma 23), les rendements en acide 9,10-dioxostéarique ne dépassent pas 26 % (Essais 7 et 8).

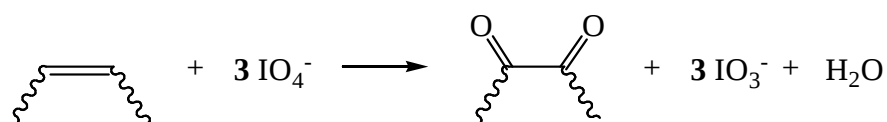


Schéma 23 : Quantité de periodate nécessaire pour oxyder une oléfine en dicétone

Avec un défaut de periodate, 1 ou 2 équivalents dans le mélange de solvants H₂O/AcOEt (1/1), la formation de l'acide 9,10-dioxostéarique n'est pas favorisée (Tableau 37). Ceci tend à démontrer que ce composé n'est pas un intermédiaire réactionnel lors du clivage oxydant de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique. La formation d'aldéhydes en grande quantité s'explique par le nombre d'équivalent de periodates utilisé. En effet, théoriquement il faut 2 équivalents de NaIO₄ pour oxyder une oléfine en aldéhydes (Schéma 24).

Tableau 37 : Oxydation de l'acide oléique par 2,2 % RuCl₃ / x eq. NaIO₄ - H₂O/AcOEt (1/1) en absence d'Aliquat® 336 sous irradiation ultrasonore

Essai	eq. NaIO ₄	Temps de réaction	Conversion	Proportion déterminée par RMN ¹ H			
				Acides azélaïque et pélargonique	Nonanal et acide 8-formyl nonanoïque	Acide 9,10-époxy stéarique	Acide 9,10-dioxo stéarique
1	2	1 h	93 %	39 %	45 %	6 %	2 %
2	2	8 h	100 %	60 %	40 %	0 %	0 %
3	1	2 h	56 %	25 %	26 %	2 %	3 %
4	1	8 h	58 %	35 %	20 %	0 %	3 %

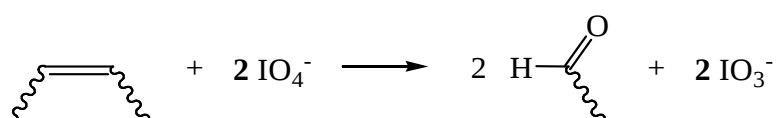


Schéma 24 : Quantité de periodate nécessaire au clivage d'une oléfine en aldéhydes

Nous observons premièrement que la coupure oxydante a bien lieu et deuxièmement que les acides azélaïque et pélargonique sont obtenus majoritairement malgré un défaut d'agent oxydant. On peut supposer que les ultrasons permettent l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques via l'oxygène atmosphérique dissout et/ou la formation d'eau oxygénée par sonolyse de l'eau.

De précédentes études ont montré qu'une α-dicétone pouvait être issue de l'oxydation d'un diol par différents systèmes oxydants [Jain et coll., 2005].

L'oxydation du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle, par le système oxydant 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (4/3) sous ultrasons, conduit à la formation du 9,10-dioxostéarate de méthyle, du monométhylester de l'acide azélaïque et de l'acide pélargonique (Schéma 25).

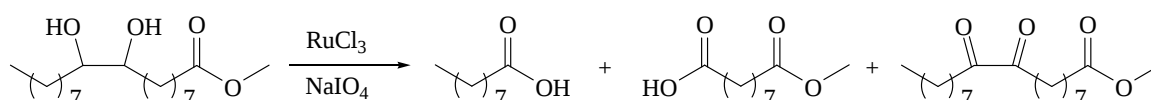


Schéma 25 : Oxydation du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle

Le Tableau 38 regroupe les proportions des produits d'oxydation déterminées d'après le spectre RMN ^1H . Quelle que soit la quantité de NaIO_4 , l'oxydation conduit à la formation de moins de 30 % de 9,10-dioxostéarate de méthyle en plus des acides carboxyliques. Durant l'oxydation, nous n'avons pas observé la formation d'aldéhydes. L'expérience a été effectuée avec 2 équivalents de NaIO_4 , quantité nécessaire en théorie pour oxyder un diol en dicétone (Schéma 26).

Tableau 38 : Oxydation du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle par 2,2 % RuCl_3 / x eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (4/3) en absence d'Aliquat[®] 336 sous irradiation ultrasonore

Essai	eq. NaIO_4	Temps de réaction	Conversion	Proportion RMN ^1H		
				Monométhylester de l'acide azélaïque	Acide pélargonique	9,10-Dioxostéarate de méthyle
1	4,1	30 mn	83 %	30 %	30 %	23 %
2	4,1	1 h	100 %	33 %	39 %	28 %
3	4,1	3 h	100 %	35 %	41 %	25 %
4	4,1	5 h	100 %	40 %	40 %	20 %
5	2	1 h 30	100 %	35 %	36 %	29 %
6	2	3 h 30	100 %	31 %	50 %	23 %
7	2	5 h	100 %	31 %	46 %	23 %

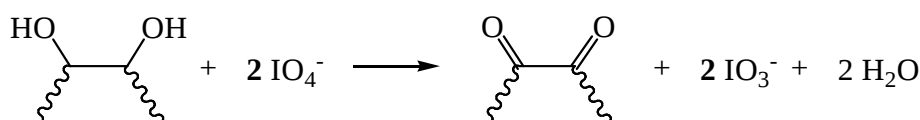


Schéma 26 : Quantité de periodate nécessaire au clivage d'un diol en dicétone

En outre, les rendements en 9,10-dioxostéarate de méthyle pour les oxydations du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - sous irradiation ultrasonore sont respectivement de 28 % pour le mélange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (4/3) et 23 % pour $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (1/1). De plus, l'oxydation du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle par le periodate de sodium dans le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (4/3), sans ajout de ruthénium, n'a pas permis la formation du 9,10-dioxostéarate de méthyle. On peut donc conclure que pour former la dicétone à partir du diol, le ruthénium est nécessaire. D'autres expériences, à partir du dérivé époxyde de l'oléate de méthyle, indiquent que ce dernier n'intervient pas (ou très peu) dans la formation de la dicétone et des acides azélaïque et pélargonique (Annexe III).

C – Mécanisme de formation d'une dicétone à partir d'une oléfine

Des études précédentes ont montré que lors de l'oxydation d'une oléfine par le système oxydant RuCl_3 / NaIO_4 (Schéma 27), un ester cyclique ruthénate sous forme de dimère est formé (**1**). Une seconde molécule d'oléfine réagit sur l'intermédiaire (**1**) pour conduire après oxydation au rutheniumoxo-(2,5-dioxolane) (**2**) qui a pu être isolé [Albarella et coll., 1995 ; Piccialli, 2000]. L'étude théorique de Frunzke [Frunzke et coll., 2004] suggère que le clivage oxydant implique la formation de l'intermédiaire clé $\text{Ru}^{(\text{VIII})}$, le rutheniumdioxobis(2,5-dioxolane) (**3**). Cet intermédiaire conduit à la formation des aldéhydes (puis des acides carboxyliques) et à la libération du composé (**1**) qui peut réagir avec une autre molécule d'oléfine, permettant ainsi le cycle catalytique d'oxydation.

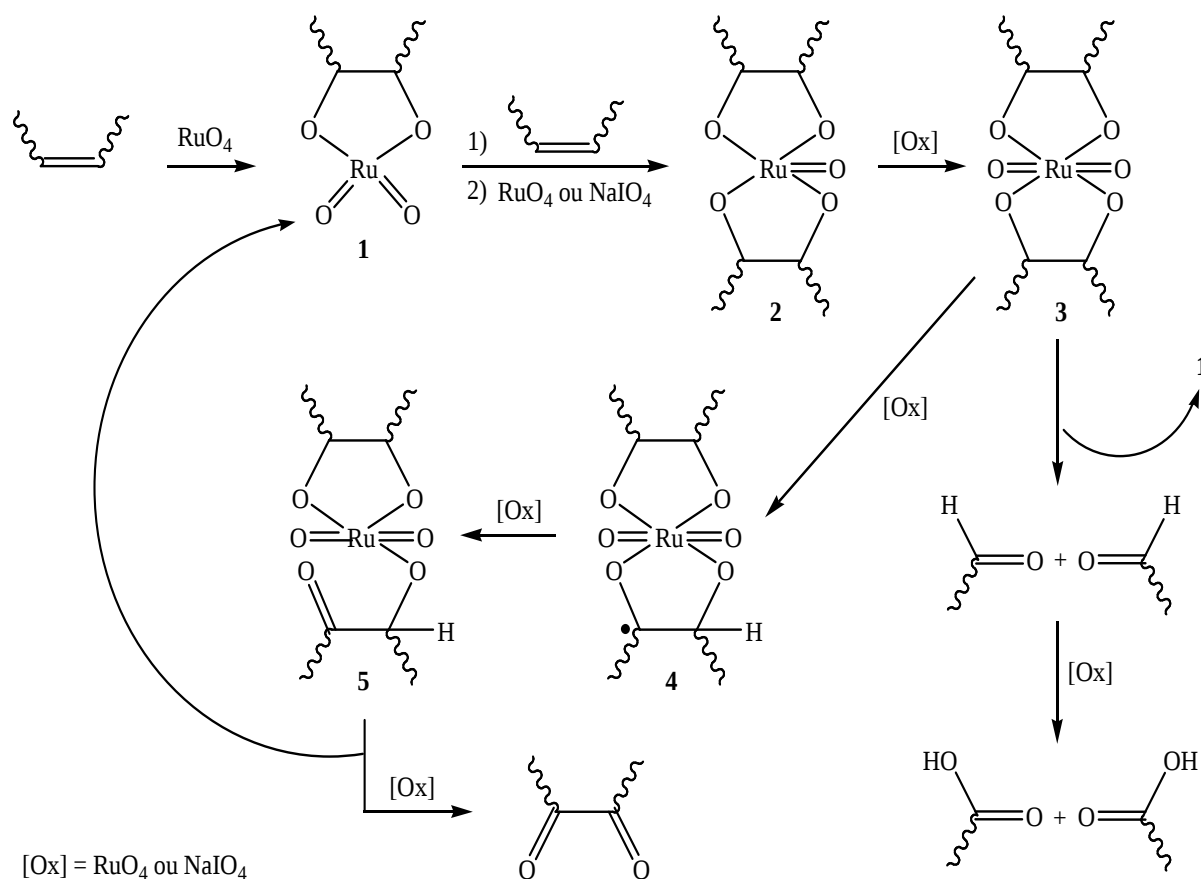


Schéma 27 : Proposition d'un mécanisme d'oxydation d'une oléfine en dicétone

Les résultats de nos expériences semblent indiquer que :

- * la formation de la dicétone n'est pas due à l'oxydation d'un dérivé dihydroxy provenant de l'hydrolyse des intermédiaires **1**, **2** ou **3** (en cela nous rejoignons Frunzke),
- * la dicétone n'est pas non plus impliquée dans le clivage oxydant d'une oléfine en acides carboxyliques.

Aussi, nous suggérons une seconde voie. Par analogie avec les travaux sur le permanganate de potassium, nous proposons que la dicétone est formée par suroxydation de l'intermédiaire (**3**) *via* l'abstraction d'un atome d'hydrogène, permettant ainsi la formation des composés (**4**) et (**5**) conduisant à la dicétone et au composé (**1**).

Ce schéma réactionnel proposé est assez différent de ceux habituellement rencontrés dans la littérature qui évoquent un intermédiaire dihydroxy. Des contacts ont été pris avec le Professeur Frenking (Université de Marburg – Allemagne) pour étudier d'un point de vue théorique la validité de notre proposition.

Conclusion

L'objectif de cette étude concernant la coupure oxydante de l'acide oléique était double : d'une part, limiter l'emploi de solvant organique et d'autre part, utiliser les capacités potentielles des ultrasons.

Nous avons pu démontrer que l'oxydation de l'acide oléique par le système RuCl_3 / NaIO_4 peut s'effectuer dans l'eau sous irradiation ultrasonore à la condition d'ajouter un émulsifiant l'Aliquat[®] 336. Il a ainsi été possible d'obtenir les acides azélaïque et pélargonique avec respectivement des rendements de 62 % et 99 % au bout de 8 heures de réaction. Ces résultats nous ont conduits à proposer un plan de mélange avec la contrainte d'utiliser un milieu réactionnel contenant au minimum 50 % d'eau. Nous avons ainsi pu déterminer le mélange de solvants optimal composé d'eau et d'acétonitrile dans des proportions 1/1. Par ailleurs, lorsque le mélange s'enrichit en acétate d'éthyle et devient biphasique, nous avons observé la formation d'une α -dicétone pour laquelle nous avons proposé un mécanisme réactionnel.

Le système catalytique oxydant RuCl_3 / NaIO_4 / Oléfine (1/205/50) – 2% Aliquat[®] 336 – $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) – Ultrasons a pu être étendu avec succès à d'autres oléfines et fonctions organiques.

Nous avons également pu diminuer le rapport RuCl_3 / Oléfine et montrer que le clivage oxydant est obtenu jusqu'à un ratio 1/2000. Cependant, nous observons une augmentation du temps de réaction, somme toute logique, accompagnée d'une diminution des rendements en acides mono- et dicarboxyliques. Nous supposons que ces temps de réaction plus longs peuvent engendrer des émulsions plus difficiles à extraire. De plus, la formation de composés secondaires pourrait expliquer ces agrégats. Des perspectives à ces travaux devront répondre à ces hypothèses.

CHAPITRE III

APPLICATION DE L'ACIDE PELARGONIQUE POUR LA PRECIPITATION SELECTIVE DE CATIONS METALLIQUES

Introduction

Les problèmes liés à l'environnement, notamment ceux concernant la pollution chimique de l'eau, sont devenus au fil des années une préoccupation majeure pour la population et une priorité pour les pouvoirs publics. L'industrie du traitement de surface est responsable d'une part importante de la pollution industrielle française, en particulier de la pollution des eaux. En effet, elle génère des effluents liquides contenant des métaux lourds pouvant être toxiques, tels que le nickel, le chrome...

La gestion des déchets contenant des métaux est devenue une préoccupation économique mais également environnementale. La réglementation concernant le recyclage de ces déchets est de plus en plus stricte et entraîne la mise en place de normes de stockage et de rejet. La loi du 13 juillet 1992 impose de nouvelles contraintes relatives à l'élimination des déchets. A compter du 1^{er} juillet 2002, *"les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes"*. *"Est ultime au sens de la présente loi un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux"*. [Loi n° 92-646, 1992].

Le contexte international est de plus en plus favorable au recyclage des déchets contenant des métaux. En effet, la hausse du prix de certains métaux tels que le nickel, le cuivre ou encore le zinc (respectivement de 13423 €/tonne, 4279 €/tonne et 1260 €/tonne [LME, 2009]) ainsi que le coût élevé d'une mise en Centre de Stockage pour Déchets Ultimes de Classe I (> 200 €/t hors transport) ont eu pour effet d'inciter les industries générant des déchets à valoriser les métaux contenus dans leurs effluents.

La réglementation actuelle, en matière de rejet des eaux usagées, impose également aux industriels le traitement de leurs effluents liquides. Face à l'évolution constante de la réglementation vers des seuils de plus en plus faibles et l'obligation de prendre en compte les Meilleures Techniques Disponibles, l'optimisation de la séparation des cations métalliques devient un enjeu crucial et donc une priorité pour les industriels. En effet, depuis Octobre 2005, Les Meilleures Techniques Disponibles se définissent comme *"le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe,*

la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble" [Arrêté du 02/02/98, 1998]. De plus, les directives européennes sont de plus en plus sévères, le rejet zéro étant même évolué d'ici 2020 [Décision N° 2455/2001/CE, 2001].

Actuellement, les normes de rejet appliquées aux industries de traitement de surface ont été établies par l'arrêté du 30 Juin 2006. Ces normes correspondent aux concentrations limites maximales autorisées pour les polluants rejetés par une station de traitement des effluents. Il s'agit de valeurs moyennes journalières [Arrêté du 30/06/06, 2006]. Le Tableau 39 regroupe les normes de rejet dans l'environnement (en mg/L d'effluent rejeté) pour différents métaux et d'autres polluants. Les cations métalliques présents dans les déchets liquides industriels, à diverses concentrations suivant leur origine, doivent donc être éliminés et/ou récupérés afin de pouvoir respecter ces normes de rejet.

Tableau 39 : Normes de rejets pour les installations de traitement de surface

Polluant	Ag	Al	As	Cd	Cr ^{III}	Cr ^{VI}	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	Sn	Zn
Rejet (mg/L)	0,5	5	0,1	0,2	2	0,1	2	5	0,05	2	0,5	2	3
Polluant	CN ⁻	F	Nitrites	Azote global	P	AOX	DCO	MES	HT	pH	Temp.		
Rejet (mg/L)	0,1	15	20	50	10	5	300	30	5	6,5-9	< 30°C		

AOX : composés organiques halogénés
MES : Matière En Suspension

DCO : Demande Chimique en Oxygène
HT : Hydrocarbures Totaux

Dans le cadre d'un développement durable basé sur la protection de l'environnement et les principes de chimie verte, les réactifs chimiques utilisés pour la séparation des cations métalliques contenus dans les effluents liquides industriels devraient être biodégradables, non toxiques, recyclables et si possible bon marché. Nous nous sommes intéressés à l'utilisation de carboxylates de sodium en tant que réactif précipitant de cations métalliques en solution. Le pélargonate de sodium a été plus particulièrement étudié pour la précipitation sélective des cations métalliques. Celui-ci est issu de l'acide pélargonique provenant de l'oxydation de l'acide oléique, acide gras majoritaire des huiles de colza et de tournesol. Son utilisation, sous forme de pélargonate de sodium, pour la séparation de métaux en solution permettrait de mettre en avant une nouvelle application pour l'acide pélargonique. En effet, celui-ci est généralement considéré comme un sous-produit de l'ozonolyse de l'acide oléique en acide azélaïque et est principalement employé comme solvant lors de cette réaction ou comme lubrifiant.

I – Précipitation de cations métalliques

Les effluents liquides industriels contenant des métaux lourds peuvent être classés selon deux catégories :

- ✱ les bains usagés issus de procédés comportant des concentrations élevées en métaux lourds et généralement une forte acidité : bains acides de décapage (HCl , H_2SO_4 , HF - HNO_3 ...), bains d'électrolyse, bains d'anodisation, de phosphatation...

- ✱ les eaux usées : eaux de rinçage et eaux de lavage des sols, moins concentrées en cations métalliques mais générant des volumes plus importants.

La composition des déchets liquides industriels en métaux est très fluctuante suivant le type de procédé dont ils sont issus. De plus, ces déchets peuvent contenir d'autres composés minéraux et/ou organiques qui modifient les caractéristiques intrinsèques de l'effluent.

Il existe différentes techniques de récupération des métaux en solution. Nous ne nous intéresserons ici qu'aux procédés de précipitation des cations métalliques. Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert d'un cation métallique en solution vers une phase solide, sans modification du degré d'oxydation du métal, la phase solide étant formée par ajout d'un réactif précipitant. Le précipité obtenu est ensuite récupéré par filtration, décantation ou flottation. La précipitation des métaux présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et intéressante d'un point de vue économique.

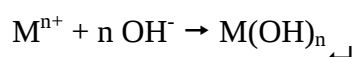
A – Etat de l'art

De nombreux réactifs ont été étudiés et utilisés pour la précipitation des cations métalliques contenus dans les effluents liquides industriels. Seuls quelques uns ont trouvé des applications industrielles, les autres étant étudiés au stade de Recherche & Développement.

1 – Réactifs utilisés industriellement

1.1 - Les hydroxydes

La méthode la plus connue pour récupérer les cations métalliques en solution est la précipitation par les hydroxydes. Cette technique permet de neutraliser l'acidité libre de l'effluent et de former des hydroxydes métalliques $M(OH)_n$ peu solubles suivant la réaction :



La solubilité conditionnelle de quelques hydroxydes métalliques divalents et trivalents selon le pH est présentée sur la Figure 24.

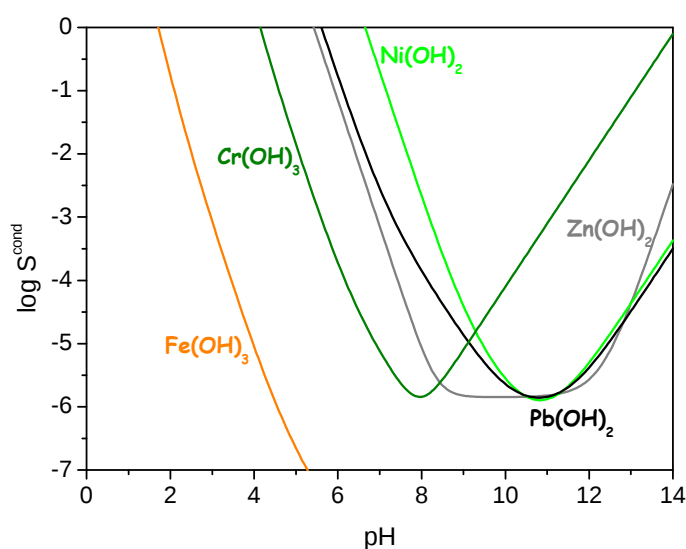


Figure 24 : Solubilité conditionnelle de différents hydroxydes métalliques

La précipitation par le lait de chaux est le procédé le plus employé par les industriels (Figure 25) car il a l'avantage d'être peu coûteux ($Ca(OH)_2 = 110 \text{ €/tonne}$) et de former des boues d'hydroxydes métalliques compactes [Duverneuil et coll., 1997].

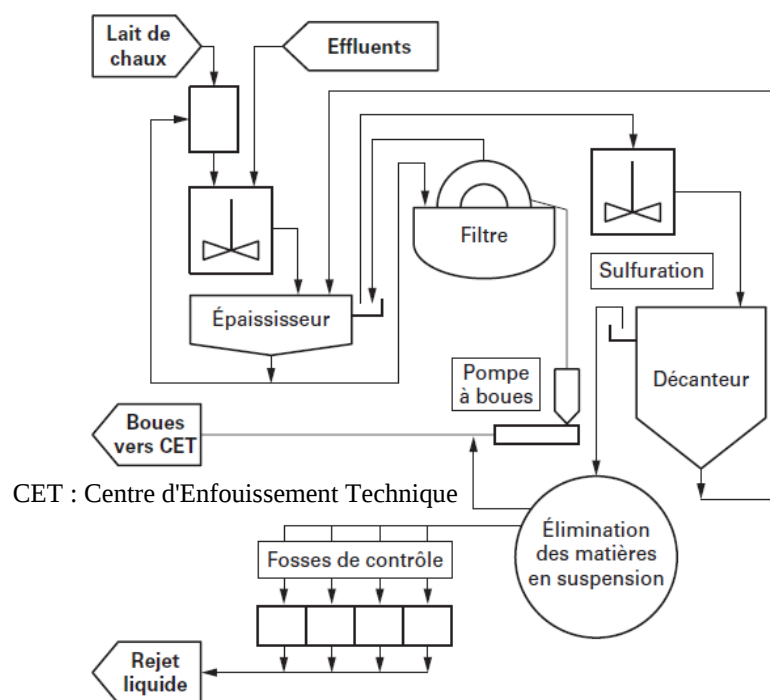


Figure 25 : Traitement d'un effluent au lait de chaux

Néanmoins, comme le montre le Tableau 40 qui présente la composition d'une boue d'hydroxydes métalliques provenant de l'épuration des eaux résiduelles d'un atelier de traitement de surface, ces boues contiennent différents métaux [Charpentier, 2007]. Elles n'ont donc quasiment aucune valeur commerciale ni industrielle et sont envoyées en Centre de Stockage pour Déchets Ultimes de Classe I. Où elles subiront un processus de solidification / stabilisation par action de liants hydrauliques [Moszkowicz et coll., 2001] avant d'être stockées.

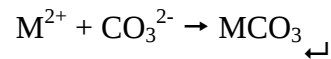
Tableau 40 : Composition d'une boue d'hydroxyde métallique provenant de l'épuration des eaux résiduelles des ateliers de traitement de surface

Composé	Zn	Fe	Ni	Mn	Cr	Pb	Ca	Na	K	Cl	SO ₄	CO ₃
% massique	12	4	4	0,19	0,55	0,04	23,3	0,55	2,3	0,11	0,13	20,2

La soude, quant à elle, n'est utilisée que ponctuellement pour quelques opérations de précipitation sélective en raison de son coût (483 €/tonne).

1.2 - Les carbonates

Les carbonates sont également utilisés pour la précipitation des cations métalliques sous forme de carbonates métalliques suivant la réaction :



Les carbonates métalliques ont une solubilité plus importante (Figure 26) comparée aux hydroxydes métalliques. Cependant, les précipités obtenus possèdent une meilleure cristallinité que les hydroxydes métalliques, ce qui facilite la récupération par filtration ou décantation. Néanmoins, les carbonates ne sont pas employés pour l'abattement global des métaux. Quelques utilisations en hydrométallurgie se sont développées par exemple pour la précipitation de $CdCO_3$ pour les lixiviats d'accumulateurs Ni / Cd mais également pour la précipitation de $MnCO_3$ pour les lixiviats de piles salines Zn / MnO_2 .

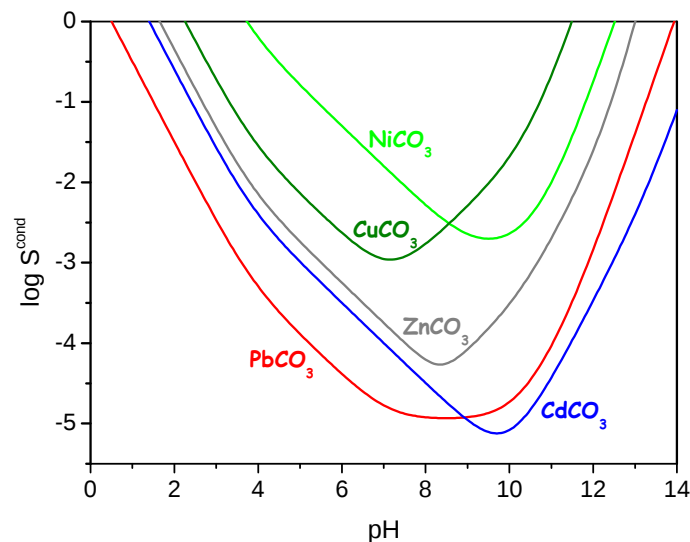


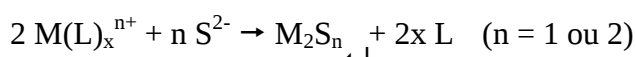
Figure 26 : Solubilité conditionnelle de différents carbonates métalliques

1.3 - Les sulfures

La précipitation de cations métalliques par les hydroxydes et les carbonates n'étant utilisée que pour un traitement dégrossisseur, les industriels se sont donc intéressés à l'utilisation de réactifs soufrés comme traitement de finition.

Les effluents liquides industriels peuvent contenir, en plus des cations métalliques, des agents complexants tels que l'EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétracétique), l'ammoniaque... qui provoquent un déplacement des équilibres de solubilité ce qui augmente la concentration résiduelle en métaux solubles. Il est donc nécessaire de former des précipités plus insolubles.

Historiquement, le réactif le plus employé était l'hydrogénosulfure de sodium (NaHS) qui présente l'avantage de déstabiliser de nombreux complexes métalliques selon la réaction suivante :



Les sulfures métalliques MS possèdent une solubilité beaucoup plus faible que celle des hydroxydes ou des carbonates. La Figure 27 regroupe la solubilité conditionnelle d'hydroxyde, de carbonate et de sulfure dans le cas du zinc. La ligne rouge représente la norme de rejet de Zn^{2+} soit 5 mg.L^{-1} . Suivant le réactif précipitant utilisé la gamme de pH devra être modifiée pour respecter cette norme, la gamme de pH la plus large est obtenue pour le sulfure de zinc.

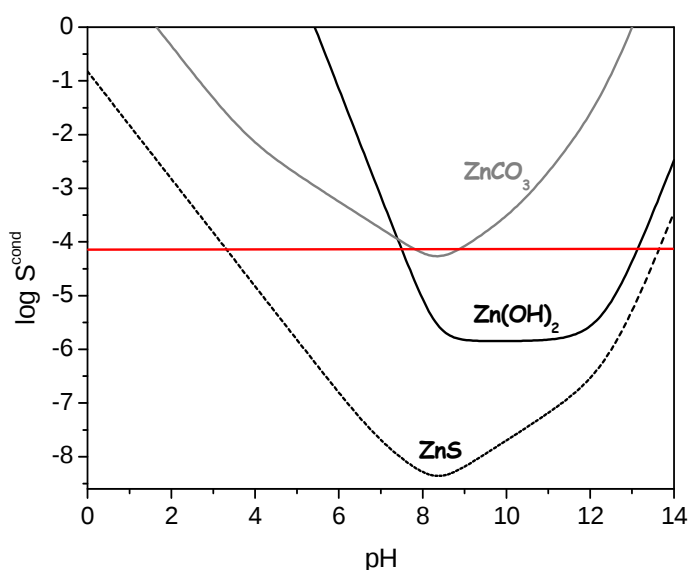


Figure 27 : Solubilité conditionnelle de $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ et ZnS

De nos jours, l'hydrogénosulfure de sodium reste peut employé industriellement car il est nécessaire d'ajouter des coagulants - flocculants pour permettre l'agrégation des sulfures et leur récupération. De plus, les sulfures présentent un risque toxique tant pour leur stockage que le contrôle de leur relargage dans la solution.

D'autres composés soufrés (Figure 28) tels que le trimercapto-s-triazine (TMT 55[®]) et le diméthylldithiocarbamate de sodium (HMP 2000[®]) ont donc été étudiés pour la précipitation sélective de cations métalliques [Matlock et coll., 2001 ; Matlock et coll., 2002]. Cependant ces réactifs possèdent également des inconvénients dus à leur coût élevé et leur toxicité.

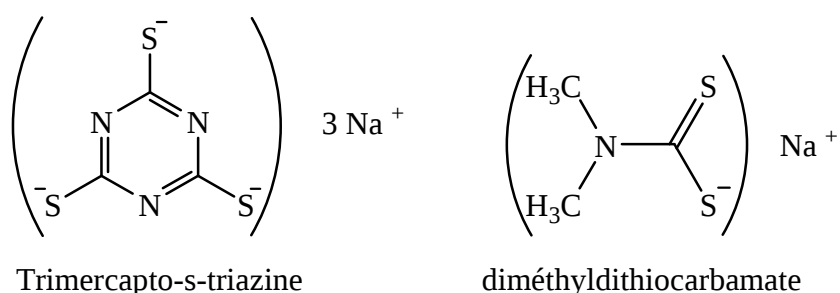


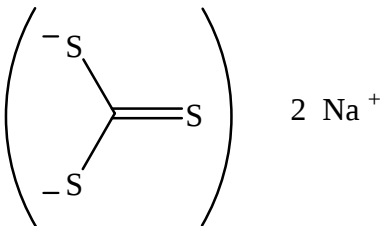
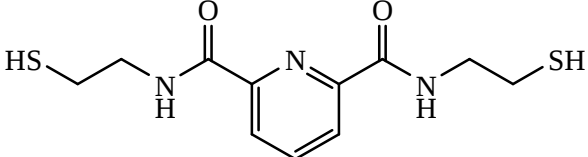
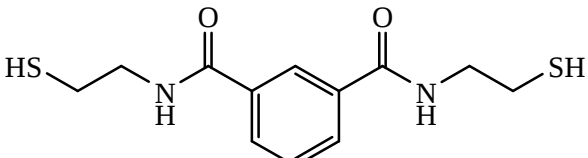
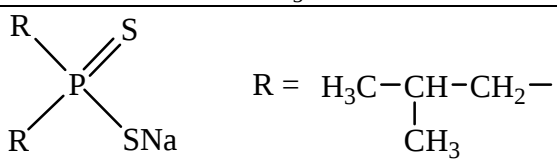
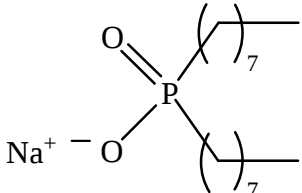
Figure 28 : Autres réactifs à base de soufre utilisés pour la précipitation

La combinaison de chaux et de réactifs soufrés permet de respecter la quasi-totalité des normes de rejets des métaux du Tableau 39.

2 – Réactifs étudiés au stade R&D

Différents réactifs organiques et minéraux de précipitation ont été étudiés depuis quelques années afin de précipiter les cations métalliques (Tableau 41).

Tableau 41 : Réactifs organiques et minéraux de précipitation de cations métalliques

Réactif précipitant	Formule Réaction de précipitation	Remarques
Tétrasulfure de sodium [Meux, 1994 ; Muller, 1997]	$M^{2+} + S_4^{2-} \rightarrow MS + 3 S^{\circ} \downarrow$ S_4^{2-} est obtenu par dismutation du soufre en milieu NaOH $10 S^{\circ} + 6 OH^- \rightarrow 2 S_4^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3 H_2O$	Faible coût du réactif Gâteau contenant du soufre qu'il faut éliminer
Thiocarbonate de sodium [Henke, 1998]	 $M^{2+} + CS_3^{2-} \rightarrow MCS_3 \downarrow \rightarrow MS \downarrow + CS_2$	Faible concentration résiduelle en métaux Instabilité des thiocarbonates métalliques Décomposition des sulfures métalliques en CS_2 (inflammable et toxique)
2,6-pyridinediamido éthanethiol [Matlock et coll., 2001]	 $C_{11}H_{15}N_3O_2S_2 + M^{2+} + 2 H_2O \rightarrow C_{11}H_{13}N_3O_2S_2M \downarrow + 2 H_3O^+$	Précipités formés peu solubles et stables Concentration résiduelle en métaux faible
1,3-benzènediamido éthanethiol [Matlock et coll., 2003]	 $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2 + M^{2+} + 2 H_2O \rightarrow C_{12}H_{14}N_2O_2S_2M \downarrow + 2 H_3O^+$	Précipités formés très stables Concentration résiduelle en métaux faible
Diisobutyldithio phosphinate de sodium [Rickelton, 1998]	 $2 R_2P(S)S^- + Cd^{2+} \rightarrow [R_2P(S)S]_2Cd \downarrow$	Précipitation du cadmium sans co-précipiter les autres métaux
Di-(n-octyl)-phosphinate de sodium [Esalah et coll., 2000]	 $2 NaC_{16}H_{34}O_2P + Pb^{2+} \rightarrow [C_{16}H_{34}O_2P]_2Pb \downarrow + 2 Na^+$	Précipitation du plomb

B – Les carboxylates comme réactifs précipitants

Les carboxylates sont généralement utilisés pour leurs propriétés surfactantes liées à leur structure : une (ou deux) tête(s) polaire(s) hydrophile(s) et une chaîne linéaire lipophile. Ce caractère amphiphile permet à une certaine concentration la formation d'agrégats micellaires de formes diverses : cylindrique, empilement hexagonal de cylindres et lamellaire regroupé dans la Figure 29. Les carboxylates de sodium ou de potassium dont le nombre de carbones est supérieur ou égal à douze sont généralement appelés des savons, cette famille constituant la plus ancienne utilisation des carboxylates. En présence de différents cations alcalino-terreux ou de métaux de transition, les carboxylates vont former des complexes et des précipités. L'utilisation des carboxylates dans l'industrie ainsi que différentes études sur l'utilisation de carboxylates en tant que réactif précipitant vont être présentées.

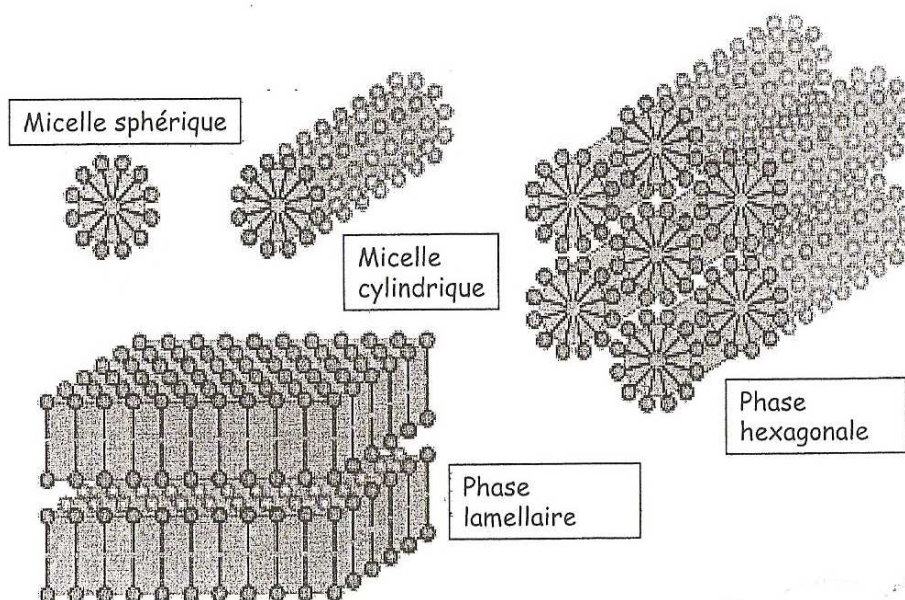


Figure 29 : Formation d'agrégats micellaires de différents types

1 – Utilisation des carboxylates dans l'industrie

En plus de leur utilisation en tant que tensioactifs, les carboxylates sont utilisés comme liants pour revêtement de surface, additifs pour les matières plastiques, les lubrifiants... Le Tableau 42 regroupe les différentes utilisations des carboxylates dans l'industrie.

Tableau 42 : Utilisation des carboxylates dans l'industrie

Domaines industriels	Utilisations	Applications	Carboxylates utilisés
Cosmétique	Emulsifiants Stabilisateurs de mousse	Shampooings Crèmes et laits Démaquillants	Stéarate de sodium et de potassium [Karleskind tome 2, 1992]
Textile	Adoucissants Assouplissants	Protection des fibres de laine durant une opération chimique	Carboxylates de calcium, de magnésium, d'aluminium et de zinc [Karleskind tome 2, 1992]
Pharmaceutique	Antiseptiques Antibactériens	Dentifrices Pommades	Oléate de cuivre et de zinc [Bossert, 1950] Undécylénate de zinc [Karleskind tome 1, 1992]
Produits d'entretien	Détergents	Elimination des tâches Produit vaisselle	Oléate de calcium et de magnésium Naphtéate de nickel [Bossert, 1950]
Chimie	Catalyse	Pneumatiques	Stéarate de cobalt [Messerly, 1976] 2-Ethylhexanoate de nickel, de zinc, d'étain, de chrome III [Gan et coll., 1996 ; Rodriguez et coll., 2006 ; Fang et coll., 2002 ; Symietz et coll., 2004]
		Polymères Oligomères Polyuréthanes	
	Inhibiteurs de corrosion	Protection des métaux (Fe, Cu, Mg...)	Heptanoate de sodium [Beucler Bour, 1993 ; Rapin, 1994] Décanoate de sodium [Mesbah et coll., 2007]
	Collecteurs	Flottation	Oléate de sodium [Huang et coll., 1995] Laurate de sodium [Rutland et coll., 1997]
	Desséchants Liants pour revêtements de surface Pigments	Peintures Vernis Encres	Stéarate d'aluminium et de zinc [Bossert, 1950 ; Brochure Baerlocher] 2-Ethylhexanoate de cobalt [Tanase, 2004]
	Lubrifiants Plastifiants	Détergents Additifs pour plastiques Thermoplastiques	Oléate de calcium [Wang et coll., 2008] Stéarate de calcium [Wilkes, 2005] Stéarate d'aluminium, de magnésium, de calcium et de zinc [Brochure Baerlocher]
	Photographie	Matériaux (photo) thermographiques	Carboxylates d'argent [Aret et coll., 2006]

2 – Précipitation de cations métalliques par les carboxylates

Dans la littérature, il existe peu de références concernant l'utilisation d'acides gras ou de leurs sels pour la précipitation de cations métalliques. Le décanoate de sodium a été utilisé en vue de l'élimination du plomb en solution aqueuse [Husein et coll., 1998]. L'acide oléique et ses sels ont été employés pour l'extraction de métaux lourds et d'ions ammonium contenus dans des effluents liquides [Siska et coll., 2005]. Quelques travaux ont porté sur l'utilisation de certains acides carboxyliques tels que les acides laurique, dodécanoïque [Masuda et coll., 1998] et l'acide versatique[®] 10 [Preston et Du Preez., 2000] dans des procédés de récupération de cations métalliques par extraction liquide / liquide.

Afin de continuer à développer l'utilisation d'acides carboxyliques et de carboxylates dans le domaine de la gestion des déchets, d'autres études ont été menées notamment sur la précipitation sélective de cations métalliques.

L'acide azélaïque, produit par ozonolyse de l'acide oléique, a été utilisé sous forme d'azélate de sodium afin de séparer sélectivement des cations métalliques en solution [Zimmermann et coll., 2005]. Des résultats intéressants ont été obtenus notamment pour la précipitation du fer dans le mélange Fe^{3+} / Zn^{2+} . Cependant, certains azélates métalliques possèdent une solubilité trop élevée pour envisager une dépollution des effluents.

Contrairement aux azélates métalliques, les décanoates et les pélargonates métalliques présentent de faibles solubilités donc un pK_{sp} plus grand (Tableau 43).

Tableau 43 : Comparaison pK_{sp} azélates, décanoates et pélargonates métalliques

$\text{M}^{2+} \backslash \text{pK}_{\text{sp}}$	Azélate $\text{M}(\text{C}_9)$	Décanoate $\text{M}(\text{C}_{10})_2$	Pélargonate $\text{M}(\text{C}_9)_2$
Cu^{2+}	7,96	14,65	12,68
Ni^{2+}	2,87	9,17	7,54
Zn^{2+}	5,48	13,05	11,54

Le décanoate de sodium a donc été étudié pour la précipitation sélective de cations métalliques [Mauchauffée et Meux, 2007]. Ce réactif a permis d'effectuer la séparation Cd^{2+} / Ni^{2+} à partir d'un lixiviat sulfurique d'accumulateur Ni / Cd et d'obtenir des résultats comparables à ceux du procédé actuel utilisant le carbonate de sodium [Mauchauffée et coll., 2008]. Une étude préliminaire a permis d'utiliser le décanoate de calcium pour précipiter sélectivement différents métaux à partir de mélange binaires [Mauchauffée, 2007].

Les propriétés précipitantes du pélargonate de sodium ont également fait l'objet d'une étude pour différents cations métalliques divalents et trivalents [Peneliau, 2003]. Dans le cas d'un mélange Fe^{3+} / Zn^{2+} , la précipitation sélective du fer a été effectuée et permet d'envisager une valorisation du pélargonate de fer et de la solution de zinc dans différentes filières [Peneliau, 2002]. Au vu de ces résultats intéressants, nous avons voulu poursuivre l'étude pour la précipitation sélective de cations métalliques divalents par le pélargonate de sodium.

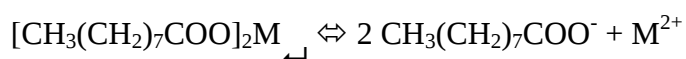
II – Précipitation sélective par le pélargonate de sodium

A – Solubilités des carboxylates divalents

Lors de son étude sur la précipitation de cations métalliques divalents et trivalents par les carboxylates de sodium S. Mauchauffée a caractérisé différents heptanoates, nonanoates, octanoates et décanoates métalliques et déterminé expérimentalement leur solubilité [Mauchauffée et coll., 2008]. Cette étude a permis d'étoffer le peu de données thermodynamiques disponibles pour les carboxylates métalliques. Une relation entre la longueur de la chaîne du carboxylate et la solubilité des carboxylates métalliques a ainsi pu être déterminée. S. Mauchauffée s'est intéressée plus particulièrement à l'utilisation du décanoate de sodium pour la précipitation sélective de cations métalliques contenus dans des effluents liquides industriels [Mauchauffée et Meux, 2007]. Comme nous étudions préférentiellement le pélargonate de sodium, la mesure de solubilité ainsi que les calculs des produits de solubilité sont détaillés pour les pélargonates métalliques.

La solubilité d'un précipité correspond à la concentration en solution saturée des ions qui le constituent lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. La technique mise en place pour la détermination de la solubilité est la méthode analytique déterminée par Grand [Grand et coll., 1990]. Expérimentalement, elle est mesurée avec des pélargonates métalliques fraîchement précipités. Une quantité de produit suffisante pour obtenir un système saturé est ajoutée à 50 mL d'eau pure. La pulpe est maintenue à $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ dans une cellule thermostatée et agitée par un barreau aimanté à $350 \text{ tours.min}^{-1}$. L'agitation est arrêtée quand l'équilibre thermodynamique du système est atteint (contrôlé par suivi conductimétrique). En fin d'expérience, le pH de la solution est mesuré puis les solutions sont filtrées sous vide sur des membranes en acétate de cellulose avant d'être analysées par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA). Les mesures de solubilité ont été répétées cinq fois pour chaque pélargonate métallique.

L'équilibre de solubilité des pélargonates métalliques dans l'eau est déterminé par la réaction suivante :



Le produit de solubilité (K_{sp}) du pélargonate métallique est calculé d'après l'équation suivante en fonction des activités du cation métallique $a(\text{M}^{2+})$ ainsi que du pélargonate $a(\text{C}_9^-)$ en solution.

$$K_{sp} = a(\text{M}^{2+}) \cdot a^2(\text{C}_9^-)$$

$$a_{(i)} = \gamma_{(i)} \cdot [i]$$

Les coefficients d'activité (γ_i) sont déterminés par la loi de Debye-Hückel exprimée en fonction de la force ionique de la solution (I) et de la charge de l'ion (z_i). Cette loi n'est valable que pour une force ionique $< 0,1$.

$$\log(\gamma_i) = -\frac{0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$I = 0,5 \cdot \Sigma([i] \cdot z_i^2) = 0,5 \cdot (4 \cdot [\text{M}^{2+}] + [\text{C}_9^-])$$

Pour une valeur de pH connue, le cation métallique étudié peut se trouver sous différentes formes telles que : MOH^+ , M(OH)_2 , ..., $\text{M(OH)}_x^{(x-2)-}$. De même, le pélargonate de sodium peut se protoner afin de former l'acide pélargonique. Dans ces conditions, le produit de solubilité K_{sp} est noté $K_{\text{sp}}^{\text{cond}}$ (produit de solubilité conditionnelle), il est alors calculé comme suit :

$$K_{\text{sp}}^{\text{cond}} = \gamma_{\text{M}} \cdot (\gamma_{\text{C}_9})^2 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{C}_9]^2$$

Avec $[\text{M}]$ la concentration totale des différentes espèces du cation métallique :

$$[\text{M}] = [\text{M}^{2+}] + [\text{MOH}^+] + [\text{M(OH)}_2] + \dots + [\text{M(OH)}_x^{(x-2)-}]$$

et $[\text{C}_9]$ la concentration totale du pélargonate et de l'acide pélargonique : $[\text{C}_9] = [\text{C}_9^-] + [\text{HC}_9]$

Selon Ringbom [Ringbom, 1963], le produit de solubilité conditionnelle peut s'exprimer de la façon suivante :

$$K_{\text{sp}}^{\text{cond}} = K_{\text{sp}} \cdot \alpha_{\text{M}} \cdot (\alpha_{\text{C}_9})^2$$

Les coefficients de réaction α_{M} et α_{C_9} sont alors définis par ces relations :

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}^{2+}]} = 1 + \frac{[\text{MOH}^+]}{[\text{M}^{2+}]} + \frac{[\text{M(OH)}_2]}{[\text{M}^{2+}]} + \dots + \frac{[\text{M(OH)}_x^{(x-2)-}]}{[\text{M}^{2+}]}$$

$$\alpha_{\text{C}_9} = \frac{[\text{C}_9]}{[\text{C}_9^-]} = 1 + \frac{[\text{HC}_9]}{[\text{C}_9^-]}$$

En introduisant les constantes de stabilité des différents cations métalliques (Tableau 44) et la constante d'acidité de l'acide pélargonique ($K_{\text{a}_{\text{HC}_9}} = 10^{-4,89}$) nous obtenons les équations suivantes :

$$\alpha_{\text{M}} = 1 + \frac{K_{\text{a}_1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}}{[\text{H}^+]^2} + \dots + \frac{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2} \dots K_{\text{a}_n}}{[\text{H}^+]^n}$$

$$\alpha_{\text{C}_9} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{a}_{\text{HC}_9}}}$$

Tableau 44 : Constantes de stabilité des différents cations métalliques

	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
M ²⁺ /MOH ⁺	10 ^{-10.097}	10 ^{-9.697}	10 ^{-7.497}	10 ^{-10.597}	10 ^{-9.897}	10 ^{-7.597}	10 ^{-8.997}
M ²⁺ /M(OH) ₂	10 ^{-20.294}	10 ^{-18.794}	10 ^{-16.194}		10 ^{-18.994}	10 ^{-17.094}	10 ^{-17.794}
M ²⁺ /M(OH) ₃ ⁻	10 ^{-32.505}	10 ^{-31.491}	10 ^{-26.879}	10 ^{-34.8}	10 ^{-29.991}	10 ^{-28.091}	10 ^{-28.091}
M ²⁺ /M(OH) ₄ ²⁻	10 ^{-47.288}	10 ^{-46.288}	10 ^{-39.98}	10 ^{-48.288}		10 ^{-39.699}	10 ^{-40.488}

Le produit de solubilité conditionnelle est tout d'abord calculé à partir des concentrations en métaux des filtrats par l'équation : $K_{sp}^{cond} = \gamma_M \cdot (\gamma_{C9})^2 \cdot [M] \cdot [C9]^2$.

On détermine alors le produit de solubilité grâce à l'équation $K_{sp}^{cond} = K_{sp} \cdot \alpha_M \cdot (\alpha_{C9})^2$ en tenant compte du K_{sp}^{cond} et du pH des différents filtrats. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 45.

Tableau 45 : Détermination du produit de solubilité des pélargonates métalliques

Précipité	Co(C ₉).2H ₂ O	Cd(C ₉) ₂	Cu(C ₉) ₂	Mn(C ₉) ₂	Ni(C ₉) ₂	Pb(C ₉) ₂	Zn(C ₉) ₂
Solubilité (mol.L ⁻¹)	1,24.10 ⁻³	3,20.10 ⁻⁴	9,18.10 ⁻⁵	1,29.10 ⁻³	2,39.10 ⁻³	4,12.10 ⁻⁵	2,06.10 ⁻⁴
pH	6,89	4,96	4,53	5,45	6,27	4,13	4,60
Force ionique (mol.L ⁻¹)	3,73.10 ⁻³	9,59.10 ⁻⁴	2,75.10 ⁻⁴	3,87.10 ⁻³	7,18.10 ⁻³	1,24.10 ⁻⁴	6,18.10 ⁻⁴
γ _M	0,76	0,87	0,93	0,76	0,70	0,95	0,89
γ _{C₉}	0,93	0,97	0,98	0,93	0,91	0,99	0,97
K _{sp} ^{cond}	5,15.10 ⁻⁹	1,06.10 ⁻¹⁰	2,77.10 ⁻¹²	5,72.10 ⁻⁹	3,19.10 ⁻⁸	2,59.10 ⁻¹³	2,94.10 ⁻¹¹
K _{sp}	2,75.10 ⁻¹¹	5,59.10 ⁻⁹	2,20.10 ⁻¹³	3,33.10 ⁻⁹	2,86.10 ⁻⁸	4,65.10 ⁻¹⁵	2,92.10 ⁻¹²
pK _{sp}	8,25	10,56	12,66	8,48	7,54	14,33	11,54

Ces calculs de produits de solubilité ont également été effectués pour les heptanoates, octanoates et décanoates métalliques afin de déterminer l'influence de la taille de la chaîne carbonée du carboxylate sur la solubilité du carboxylate métallique divalent (Figure 30).

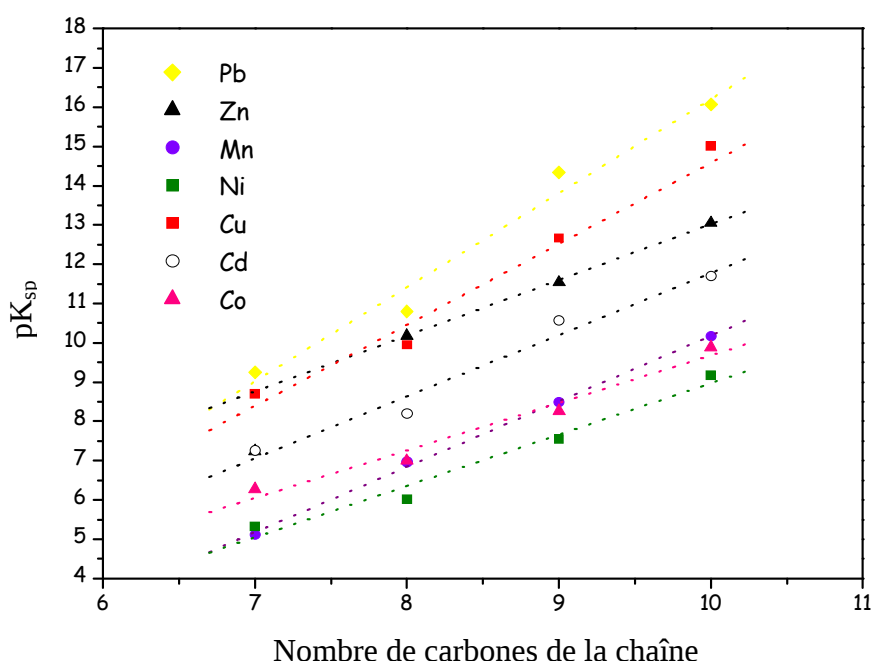


Figure 30 : Influence de la taille du carboxylate métallique sur le pK_{sp}

Une relation linéaire entre le pK_{sp} et le nombre de carbone de la chaîne du carboxylate a pu être mise en évidence [Mauchauffée et Meux, 2008]. En outre, plus le carboxylate est long plus le produit de solubilité des carboxylates métalliques est faible (pK_{sp} élevé) donc plus le précipité est insoluble. Les pélargonates métalliques étudiés sont répartis sur 7 unités de pK_{sp} , ce qui offre des possibilités de séparation sélective des cations métalliques. Certes le pélargonate de sodium n'est pas le meilleur réactif précipitant mais il permet d'envisager un certain nombre d'opérations de précipitation sélective.

Dans leur étude Hunter et Liss ont également montré qu'il existait une relation linéaire entre le pK_{sp} et le nombre de carbone du carboxylate pour les cations étudiés [Hunter et Liss, 1976]. Afin de vérifier la véracité de cette relation pour des carboxylates plus longs, l'étude a été prolongée dans le cas du cuivre pour des carboxylates de 7 à 18 carbones (Figure 31).

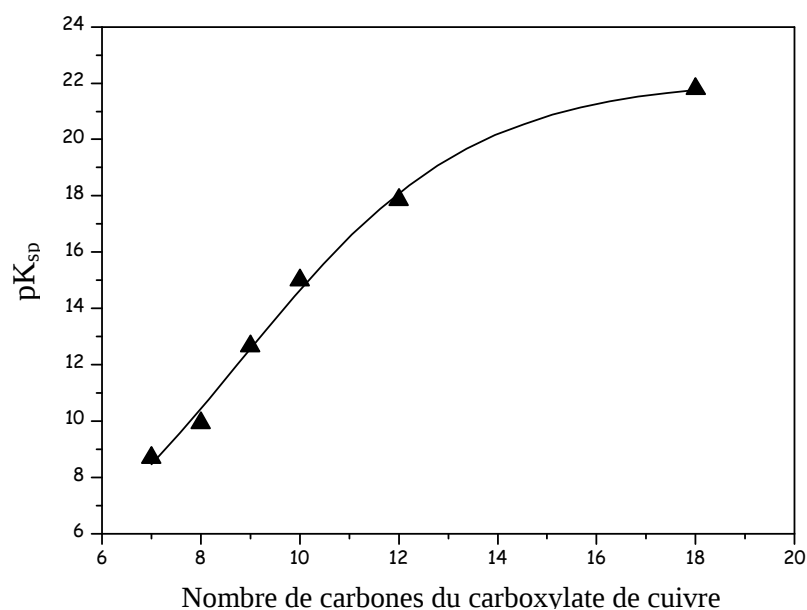


Figure 31 : Influence de la taille du carboxylate de cuivre sur le pK_{sp}

A partir d'un certain nombre de carbones, la longueur du carboxylate de cuivre n'a plus d'influence sur la solubilité. Après étude statistique, le modèle logistique suivant :

$$pK_{sp} = \frac{pK_{sp}^{\max} \times pK_{sp}^0}{[pK_{sp}^0 + (pK_{sp}^{\max} - pK_{sp}^0) \times e^{-kn}]}$$

a pu être déterminé avec $k = 0,387$, $pK_{sp}^0 = 0,858$ et $pK_{sp}^{\max} = 22,30$ soit $K_{sp}^{\max} = 5,01 \cdot 10^{-23}$.

B – Solubilités des pélargonates métalliques

Les solubilités des pélargonates métalliques déterminées précédemment ont permis de tracer les courbes de solubilité conditionnelle pour chaque pélargonate métallique en tenant compte de la formation d'hydroxydes métalliques lorsque le pH du milieu augmente (Figure 32). Ces courbes ont été réalisées à l'aide du logiciel MINEQL+ Chemical Equilibrium System.

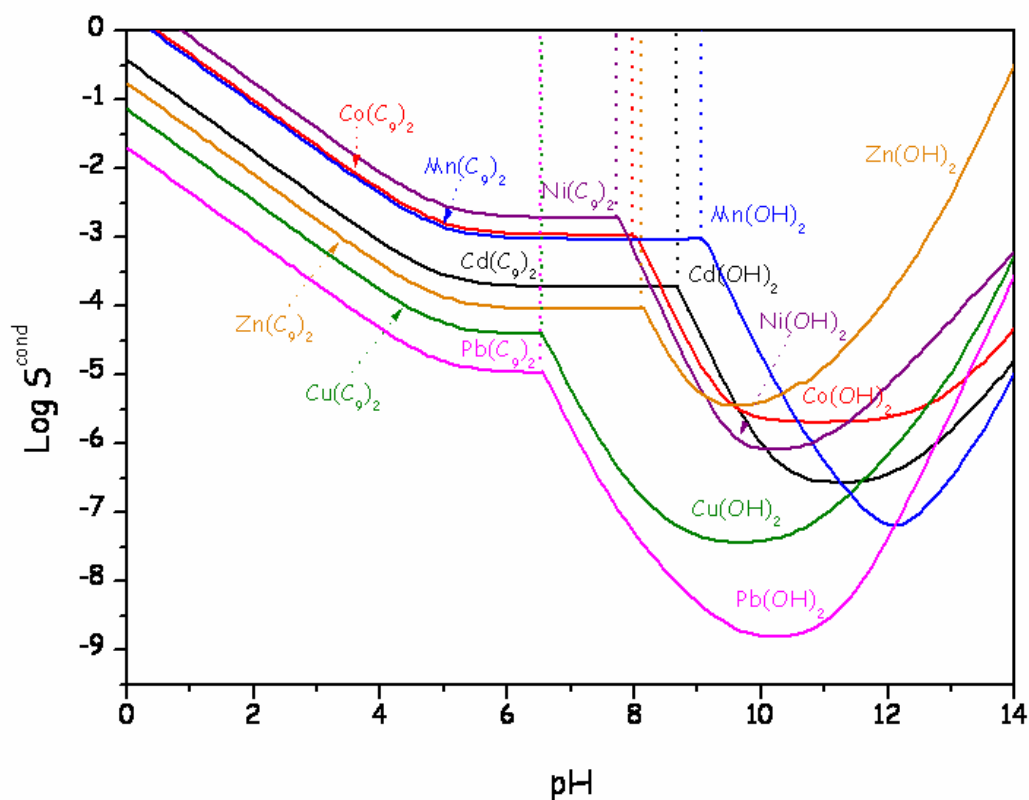


Figure 32 : Diagramme de solubilité conditionnelle des pélargonates métalliques

La superposition des courbes précédentes nous permet de prévoir la faisabilité théorique de la séparation de deux cations métalliques divalents par le pélargonate de sodium. Afin de déterminer les meilleures conditions de sélectivité d'un mélange de cations M_1 / M_2 , nous devons rechercher pour les deux courbes correspondantes la plus grande différence entre $\log [M_2]$ et $\log [M_1]$. Il faut également rester dans le domaine de pH pour lequel il est peu probable de former des hydroxydes métalliques. Nous avons donc déterminé le $\log ([M_2]/[M_1])$ afin d'avoir d'une part la solubilité de $M_1(C_9)_2$ la plus faible possible et d'autre part ne pas observer la formation d'hydroxyde métallique. Le Tableau 46 regroupe les résultats de ces calculs.

Tableau 46 : Faisabilité théorique de la précipitation sélective de cations divalents dans un mélange par le pélargonate de sodium

Mélange M_1 - M_2		$\log ([M_2]/[M_1])$
Pb^{2+}	Cu^{2+}	0,56
Pb^{2+}	Zn^{2+}	0,93
Pb^{2+}	Cd^{2+}	1,25
Pb^{2+}	Mn^{2+}	1,94
Pb^{2+}	Co^{2+}	2,00
Pb^{2+}	Ni^{2+}	2,26
Cu^{2+}	Zn^{2+}	0,37
Cu^{2+}	Cd^{2+}	0,69
Cu^{2+}	Mn^{2+}	1,38
Cu^{2+}	Co^{2+}	1,7
Cu^{2+}	Ni^{2+}	1,44
Zn^{2+}	Cd^{2+}	0,32
Zn^{2+}	Mn^{2+}	1,01
Zn^{2+}	Co^{2+}	1,07
Zn^{2+}	Ni^{2+}	1,33
Cd^{2+}	Mn^{2+}	0,69
Cd^{2+}	Co^{2+}	0,75
Cd^{2+}	Ni^{2+}	1,01
Mn^{2+}	Co^{2+}	0,06
Mn^{2+}	Ni^{2+}	0,32
Co^{2+}	Ni^{2+}	0,26

D'un point de vue thermodynamique, la séparation sera d'autant plus facile que la valeur $\log ([M_2]/[M_1])$ sera élevée. Ainsi, si la précipitation de $Pb(C_9)_2$ à partir de mélange Pb^{2+} / Co^{2+} ou Pb^{2+} / Ni^{2+} est aisément envisageable, celle de $Mn(C_9)_2$ à partir du mélange Mn^{2+} / Co^{2+} est impossible.

Selon le cation métallique à valoriser, les objectifs ne seront pas les mêmes. S'il s'agit de M_1 , la précipitation doit conduire à un précipité contenant majoritairement le cation M_1 . A l'inverse si le métal à valoriser est M_2 , la séparation doit engendrer la solution la plus pure possible en M_2 ne contenant quasiment pas de cation M_1 .

Afin de valider la fiabilité des prévisions du Tableau 46, la précipitation expérimentale de cations métalliques divalents en solution a donc été effectuée.

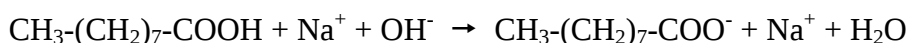
L'objectif de ces expériences réside dans l'utilisation du pélargonate de sodium pour la précipitation sélective de cations métalliques divalents contenus dans des effluents liquides industriels. Parmi les différents mélanges étudiés ci-dessus certains correspondent à des problématiques industrielles (en violet dans le Tableau 46) telles que :

- * Cu^{2+} - Zn^{2+} correspondant à un bain de laitonage usagé
- * Cd^{2+} - Ni^{2+} relatif au lixiviat sulfurique d'accumulateurs Ni-Cd
- * Zn^{2+} - Ni^{2+} représentatif d'un effluent liquide provenant de l'épuration des fumées lors de la synthèse du nylon 6,6
- * Cu^{2+} - Ni^{2+} caractéristique de catalyseur de deshydrogénation du cyclohexane

C – Précipitation sélective par le pélargonate de sodium

1 – Mode opératoire

L'obtention du pélargonate de sodium est réalisée par déprotonation de l'acide pélargonique par ajout de soude selon la réaction :



La détermination du titre exact de la solution de pélargonate de sodium est effectuée par pH-métrie à l'aide d'une électrode de verre combinée et d'un poste de titration automatique. Le pélargonate est dosé par une solution d'acide sulfurique, le volume équivalent V_{eq} est déterminé par le saut de pH correspondant à la reprotonation du pélargonate (Figure 33). Après exploitation de la courbe de dosage on obtient une concentration proche de 1 mol.L^{-1} .

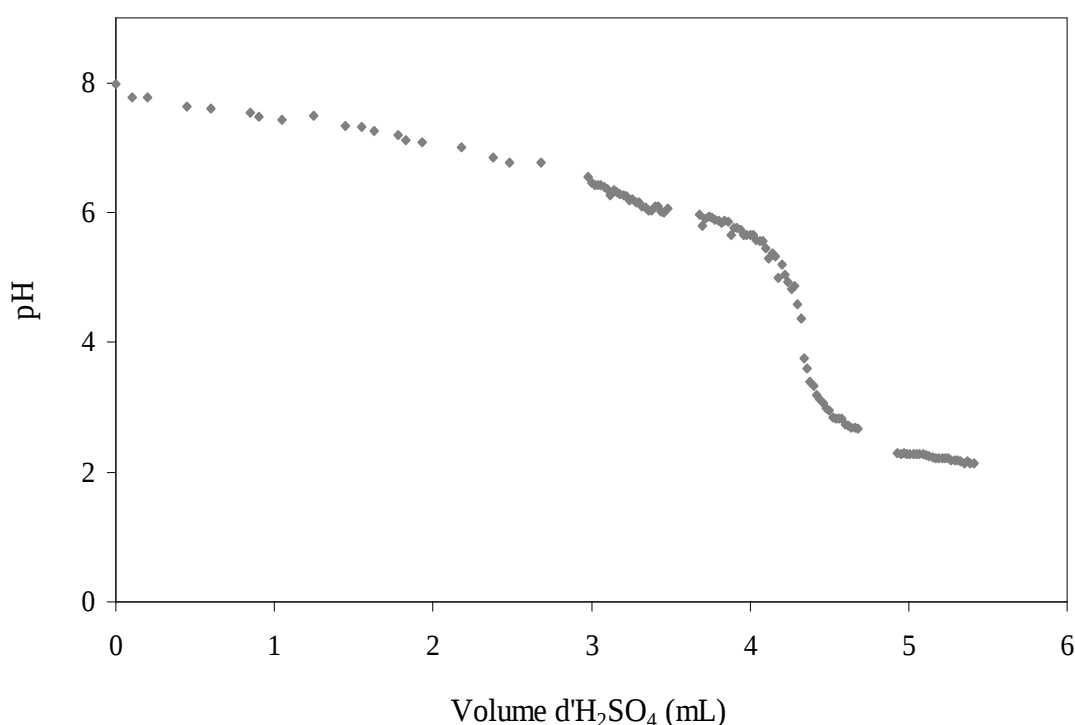


Figure 33 : Courbe de dosage du pélargonate de sodium par l'acide sulfurique

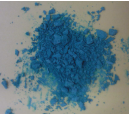
Les solutions de cations métalliques divalents sont préparées en utilisant les sulfates métalliques correspondants afin d'obtenir une concentration proche de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les expériences de précipitation sélective de cations métalliques divalents par le pélargonate de sodium à pH régulé sont réalisées dans un bécher de 100 mL contenant 25 mL de chaque solution de cations métalliques divalents à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à étudier (M_1^{2+} et M_2^{2+}). Le pélargonate de sodium à 1 mol.L^{-1} est ajouté lentement à l'aide d'une burette automatique ABU 901 Radiometer Analytical en 15 minutes en quantité nécessaire à la précipitation totale de M_1^{2+} (soit 5 mL). Durant l'expérience, la solution est pH-statée en utilisant la fonction pH-stat de l'appareil TIM 800 Radiometer Analytical et une électrode de pH combinée Radiometer Analytical XC100, ce qui permet un ajout automatique d'acide sulfurique (ou de soude) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'aide d'une deuxième burette automatique. Le système est agité continuellement par un barreau aimanté à $350 \text{ tours.min}^{-1}$. Au bout de 30 min après la fin de l'ajout de pélargonate, le mélange est filtré sur membrane en acétate de cellulose de porosité $0,22 \mu\text{m}$. Le solide est alors lavé trois fois par repulpage dans 100 mL d'eau puis séché. Il subit ensuite une redissolution dans l'acide sulfurique à chaud. Toutes les solutions recueillies sont ajustées dans des fioles jaugées afin d'être dosées en SAA.

2 – Résultats des expériences

Les résultats des expériences de précipitation sélective des cations métalliques divalents par le pélargonate de sodium à pH régulé sont regroupés dans le Tableau 47.

Tableau 47 : Précipitation sélective de cations métalliques divalents par le pélargonate

M_1 / M_2	Cu^{2+}/Zn^{2+}	Cd^{2+}/Ni^{2+}	Cu^{2+}/Ni^{2+}	Zn^{2+}/Ni^{2+}
$[M_1^{2+}] = [M_2^{2+}]$ (mol.L ⁻¹)	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	4	5,5	5	6
Photo du précipité				
Rendement de précipitation M_1 (%)	96,6 ± 0,6	87,0 ± 0,7	98,6 ± 0,1	96,3 ± 0,2
Rendement de M_2 co-précipité (%)	7,5 ± 0,3	0,05 ± 0,02	0,050 ± 0,003	0,09 ± 0,01
Concentration de M_1 dans le filtrat (mol.L ⁻¹) *	$3,14 \cdot 10^{-3} \pm 0,06 \cdot 10^{-3}$	$5,41 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$	$6,76 \cdot 10^{-4} \pm 0,03 \cdot 10^{-4}$	$1,850 \cdot 10^{-3} \pm 0,005 \cdot 10^{-3}$
Concentration de M_1 dans le filtrat (mg.L ⁻¹) *	199,5 ± 3,8	608,1 ± 2,2	43,0 ± 0,2	120,1 ± 0,3
Concentration de M_2 dans le filtrat (mol.L ⁻¹) *	$4,84 \cdot 10^{-2} \pm 0,02 \cdot 10^{-2}$	$4,780 \cdot 10^{-2} \pm 0,005 \cdot 10^{-2}$	$4,810 \cdot 10^{-2} \pm 0,004 \cdot 10^{-2}$	$4,920 \cdot 10^{-2} \pm 0,008 \cdot 10^{-2}$
Concentration de M_2 dans le filtrat (g.L ⁻¹) *	3,16 ± 0,01	2,800 ± 0,003	2,820 ± 0,002	2,890 ± 0,005

* Concentration calculée d'après un volume initial de 50 mL

La précipitation du cuivre par le pélargonate de sodium dans le mélange Cu^{2+} / Zn^{2+} a été expérimentée pour différents pH. En réalisant l'expérience à pH = 4 une quantité moins importante de zinc est co-précipité. La précipitation conduit d'une part à un gâteau de pélargonate de cuivre comportant 7,5 % du zinc présent initialement et d'autre part à une solution contenant $4,84 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de zinc et $3,14 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de cuivre. Les résultats obtenus sont en accord avec la prévision du diagramme de solubilité qui annonce une séparation théoriquement difficile ($\log ([M_2]/[M_1]) = 0,37$).

En fin d'expérience, le précipité de pélargonate de cuivre décante (Figure 34). Les résultats obtenus pour le mélange $\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ prouvent que la précipitation sélective du cuivre par le pélargonate de sodium est impossible.



Figure 34 : Précipité de $\text{Cu}(\text{C}_9)_2$ obtenu à partir d'un mélange $\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$

La précipitation sélective du cadmium à partir du mélange $\text{Cd}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ a été étudiée et optimisée dans le cadre de la thèse de S. Mauchauffée qui a utilisé le décanoate de sodium [Mauchauffée et coll., 2008]. Nous avons substitué au décanoate le pélargonate en conservant les mêmes conditions de pH. La précipitation conduit à une solution contenant $4,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de nickel et $5,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de cadmium. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le décanoate de sodium (Tableau 48). Le pélargonate, comme le décanoate, permet de précipiter sélectivement le cadmium mais il laisse un pourcentage plus important de cadmium en solution. Ce résultat peut s'expliquer par la solubilité plus élevée (pK_{sp} plus faible) du pélargonate de cadmium comparé au décanoate de cadmium.

Tableau 48 : Comparaison pélargonate / décanoate de sodium pour la précipitation du cadmium dans le mélange $\text{Cd}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$

	Pélargonate de sodium	Décanoate de sodium
% Cd^{2+}	87,0	98,9
$[\text{Ni}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	$4,78 \cdot 10^{-2}$	$4,78 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Ni}^{2+}] (\text{g.L}^{-1})$	2,80	2,80
$[\text{Cd}^{2+}] (\text{mol.L}^{-1})$	$5,41 \cdot 10^{-3}$	$6,88 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cd}^{2+}] (\text{mg.L}^{-1})$	608,1	77,3
$\text{pK}_{\text{sp}} (\text{Cd}(\text{C}_x)_2) \swarrow$	10,56	11,69

x = 9 ou 10

Afin de vérifier si le précipité décantait ou flottait naturellement, la solution en fin de manipulation a été placée dans un dessiccateur sous vide, après 24 heures, le précipité de pélargonate de cadmium flotte (Figure 35).



Figure 35 : Précipité de $\text{Cd}(\text{C}_9)_2$ obtenu à partir d'un mélange $\text{Cd}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$

Pour le mélange $\text{Cu}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ la précipitation a été effectuée à $\text{pH} = 5$ car pour un pH plus élevé il y a formation d'hydroxyde de cuivre. La séparation conduit à un gâteau de pélargonate de cuivre pur ainsi qu'une solution de nickel à $4,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ comportant $6,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de cuivre. La Figure 36 illustre cette séparation où le rapport $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Ni}} = 2095$ dans le gâteau indique la formation d'un précipité de $\text{Cu}(\text{C}_9)_2$ pur ($> 99,9 \%$)

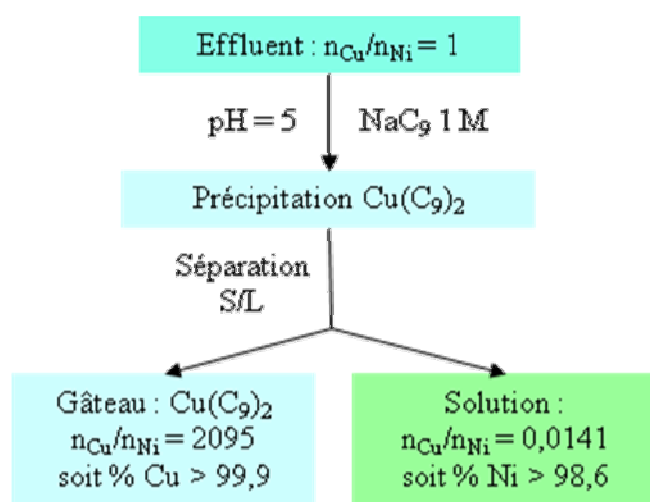


Figure 36 : Diagramme de la précipitation sélective du cuivre par le pélargonate

La précipitation sélective du zinc dans le mélange $\text{Zn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$ a été réalisée à $\text{pH} = 6$ car la formation d'hydroxyde de zinc était observée pour un pH plus élevé. La séparation conduit à un gâteau de pélargonate de zinc et une solution de nickel à $4,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant $1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de zinc. Ces deux expériences de précipitation conduisent à des résultats compatibles avec les prévisions du diagramme de solubilité pour $\log ([\text{M}_2]/[\text{M}_1]) = 1,44$ ($\text{Cu}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$) et $1,33$ ($\text{Zn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$). Dans le cas de ces mélanges, la précipitation des cations métalliques est bien sélective.

Les résultats de ces expériences de précipitation sélective de cations métalliques divalents par le pélargonate de sodium sont en accord avec les prévisions réalisées à partir du diagramme de solubilité. Nous pouvons donc prévoir l'efficacité d'une séparation grâce à ce diagramme. Cependant ces manipulations ne sont qu'une première étape, le protocole opératoire doit être optimisé en fonction des objectifs à atteindre qui dépendent essentiellement du mélange de cation étudié. En effet, pour le mélange $\text{Cd}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$, le nickel possédant la plus grande valeur marchande, la précipitation doit donc conduire à une solution de nickel la plus pure possible.

Conclusion

Les carboxylates sont connus pour être d'excellents tensioactifs. Néanmoins, ils ont trouvé d'autres applications dans de nombreux domaines industriels, notamment dans la chimie, les cosmétiques, le domaine pharmaceutique et récemment dans la photographie. L'utilisation de carboxylates de sodium pour la précipitation sélective de cations métalliques contenus dans des effluents liquides industriels serait une nouvelle voie d'application. Quelques études ont déjà porté sur cette technique au laboratoire, mais aucune application industrielle n'a été développée. Nous avons choisi d'étudier le pélargonate de sodium comme réactif précipitant car celui-ci est issu de l'oxydation de l'acide oléique.

La faisabilité de la séparation de deux cations métalliques divalents par le pélargonate de sodium a pu être déterminée grâce au diagramme de solubilité conditionnelle des pélargonates métalliques. La précipitation sélective des métaux en solution par le pélargonate a donc été expérimentée pour différents mélanges de cations métalliques divalents. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions réalisées grâce au diagramme de solubilité conditionnelle. La faisabilité de la précipitation sélective de cations métalliques divalents par le pélargonate de sodium peut donc être prévue. De nombreuses séparations apparaissent possibles d'un point de vue thermodynamique. Certaines ont été validées par l'expérience. Si la maîtrise des paramètres chimiques tels que le pH ou le rapport molaire entre cations est indispensable, ils ne suffisent cependant pas pour optimiser la précipitation et notamment la qualité et la pureté des pélargonates précipités. Pour cela, le choix du réacteur est primordial.

Nous avons donc pris contact début 2009 avec Hervé MUHR et Edouard PLASARI, respectivement Chargé de Recherches et Professeur au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (ENSIC) et spécialistes du génie de la précipitation et de la cristallisation. Au cours de la discussion, il est apparu que notre problématique était tout à fait adaptée à l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé. Ce réacteur permet une recirculation du précipité, ce qui améliore la sélectivité de la précipitation et donc la pureté du pélargonate produit.

Il était prévu de tester au stade pilote la séparation $\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sur un réacteur de 9 litres présenté sur la Figure 37 [Sellami et coll., 2005]. Ces essais-pilotes devaient permettre d'optimiser des paramètres tels que :

- ✱ la vitesse d'ajout de NaC_9
- ✱ la mise en contact initiale des réactifs
- ✱ les conditions hydrodynamiques du réacteur

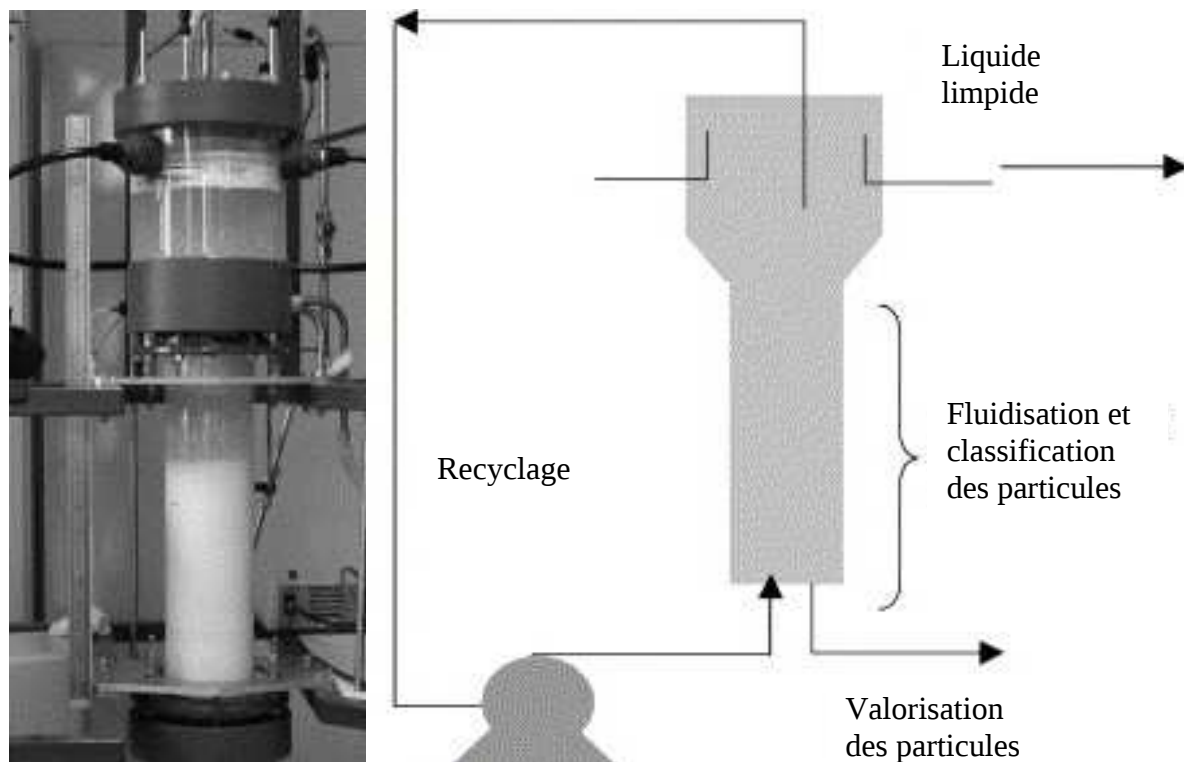


Figure 37 : Réacteur de précipitation à lit fluidisé [Sellami et coll., 2005]

Malheureusement, faute de temps, ces essais n'ont pas pu avoir lieu. Ces essais incontournables permettront d'envisager le schéma de procédé suivant (Figure 38).

A partir d'un mélange de cations métalliques M_1^{n+} et M_2^{n+} contenus dans un effluent liquide, $M_1(C_9)_n$ est précipité, en maintenant le pH à la valeur requise pour une séparation optimale. Le gâteau obtenu peut ensuite subir deux types de traitement :

- * une lixiviation acide par H_2SO_4 (traitement hydrométallurgique) permettant la mise en solution du cation M_1^{n+} et la récupération de l'acide HC_9 non miscible à l'eau, qui sera neutralisé par NaOH afin de régénérer le réactif de précipitation NaC_9 .

La réaction de lixiviation ne nécessitant pas d'excès d'acide sulfurique, la phase aqueuse est donc une solution pure de sulfate de M_1 si le précipité de pélargonate est exempt de M_2

- * une calcination à des températures inférieures à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (traitement pyrométallurgique) lorsque les pélargonates sont trop insolubles pour que la lixiviation acide puisse être réalisée dans des conditions douces. Ce traitement permet d'obtenir soit des oxydes, soit éventuellement des carbonates métalliques.

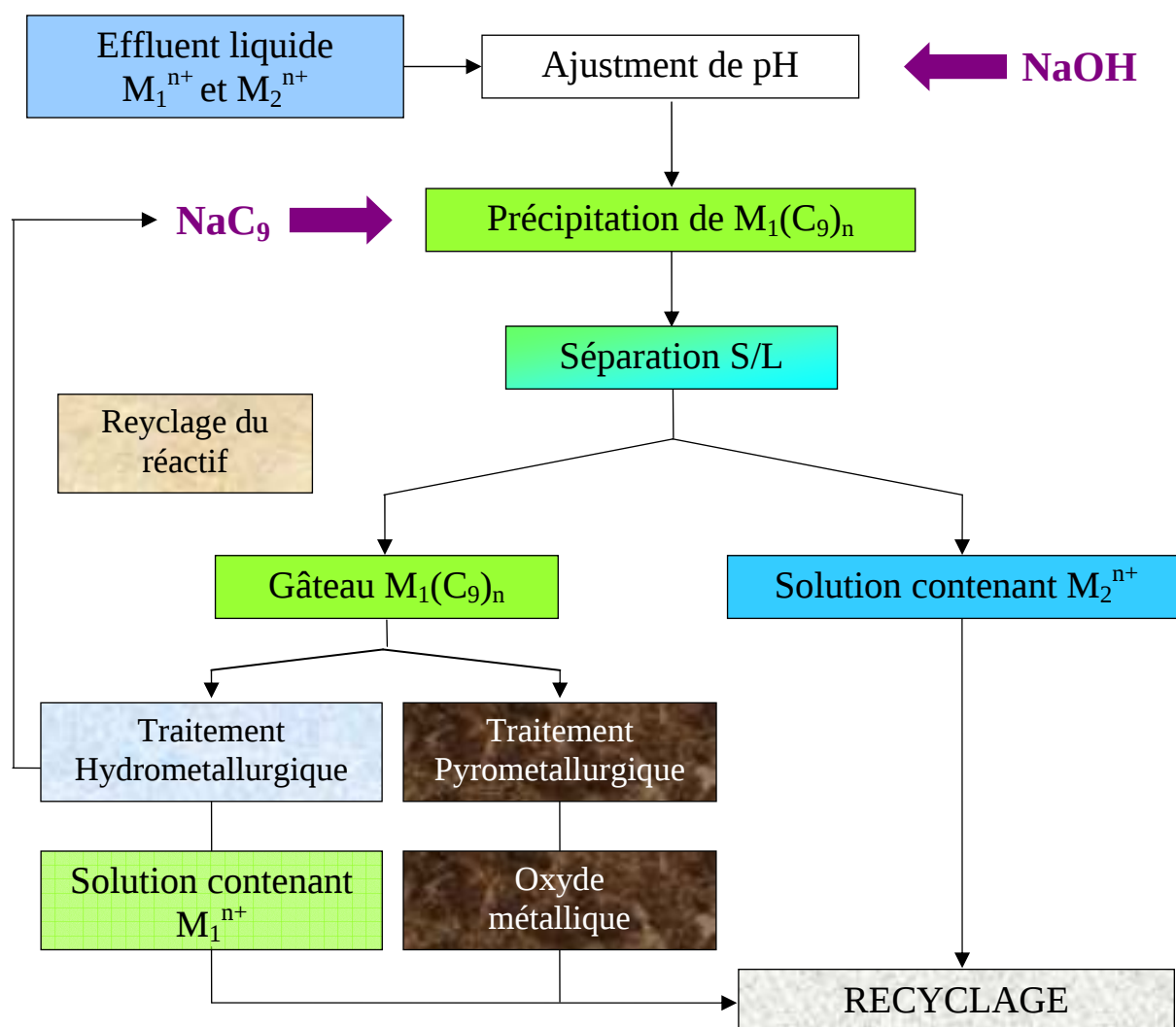


Figure 38 : Traitement d'un effluent liquide industriel contenant des cations métalliques par le pélargonate de sodium

La récupération des cations métalliques M_1^{n+} et M_2^{n+} en solution peut être réalisée par différents procédés en fonction de la pureté des électrolytes, de la nature du cation et du cahier des charges des repreneurs potentiels :

- * électrolyse envisageable pour Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}
- * précipitation d'hydroxyde pour Zn^{2+} et Ni^{2+}
- * précipitation de carbonates pour Cd^{2+} et Mn^{2+}
- * évaporation dans le cas des lixiviats de M_1^{n+} pour produire des sulfates métalliques par cristallisation

Notre objectif principal n'était pas centré sur la valorisation des cations métalliques après séparation, mais sur la possibilité de précipiter sélectivement un cation métallique en solution par le pélargonate de sodium. Les expériences ont montré une nouvelle application potentielle de l'acide pélargonique. De plus, l'optimisation de la précipitation en modifiant certains paramètres expérimentaux pourrait conduire à une valorisation matière des métaux étudiés.

CONCLUSION GENERALE

Mes travaux de recherche se sont inscrits dans un projet commun au Laboratoire de Chimie et de Méthodologies pour l'Environnement (LCME) et au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM) dont l'objectif est double :

- ✱ montrer que l'oxydation de l'acide oléique par le système catalytique RuCl_3 / NaIO_4 est envisageable en limitant les solvants organiques en particulier ceux chlorés ;
- ✱ valoriser les acides carboxyliques obtenus pour la précipitation sélective de cations métalliques contenus dans des effluents liquides industriels.

Plus précisément, je me suis intéressée à l'étude de l'influence d'émulsifiants et d'ultrasons lors de la coupure oxydante de l'acide oléique et sur l'utilisation du pèlargonate de sodium pour la séparation sélective de cations métalliques divalents. Ces travaux font suite à ceux de F. Zimmermann qui, au cours de sa thèse, a substitué avantageusement le tétrachlorure de carbone utilisé initialement par Sharpless par l'acétate d'éthyle (Essais 1 et 2, Tableau 49) et a étudié l'azélate de sodium comme réactif précipitant.

Tableau 49 : Clivage oxydant de l'acide oléique par RuO_4

Essai	Mélange de solvants	Ratio Ru/oléique	Proportion (mL)	US	Aliquat 336	Temps	Rdt Az	Rdt Pél.	Rdt dioxo.
1	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{CCl}_4$	1/50	3/2/2	-	-	4 h 30	70 %	-	-
2	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOEt}$	1/50	3/2/2	-	-	2 h	73 %	-	-
3	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$	1/50	1/1	)))	2 %	30 mn	81 %	97 %	-
4	$\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$	1/1000	1/1	)))	2 %	5h	63 %	85 %	-
5	$\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$	1/50	1/1	)))	2 %	1 h	50 %	60 %	39 %
6	H_2O	1/50	-	)))	2 %	8 h	62 %	99 %	-

Nous avons montré que l'emploi simultané d'ultrasons (20 kHz) et de l'émulsifiant Aliquat[®] 336 permettait de s'affranchir d'un mélange de solvant ternaire et d'éliminer le tétrachlorure de carbone. Un plan de mélange centré augmenté (avec une contrainte : 50 % d'eau au minimum) a permis de déterminer le mélange de solvants optimal pour réaliser la coupure oxydante de l'acide oléique : le système $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ en proportion 1/1 conduit exclusivement, en 30 minutes, aux acides azélaïque et pèlargonique avec respectivement des rendements de 81 % et 97 % (Essai 3) avec une pureté de 99 % pour l'acide azélaïque et 98 % pour les acides pèlargonique et 9,10-dioxostéarique.

Le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 – Ultrasons dans le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) apparaît particulièrement efficace pour des réactions d'oxydation :

- * le clivage oxydant d'autres acides gras insaturés, alcènes (stéréochimie E ou Z), cycloalcènes est effectué en moins de 40 min et conduit à des rendements supérieurs à 75% ;
- * l'oxydation d'alcool, d'aldéhyde ou de sulfure est également rapide et d'autres fonctions devront être testées (alcynes, amines, éthers...) ;
- * il est possible de diminuer le ratio RuCl_3 / Oléfine de 1/50 à 1/1000 (Essai 4) voire d'oxyder des oléfines en absence de ruthénium avec des taux de conversion importants. Ce dernier aspect implique un rôle majeur du periodate de sodium au-delà du simple co-oxydant et permet d'envisager d'autres sels métalliques moins onéreux comme catalyseur dont le $\text{Fe}^{(\text{III})}$.

La réduction du ratio RuCl_3 / Oléfine s'accompagne cependant d'une diminution des rendements qui semble liée à l'augmentation du temps de réaction et la mise en place d'émulsions stables qui explique vraisemblablement la différence de rendements entre les acides azélaïque et pélargonique lors de l'oxydation de l'acide oléique. Il sera nécessaire de mieux caractériser cette émulsion et les agrégats formés.

Le plan d'expérience mené pour l'oxydation de l'acide oléique avec le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 – Ultrasons amène également à deux autres conclusions. D'une part, la présence d'acétate d'éthyle conduit à un troisième produit d'oxydation partielle (Essai 5). L'acide 9,10-dioxostéarique peut-être dû à une catalyse micellaire qu'il nous faudra étudier (utilisation de CTAB par exemple) et caractériser. D'autre part, la réaction d'oxydation est possible uniquement dans l'eau : en 8 heures, on obtient des rendements de 62 % en acide azélaïque et 99 % en acide pélargonique (Essai 6). Les solvants organiques peuvent donc être absents d'une catalyse par le tétraoxyde de ruthénium.

De plus, nous avons démontré pour ces réactions d'oxydation une synergie Aliquat[®] 336 / Ultrasons. Une étude plus approfondie devra préciser les rôles de chacun en particulier celui de l'Aliquat[®] 336 qui pourrait peut-être expliquer la formation de la dicétone [Santiago J.Y. and coll., 2006]. La géométrie du réacteur, la saturation du mélange par un gaz neutre ou encore la fréquence ultrasonore sont également des paramètres à étudier.

Si l'acide azélaïque est facilement valorisé dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique, l'acide pélargonique peut être considéré comme un sous-produit de part ses applications à faible valeur ajoutée. L'étude du pélargonate de sodium a donc été entreprise, les travaux de S. Mauchauffée principalement centrés sur l'acide décanoïque ayant montré que les carboxylates étaient des réactifs prometteurs pour des opérations de précipitation sélective des cations métalliques.

Le diagramme de solubilité des pélargonates métalliques en fonction du pH, outil de prévision des possibilités de séparations des cations métalliques, montre que de nombreuses séparations mettant en jeu les cations (Cd, Co, Cu...) sont thermodynamiquement possibles. La faisabilité de la séparation a été testée sur quelques mélanges types correspondant à des problématiques industrielles ($\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$: bains de laitonage usagés, $\text{Cd}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$: lixiviats des accumulateurs Ni / Cd, $\text{Zn}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$: effluents provenant de l'épuration des fumées lors de la synthèse du nylon 6:6, $\text{Cu}^{2+} / \text{Ni}^{2+}$: catalyseur de deshydrogénation du cyclohexane).

Si la séparation $\text{Cu}^{2+} / \text{Zn}^{2+}$ s'est avérée très peu sélective (conformément aux prévisions thermodynamique), les autres mélanges envisagés ont permis l'obtention de pélargonates métalliques ($\text{Cd}(\text{C}_9)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_9)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_9)_2$) contenant moins de 0,1 % d'impureté.

Comme évoqué dans le chapitre III, la suite logique de cette étude est le passage au stade pilote, de manière à améliorer la qualité des précipités et à avoir accès à des grandeurs cinétiques telles que la vitesse de nucléation et de croissance.

Autre perspective envisageable à ce travail : l'étude de mélanges plus complexes contenant notamment des cations trivalents tels que Fe^{3+} et Cr^{3+} . Les travaux réalisés par F. Pénéliou ont déjà montré que le pélargonate était un excellent réactif de déferrisation. Pour pouvoir envisager tous types de séparations, il convient de s'intéresser également aux cations Cr^{3+} et Al^{3+} présents dans certains types d'effluents (bain de décapage des aciers inox...).

Ces travaux de recherche qui s'inscrivent dans un contexte de chimie verte et de chimie durable ont fait l'objet d'une publication [Rup et coll., 2009], de deux proceedings [Rup et coll., 2007 et 2009] et six communications (dont 2 internationales).

PARTIE EXPERIMENTALE

I – Réactifs utilisés

L'eau déminéralisée utilisée pour toutes les expériences est obtenue à l'aide d'un système de purification de l'eau Millipore Elix 3 et possède une conductivité inférieure à $0,1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les solvants organiques sont préalablement rectifiés. Les Tableaux 50, 51 et 52 regroupent l'origine et la pureté des différents réactifs, émulsifiants et cations métalliques utilisés lors des expériences.

Tableau 50 : Réactifs utilisés lors des expériences

Type	Réactif (pureté)	Fabricant
Catalyseur	$\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Acros Organics
Co-oxydant	NaIO_4 99 %	Acros Organics
Acides gras	Acide érucique 99 %	Sigma - Aldrich
	Acide gondoïque 99 %	Sigma - Aldrich
	Acide oléique 99 %	Sigma - Aldrich
	Acide palmitoléique 99 %	Sigma - Aldrich
	Acide pétrosélinique 98 %	Sigma - Aldrich
	Acide 10-undécénoïque 99 %	Sigma - Aldrich
	Oléate de méthyle 99 %	Sigma - Aldrich
Alcènes	1-Décène 95 %	Sigma - Aldrich
	(E5)-Déc-5-ène 98 %	Acros Organics
Cycloalcènes	Cyclohexène 90 %	Acros Organics
	1-Méthylcyclohexène 98 %	Acros Organics
	Cyclooctène 95 %	Acros Organics
	Norbornène 99 %	Sigma - Aldrich
Hydrocarbure Aromatique Polycyclique	Phénanthrène 97 %	Acros Organics
Solvants	Acétate d'éthyle	Carlo Erba
	Acétonitrile	Carlo Erba
Acide	Acide sulfurique 63 %	Carlo Erba et Fisher Scientific
Base	Pastilles d'hydroxyde de sodium 98 %	Fisher Scientific
Réactif précipitant	Acide pélagronique 97 %	Acros Organics

L'acide pélagronique synthétisé précédemment n'a pas été utilisé dans cette partie car les quantités produites sont trop faibles.

Tableau 51 : Emulsifiants utilisés lors de l'oxydation de l'acide oléique dans l'eau

Emulsifiant	Fabricant
Brij [®] 35	Sigma - Aldrich
Brij [®] 52	Sigma - Aldrich
Tween [®] 20	Merck
Tween [®] 80	Merck
Aliquat [®] 336	Acros Organics
TBAB	Fluka
TTAB	Fluka
Bromure de cétyltributylphosphonium	Fluka

Tableau 52 : Cations métalliques divalents utilisés

Cation	Sel utilisé (pureté)	Fabricant
Cd ²⁺	Sulfate de cadmium 3 CdSO ₄ .8H ₂ O (> 99 %)	VWR - Prolabo
Cu ²⁺	Sulfate de cuivre CuSO ₄ .5H ₂ O (> 99,5 %)	Acros Organics
Ni ²⁺	Sulfate de nickel NiSO ₄ .6H ₂ O (> 99 %)	Acros Organics
Zn ²⁺	Sulfate de zinc ZnSO ₄ .7H ₂ O (> 99 %)	VWR - Prolabo

II – Appareillage

Les expériences en présence d'ultrasons ont été réalisées avec :

- * un sonificateur Sonics, de puissance ultrasonore de 130 W et de fréquence 20 kHz
- * une microsonde Sonics 3 mm bicylindrique en alliage de titane
(pour des volumes de 250 µL à 10 mL).

L'analyse thermogravimétrique du chlorure de ruthénium (III) a été effectuée par P. Magri (Ingénieur d'étude au LCME – Université Paul Verlaine Metz) sur un appareil ATG 2050CE TA Instruments avec une vitesse de balayage de 5 °C par minute jusqu'à 300 °C.

Les points de fusion des produits solides ont été déterminés sur un banc de Kofler Heizbank Wagner et Munz.

Les spectres infrarouges sont obtenus en film liquide ou en poudre avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier) Spectrum One avec diamant ZnSe. Les nombres d'ondes sont donnés en cm^{-1} .

Les analyses CG/SM (Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse) sont réalisées avec deux appareils Perkin Elmer, un chromatographe en phase gazeuse GC Autosystem XL couplé à un spectromètre de masse MS Clarus 500. La colonne utilisée en chromatographie est une Elite 5MS (phase stationnaire 5 % Diphenyl / 95 % Dimethyl Polysiloxane) de longueur 30 m, de diamètre intérieur 0,25 mm et d'épaisseur de film de la phase stationnaire 0,25 μm . Le gaz vecteur est de l'hélium avec un débit de 0,75 mL/min. L'injecteur est amené à 200 °C, le programme commence par un palier à 60 °C pendant 2,50 min (délai de solvant), la température augmente alors de 10 °C/min jusqu'à 300 °C où un palier de 10 min est effectué. L'acquisition du spectre de masse est effectuée sur une gamme m/z compris entre 20 et 400 avec 0,1 scan/s et une énergie d'ionisation des électrons de 70 eV. La température de la source, de la ligne de transfert et du détecteur est de 250 °C. L'échantillon à analyser est solubilisé dans un faible volume de dichlorométhane. Les monoacides sont analysés directement alors que les diacides doivent être méthylés, ils réagissent avec SOCl_2 / CH_3Cl afin de former le chlorure d'acyle, auquel MeOH est ajouté pour synthétiser les esters méthyliques.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ^1H et ^{13}C ont été réalisés avec un appareil Bruker Avance 250. Les analyses RMN ^1H et ^{13}C sont effectuées respectivement à 250 MHz et 63 MHz. Les solvants utilisés sont le chloroforme deutéré (CDCl_3) et le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d_6). La référence interne est donnée par le signal des protons résiduels du solvant (CHCl_3 et $\text{CHD}_2\text{SOCD}_3$) pour les spectres RMN ^1H et le signal des solvants CDCl_3 et CD_3SOCD_3 pour la RMN ^{13}C . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, la multiplicité des signaux est notée par s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) et m (multiplet).

L'analyse par DLS a été effectuée par A. Pasc-Banu (Maître de conférences au LERMAB – Université Henri Poincaré – Nancy) sur un granulomètre Zetasizer 3000 HS de chez Malvern instrument. La longueur d'onde du laser (He-Ne, 10 mW) utilisé est 633 nm pour des particules de diamètre compris entre 2 nm à 1 μ m.

Les analyses des solutions de cations métalliques ont été effectuées par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). L'appareil utilisé est un spectromètre Varian AA240 FS avec une flamme air/acétylène et un débit de gaz de 1 L.min⁻¹. Suivant les cations dosés la longueur d'onde des lampes est différente (Tableau 53).

Tableau 53 : Longueur d'onde des lampes utilisées pour le dosage des cations métalliques

Elément	Cadmium	Cuivre	Nickel	Zinc
Longueur d'onde (nm)	422,7	324,8	232,0	213,9

Les gammes d'étalonnage des éléments ont été effectuées, à l'aide d'une solution mère de concentration différente selon les cations à étudier. Les dilutions de cette solution ainsi que celles des échantillons ont été réalisées grâce au SIPS (Sample Introduction Pump System). De plus, les éléments présents dans la solution étudiée ont pu être dosés simultanément.

III – Protocole d'oxydation de l'acide oléique

Toutes les réactions d'oxydation ont été réalisées selon le même mode opératoire en prenant un volume de solvants total de 7 mL.

Oxydation type dans le mélange de solvant optimal H₂O/MeCN (1/1) :

Dans un tricol de 50 mL, 5 mg de chlorure de ruthénium III (2,2 % mol), 877 mg de périodate de sodium NaIO₄ (4,1 eq.), 8 mg d'Aliquat[®] 336 (2 % mol) et 282 mg d'acide oléique (1 mmol) sont introduits, puis 3,5 mL d'eau et 3,5 mL d'acétonitrile sont ajoutés.

Le milieu réactionnel est alors irradié par ultrasons (20 kHz, 52W) jusqu'à la conversion totale de l'acide oléique. La réaction est effectuée à température ambiante. La température de la solution en fin de réaction est de 35°C (due à l'irradiation ultrasonore). En fin de réaction, le milieu est acidifié par 0,5 mL d'une solution d'acide sulfurique 2 mol.L⁻¹ avant d'être extrait par 3 x 25 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies puis séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et enfin évaporées sous pression réduite.

La séparation des produits d'oxydation est réalisée dans ballon de 100 mL, muni d'un barreau aimanté, auquel on ajoute 5 mL d'eau déminéralisée. Le mélange est agité pendant 1 heure à 80°C. La solution est filtrée à chaud sur un coton, puis le ballon et l'entonnoir sont lavés par 20 mL d'eau à 80°C. A cette température, l'acide azélaïque est fortement soluble dans l'eau, ce qui n'est pas le cas de l'acide pélargonique (Tableau 54).

Tableau 54 : Solubilité des acides azélaïque et pélargonique dans l'eau

Température	Acide azélaïque	Acide pélargonique
23°C	Insoluble	1,4 g.L ⁻¹
80°C	0,6 g.L ⁻¹	154,4 g.L ⁻¹

La phase aqueuse, une fois revenue à température ambiante, est extraite avec 3 x 20 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis évaporées sous vide. L'acide azélaïque est alors obtenu après une deuxième purification avec une pureté supérieure à 99 %.

Les produits insolubles dans l'eau présents sur le coton sont solubilisés avec 20 mL d'acétate d'éthyle, la phase organique obtenue est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis évaporées sous pression réduite. L'acide pélargonique est alors obtenu après une deuxième purification avec une pureté supérieure à 98 %.

Lorsque l'acide 9,10-dioxostéarique est formé, il est extrait avec l'acide pélargonique et peut être isolé par solubilisation de l'acide pélargonique dans 10 mL d'éther de pétrole. Après filtration sur coton, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et évaporée sous vide pour obtenir l'acide pélargonique. Le solide présent sur le coton est solubilisé avec 20 mL d'acétate d'éthyle, la solution est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis évaporée sous pression réduite pour obtenir l'acide 9,10-dioxostéarique pur à 98 %.

IV – Synthèse du 9,10-époxyistéarate de méthyle

Dans un tricol munit d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, 23,72 g d'oléate de méthyle (0,08 mol) sont placés dans 150 mL de dichlorométhane. Le tricol est plongé dans un bain d'eau glacée. Une solution de 25,89 g d'acide métachloroperbenzoïque (mCPBA) (0,15 mol) dans 150 mL de dichlorométhane est versée dans une ampoule de coulée. La solution d'oléate de méthyle est amenée à 0°C, puis la solution de mCPBA est additionnée goutte à goutte. Après ajout, le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Le précipité formé est alors filtré sur fritté. La phase organique est lavée par une solution de sulfite de sodium à 10 % puis avec une solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium. Elle est ensuite séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée à pression réduite. Le rendement de 9,10-époxyistéarate de méthyle isolé est de 81 % (Schéma 28).

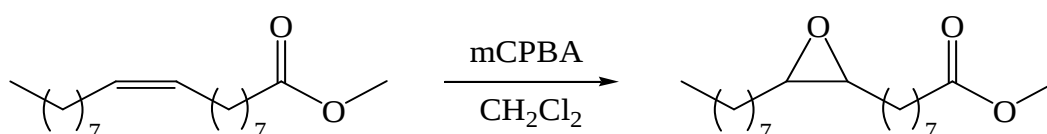


Schéma 28 : Epoxydation de l'oléate de méthyle

V – Synthèse du 9,10-dihydroxistéarate de méthyle

Dans un tricol pourvu d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on verse 5,93 g d'oléate de méthyle (0,02 mol) et 20 mL de dichlorométhane. La solution est ensuite placée dans un bain d'eau glacée. Une solution composée de 6,32 g de permanganate de potassium (0,04 mol), 9,67 g de bromure de tétrabutylammonium (TBAB) (0,03 mol) dans 100 mL de dichlorométhane est alors ajoutée goutte à goutte *via* une ampoule de coulée, puis 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 3% sont additionnés. Le mélange final est alors agité pendant 12 heures. La solution noirâtre est ensuite filtrée sur fritté contenant de la Célite. La phase organique est décantée puis lavée avec 2 x 50 mL d'eau déminéralisée avant d'être séchée sur sulfate de magnésium et évaporée sous pression réduite.

Le produit final est ensuite solubilisé dans 50 mL d'un mélange eau / acétate d'éthyle (75/25) afin d'éliminer le catalyseur par transfert de phase. La phase organique est alors isolée, lavée avec 2 x 25 mL d'eau déminéralisée puis séchée sur sulfate de magnésium avant d'être évaporée sous pression réduite. Le rendement en 9,10-dihydroxystéarate de méthyle isolé est de 80 % (Schéma 29).

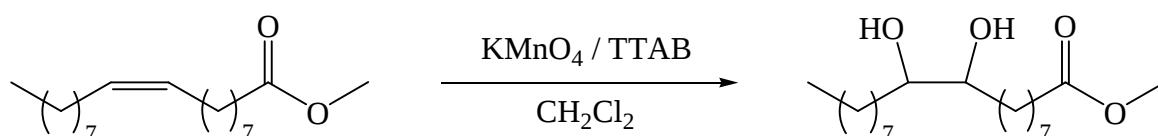


Schéma 29 : Dihydroxylation de l'oléate de méthyle

VI – Caractérisation des produits synthétisés

Les analyses spectroscopiques et spectrométriques sont totalement en accord avec les données de la littérature (Spectral Database for Organic Compounds : http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).

✱ 9,10-Dihydroxystéarate de méthyle :

RMN ¹H (δ en ppm dans CDCl₃) : 3,63 (3H, s) ; 3,58 (2H, m) ; 2,63 (2OH, m) ; 2,23 (2H, t, J = 7,4 Hz) ; 1,60 (2H, m) ; 1,41 (4H, m) ; 1,27 (20H, m) ; 0,88 (3H, t, J = 6,2 Hz)

RMN ¹³C (δ en ppm dans CDCl₃) : 177,6 (C=O) ; 74,7-74,6 (CH-OH) ; 51,4 (CH₃-O) ; 34,0 (CH₂-C=O) ; 31,8 à 24,8 (CH₂) ; 22,6 (CH₂-CH₃) ; 14,0 (CH₃)

✱ 9,10-Epoxytéarate de méthyle :

RMN ¹H (δ en ppm dans CDCl₃) : 3,65 (3H, s) ; 2,88 (2H, m) ; 2,29 (2H, t, J = 7,4 Hz) ; 1,61 (2H, m) ; 1,47 (4H, m) ; 1,26 (20H, m) ; 1,87 (3H, t, J = 6,1 Hz)

RMN ¹³C (δ en ppm dans CDCl₃) : 174,0 (C=O) ; 57,0-57,1 (CH-O) ; 51,1 (CH₃-O) ; 33,9 (CH₂-C=O) ; 31,7 à 24,8 (CH₂) ; 22,6 (CH₂-CH₃) ; 14,0 (CH₃)

IR (Film) : ν_{C=O} = 1702 cm⁻¹

CG/SM : Temps de rétention = 21,9 min

Fragments : 296 ; 264 ; 155 ; 97 ; 87 ; 74 ; 69 ; 55 ; 43 ; 41

※ Acide azélaïque :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 11,9 (2H, s) ; 2,2 (4H, t, $J = 7,4$ Hz) ; 1,5 (4H, m) ; 1,3 (6H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 174,4 (2 COOH) ; 33,7 (2 $\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 28,4 ; 28,5 ; 24,5

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1701 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 10,9 min (Azélate de diméthyle)

Fragments : 185 ; 152 ; 143 ; 124 ; 111 ; 93 ; 83 ; 74 ; 69 ; 59 ; 55 ; 43 ; 41 ; 39

Point de fusion : 106°C

※ Acide pélargonique :

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 11 (1H, s) ; 2,3 (2H, t, $J = 7,5$ Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,3 (10H, m) ; 0,9 (3H, t, $J = 6,1$ Hz)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 180,7 (COOH) ; 34,3 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 31,9 ; 29,3 ; 29,2 ; 24,8 ; 22,7 ; 14,1 (CH_3)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1712 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 10,9 min

Fragments : 158 ; 125 ; 115 ; 73 ; 60 ; 57 ; 55 ; 43 ; 41 ; 39

※ Acide 9,10-dioxostéarique :

HRMS : L'analyse a été effectuée en mode négatif, pour le 9,10-dioxostéarate ($\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_4^-$) la masse calculée est de 311,2228 et la masse observée de 311,2225.

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 11 (1H, s) ; 2,7 (4H, t, $J = 7,5$ Hz) ; 2,3 (2H, t, $J = 7,5$ Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,3 (10H, m) ; 0,9 (3H, t, $J = 6,1$ Hz)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 200,2 (C=O) ; 202,1 (C=O) ; 178,8 (COOH) ; 36,1 ; 36,0 ; 33,8 ; 31,8 ; 29,3 ; 29,2 ; 29,1 ; 29,0 ; 28,9 ; 28,8 ; 24,6 ; 23,1 ; 23,0 ; 22,7 ; 14,1 (CH_3).

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1680 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ (trois épaulements à 1625, 1688 et 1713 cm^{-1})

CG/SM : Temps de rétention = 22,0 min

Fragments : 185 ; 141 ; 125 ; 97 ; 83 ; 71 ; 57 ; 55 ; 43

Point de fusion : 80°C

✱ Acide adipique :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO- d_6) : 12 (2H, s) ; 2,21 (4H, t, $J = 7,4$ Hz) ; 1,50 (4H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO- d_6) : 174,28 (2 COOH) ; 33,35 (2 CH_2 -COOH) ; 24,00 (2 CH_2)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1683 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 11,2 min (Hexanedioate de diméthyle)

Fragments : 142 ; 129 ; 114 ; 101 ; 74 ; 59 ; 55 ; 45 ; 43 ; 41 ; 39

Point de fusion : 152°C

✱ Acide brassylique :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO- d_6) : 11,93 (1H, s) ; 2,17 (4H, t, $J = 7,3$ Hz) ; 1,47 (4H, m) ; 1,23 (12H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO- d_6) : 174,43 (2 COOH) ; 33,60 (2 CH_2 -COOH) ; 28,54 ; 24,42

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1693 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 17,8 min (Tridécanedioate de diméthyle)

Fragments : 208 ; 200 ; 112 ; 98 ; 84 ; 73 ; 69 ; 60 ; 55 ; 43 ; 41

Point de fusion : 112°C

✱ Acide diphénique :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO- d_6) : 12,4 (2H, s) ; 7,90 (2H, m) ; 7,50 (2H, m) ; 7,43 (2H, m) ; 7,16 (2H, m).

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO- d_6) : 167,28 (2 COOH) ; 143,00 ; 130,84 ; 130,35 ; 128,85 ; 126,54

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 18,2 min (2,2'-biphenyldicarboxylate de diméthyle)

Fragments : 270 ; 240 ; 239 ; 152 ; 151 ; 104 ; 90 ; 76

Point de fusion : 230°C

※ Acide heptanoïque :

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 11,95 (1H, s) ; 2,35 (2H, t, $J = 7,4$ Hz) ; 1,63 (2H, m) ; 1,33 (6H, m) ; 0,88 (3H, t, $J = 6,7$ Hz)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 180,82 (COOH) ; 34,25 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 31,52 ; 28,86 ; 24,78 ; 22,56 ; 14,06 (CH_3)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1711 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 6,3 min

Fragments : 87 ; 73 ; 60 ; 55 ; 45 ; 43 ; 41 ; 39

※ Acide 6-oxoheptanoïque :

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 10,1 (1H, s) ; 2,46 (2H, t, $J = 6,2$ Hz) ; 2,37 (2H, t, $J = 5,8$ Hz) ; 2,17 (3H, s) ; 1,63 (4H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 209,30 (CO) ; 178,52 (COOH) ; 43,14 ; 33,72 ; 29,86 ; 24,18 ; 23,16

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 10,3 min

Fragments (m/z): 126 ; 58 ; 55 ; 43

Point de fusion : 33°C

※ Acide hexanoïque :

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 10,5 (1H, s) ; 2,35 (2H, t, $J = 7,4$ Hz) ; 1,63 (2H, m) ; 1,33 (4H, m) ; 0,92 (3H, t, $J = 7,1$ Hz)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 180,42 (COOH) ; 34,14 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 31,52 ; 24,66 ; 22,58 ; 14,06 (CH_3)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1705 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 6,3 min

Fragments : 87 ; 73 ; 60 ; 55 ; 45 ; 43 ; 41 ; 39

✱ Acide laurique :

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 11 (1H, s) ; 2,35 (2H, t, $J = 7,5$ Hz) ; 1,63 (2H, m) ; 1,25 (16H, m) ; 0,88 (3H, t, $J = 6,2$ Hz)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 180,74 (COOH) ; 34,21 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 31,99 ; 29,68 (2C) ; 29,52 ; 29,42 ; 29,34 ; 29,15 ; 24,75 ; 22,76 ; 14,13 (CH_3)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1698 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 14,2 min (Dodécanoate de méthyle)

Fragments : 214 ; 183 ; 171 ; 143 ; 87 ; 74 ; 69 ; 59 ; 57 ; 55 ; 43 ; 41 ; 39

Point de fusion : 44°C

✱ Acide norcamphorique :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 12,1 (1H, s) ; 2,68 (2H, t, $J = 7,9$ Hz) ; 2,09 (2H, m) ; 1,82 (4H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 176,54 (COOH) ; 176,35 (COOH) ; 43,16 ; 32,72 ; 28,84

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1683 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 12,7 min (1,3-cyclopentanedicarboxylate de diméthyle)

Fragments : 141 ; 126 ; 112 ; 95 ; 87 ; 67 ; 55 ; 41 ; 39

Point de fusion : 122°C

✱ Acide sébacique :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 11,98 (1H, s) ; 2,16 (4H, t, $J = 7,3$ Hz) ; 1,44 (4H, m) ; 1,27 (8H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 174,43 (2 COOH) ; 33,60 (2 $\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 28,54 (2C) ; 28,44 (2C), 24,42 (2C)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1698 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 15,7 min (Décanedioate de diméthyle)

Fragments : 199 ; 166 ; 157 ; 138 ; 125 ; 98 ; 84 ; 74 ; 69 ; 59 ; 55 ; 43 ; 41 ; 39

Point de fusion : 131°C

※ Acide subérique :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 12,00 (1H, s) ; 2,17 (4H, t, $J = 7,3$ Hz) ; 1,46 (4H, m) ; 1,25 (4H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 174,43 (2 COOH) ; 33,52 (2 $\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 28,17 (2C) ; 24,12 (2C)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1702 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 13,2 min (Octanedioate de diméthyle)

Fragments : 171 ; 138 ; 129 ; 97 ; 87 ; 83 ; 74 ; 69 ; 59 ; 55 ; 43 ; 41 ; 39

Point de fusion : 125°C

※ Acide undécanedioïque :

RMN ^1H (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 11,93 (1H, s) ; 2,17 (4H, t, $J = 7,3$ Hz) ; 1,47 (4H, m) ; 1,23 (12H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans DMSO-d_6) : 174,35 (2 COOH) ; 33,60 (2 $\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 28,75 (2C) ; 28,66 (2C) ; 28,50 (2C) ; 24,45

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 16,8 min (Undécanedioate de diméthyle)

Fragments : 213 ; 171 ; 152 ; 139 ; 98 ; 84 ; 74 ; 69 ; 59 ; 55 ; 43 ; 41 ; 39

Point de fusion : 112°C

※ Acide valérique :

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 11 (1H, s) ; 2,35 (2H, t, $J = 7,4$ Hz) ; 1,62 (2H, m) ; 1,35 (2H, m) ; 0,95 (3H, t, $J = 7,2$ Hz)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 180,84 (COOH) ; 34,00 ($\text{CH}_2\text{-COOH}$) ; 26,85 ; 22,36 ; 13,71 (CH_3)

IR (Film) : $\nu_{\text{C=O}} = 1712 \text{ cm}^{-1}$

CG/SM : Temps de rétention = 4,9 min

Fragments : 73 ; 60 ; 45 ; 43 ; 42 ; 41 ; 39

✱ Sulfone de dibenzyle :

RMN ^1H (δ en ppm dans CDCl_3) : 7,40 (10H, m) ; 4,14 (4H, m)

RMN ^{13}C (δ en ppm dans CDCl_3) : 130,84 (2C) ; 129,04 (4C) ; 128,09 (4C) ; 127,53 (2C) ;
58,01 (2 $\text{CH}_2\text{-SO}_2$)

IR (Film) : $\nu_{\text{S=O}}$ = 1126 cm^{-1} , 1279 cm^{-1}

CG/SM : Temps de rétention = 20,2 min

Fragments : 246 ; 182 ; 91 ; 65

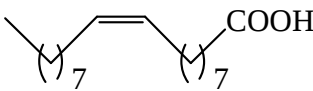
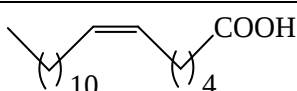
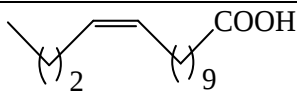
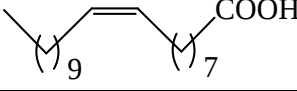
Point de fusion : 150°C

ANNEXES

ANNEXE I

Principaux acides gras présents dans la nature

Tableau 55 : Liste des différents acides gras saturés et insaturés présents dans la nature

	Nomenclature simplifiée	Nom trivial	Nom systématique	Formule	Sources
Acides gras saturés	C4 : 0	Butyrique	Butanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Lait
	C6 : 0	Caproïque	Hexanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Beurre
	C8 : 0	Caprylique	Octanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Huile de noix de coco
	C10 : 0	Caprique	Décanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	Huile de noix de coco
	C12 : 0	Laurique	Dodécanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Huile essentielle de cannelle
	C14 : 0	Myristique	Tétradécanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Huile essentielle de noix de muscade
	C16 : 0	Palmitique	Hexadécanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Huile palme
	C18 : 0	Stéarique	Octadécanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Graisses animales
	C20 : 0	Arachidique	Eicosanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Huiles d'arachides
	C22 : 0	Béhénique	Docosanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Huile de Behen
	C24 : 0	Lignocérique	Tétracosanoïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Huiles d'arachides
Acide gras monoinsaturés	C16 : 1	Palmitoléique	(9Z)-Hexadéc-9-énoïque		Huile de Macadamia
	C18 : 1	Oléique	(9Z)-Octadéc-9-énoïque		Huile olive, colza, tournesol
	C18 : 1	Pétrosélinique	(6Z)-Octadéc-6-énoïque		Huile de graines de coriandre
	C18 : 1	Cis-vaccénique	(11Z)-Octadéc-11-énoïque		Huile d'argousier
	C20 : 1	Gadoléique	(9Z)-Eicos-9-énoïque		Huile de foie de morue

Acides gras polyinsaturés	C20 : 1	Gondoïque	(11Z)-Eicos-11-énoïque		Huiles de poissons
	C22 : 1	Erucique	(13Z)-Docos-13-énoïque		Huile de moutarde
	C24 : 1	Nervonique	(13Z)-Tétracos-13-énoïque		Huile de jojoba
	C18 : 2 (ω-6)	Linoléique	(9Z,12Z)-Octadéc-9,12-diénoïque		Huile de carthame
	C18 : 3 (ω-3)	α-Linolénique	(6Z,9Z,12Z)-Octadéc-6,9,12-triénoïque		Huile de lin
	C18 : 3 (ω-6)	γ-Linolénique	(9Z,12Z,15Z)-Octadéc-9,12,15-triénoïque		Huile d'onagre
	C20 : 3 (ω-6)	Dihomo-γ-linolénique	(8Z,11Z,14Z)-Eicos-8,11,14-triénoïque		Huile de bourrache
	C20 : 3 (ω-9)	Mead	(5Z,8Z,11Z)-Eicos-5,8,11-triénoïque		Graisses animales
	C18 : 4 (ω-3)	Stéaridonique	(6Z,9Z,12Z,15Z)-Octadéc-6,9,12,15-tétraénoïque		Huile de pépin de cassis
	C20 : 4 (ω-6)	Arachidonique	(5Z,8Z,11Z,14Z)-Eicos-5,8,11,14-tétraénoïque		Graisses animales
	C20 : 5 (ω-3)	Eicosapentaénoïque	(5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-Eicos-5,8,11,14,17-pentaénoïque		Huile de saumon
	C22 : 5 (ω-3)	Docosapentaénoïque	(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-Docos-7,10,13,16,19-pentaénoïque		Huiles de poisson
	C22 : 6 (ω-3)	Docosahexaénoïque	(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-Docos-4,7,10,13,16,19-hexaénoïque		Huile de saumon

Un acide gras Ca : b (ω-c) est constitué de a carbones avec b insaturations dont la première est à c carbones du groupement méthyle.

ANNEXE II

Principe de la Diffusion Dynamique de la Lumière (Dynamic Light Scattering)

La DLS se base sur la diffusion d'une lumière émise par un laser monochromatique par des particules à différentes longueurs d'ondes. Les écarts à la longueur d'onde incidente sont ainsi reliés à la vitesse des particules l'ayant diffusée et donc indirectement à leur distribution de taille. Plus précisément, une lumière monochromatique est émise par un laser et conduite *via* une lentille dans la solution à étudier. La lumière est alors diffusée dans toutes les directions, cependant seule la lumière diffusée à 90° sera détectée. L'intensité des fluctuations de la lumière émise est convertie en pulses électriques qui conduisent alors aux données d'analyse après corrélation (Figure 39). Expérimentalement, l'intensité émise par une particule de grande taille est plus importante que celle d'une particule de plus petite taille. L'intensité d'un pic à une longueur d'onde n'est donc pas directement reliée à un nombre de particules associées à cette même longueur d'onde.

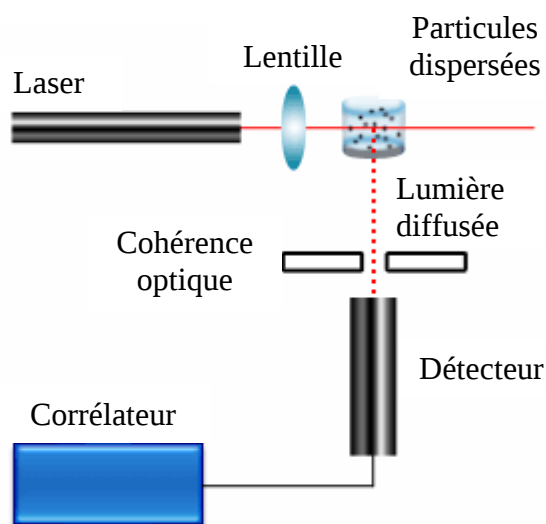


Figure 39 : Diagramme schématique d'un instrument de diffusion dynamique de la lumière

ANNEXE III

Oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle par RuCl_3 / NaIO_4

Lors de l'oxydation de l'acide oléique par le système RuCl_3 / NaIO_4 , nous avons observé en plus des acides azélaïque et pélargonique la formation d'un époxyde l'acide 9,10-époxyatéarique. Afin de conclure sur le rôle que joue cet époxyde lors de la coupure oxydante d'une oléfine, l'oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle (Schéma 30) a été étudiée dans différents mélanges de solvants : $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$.

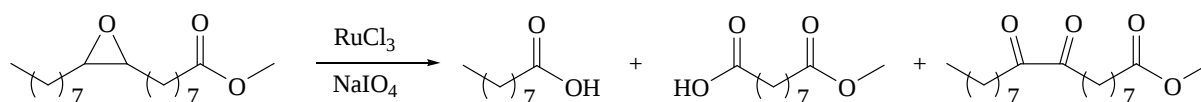


Schéma 30 : Oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle

A – Oxydation dans le mélange H_2O / MeCN

Le suivi du clivage oxydant du 9,10-époxyatéarate de méthyle par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat[®] 336 – $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) sous ultrasons a été effectué par RMN ^1H . Les proportions en 9,10-époxyatéarate de méthyle, acide pélargonique et ester monométhyle de l'acide azélaïque sont répertoriées dans le Tableau 56 ainsi que sur la Figure 40.

La conversion du 9,10-époxyatéarate de méthyle est totale au bout de 6 heures 20 alors que celle de l'acide oléique dans le même milieu réactionnel est totale après 30 minutes de réaction. Nous pouvons donc en déduire que l'époxyde n'est pas un intermédiaire réactionnel lors de l'oxydation de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique.

Tableau 56 : Oxydation du 9,10-époxytéarate de méthyle par 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ – H₂O/MeCN (1/1) – Ultrasons

Temps de réaction	Proportions d'après le spectre RMN ¹ H		
	9,10-époxytéarate de méthyle	Ester monométhyle de l'acide azélaïque	Acide pélargonique
0 min	100 %	0 %	0 %
2 min	83 %	3 %	14 %
15 min	67 %	11 %	22 %
20 min	56 %	13 %	31 %
1 h	35 %	25 %	40 %
2 h	25 %	25 %	50 %
2 h15	22 %	31 %	47 %
3 h	11 %	43 %	46 %
5 h	7 %	45 %	48 %
6 h 20	0 %	45 %	55 %
7 h	0 %	44 %	56 %

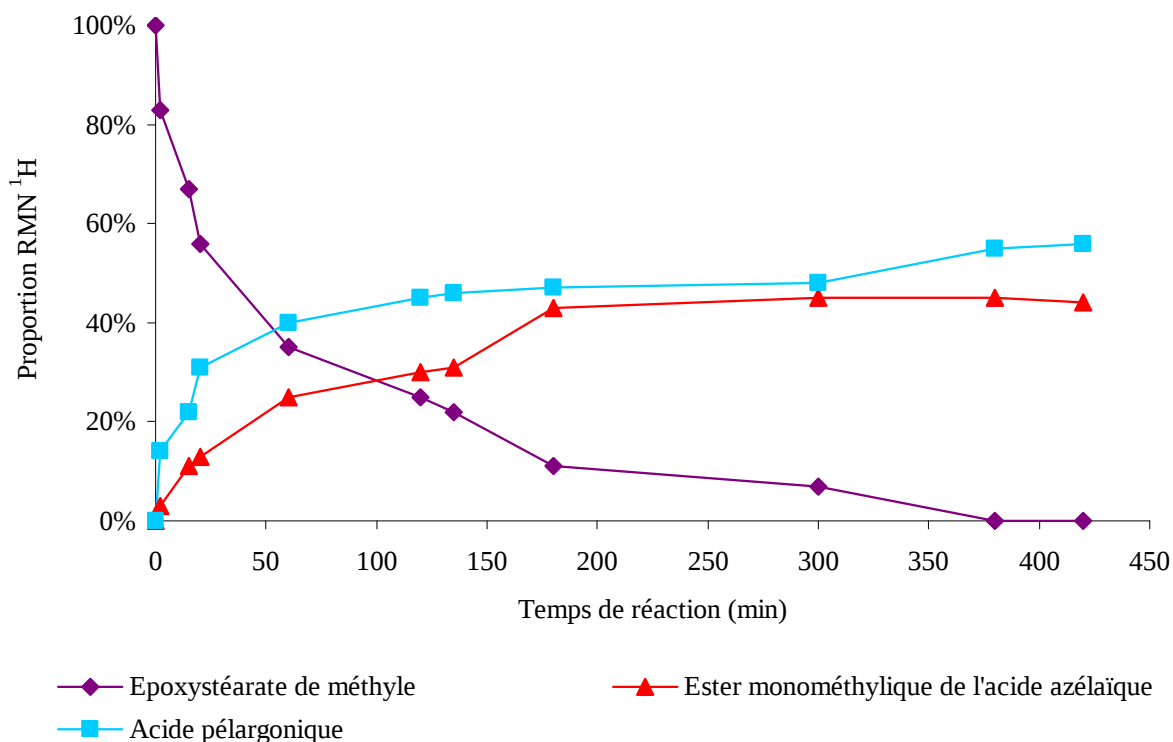


Figure 40 : Suivi par RMN ¹H de l'oxydation de l'acide 9,10-époxytéarique par le système RuCl₃ / NaIO₄ dans H₂O/MeCN – 2 % Aliquat[®] 336 sous US

La formation de l'acide 9,10-époxyatéarique durant l'oxydation pourrait étre liée à la formation de l'acide 9,10-dioxostéarique. Sachant que ce composé se forme préférentiellement dans les mélanges de solvants H₂O/AcOEt, l'oxydation de l'époxyde a donc été étudiée dans ce mélange de solvants.

B – Oxydation dans le mélange H₂O / AcOEt

L'oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle par 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ – 2 % Aliquat[®] 336 – H₂O/AcOEt (4/3) sous ultrasons a été suivie par RMN ¹H. Les résultats de cette réaction sont présentés dans le Tableau 57 et l'évolution des proportions des produits d'oxydation est représentée sur la Figure 41. L'oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle conduit à la formation de 9,10-dioxostéarate de méthyle en faible proportion (7 %). La réaction est assez lente, en effet après 7 heures de réaction la conversion du 9,10-époxyatéarate de méthyle n'est que de 57 % et semble atteindre un pallier. Par ailleurs, la même réaction effectuée sous agitation magnétique ne permet pas de mettre en évidence la formation de dicétoe.

**Tableau 57 : Oxydation de l'acide 9,10-époxyatéarique
par 2,2 % RuCl₃ / 4,1 eq. NaIO₄ – 2 % Aliquat[®] 336– H₂O/AcOEt (4/3) – US**

Temps de réaction	Proportions RMN ¹ H			
	9,10-époxyatéarate de méthyle	9,10-dioxostéarate de méthyle	Ester monométhylque de l'acide azélaïque	Acide pélargonique
0	100 %	0 %	0 %	0 %
1 h	70 %	2 %	13 %	15 %
1 h 45	59 %	4 %	17 %	20 %
2 h30	53 %	5 %	21 %	21 %
5 h	45 %	6 %	21 %	28 %
7 h	43 %	7 %	22 %	28 %

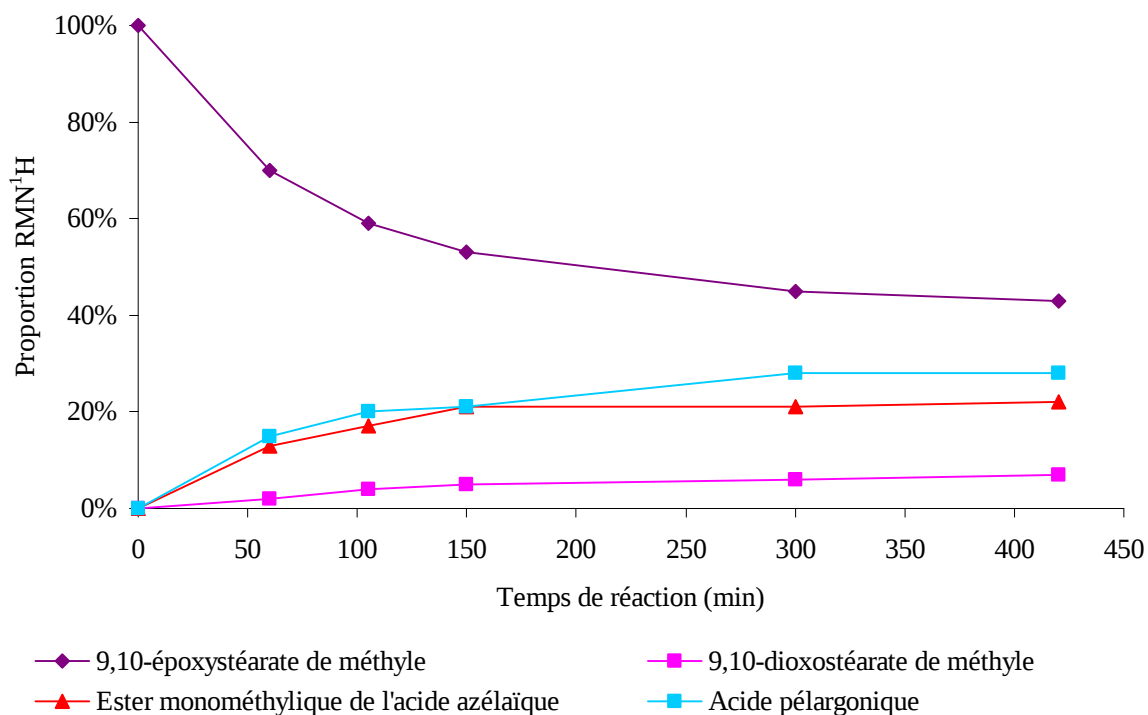


Figure 41 : Suivi de l'oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle par le système RuCl_3 / NaIO_4 dans $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ – 2 % Aliquat[®] 336 - US

En conclusion, ces études sur l'oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle semblent indiquer que l'époxyde n'est ni un intermédiaire réactionnel de la formation des acides azélaïque et pélargonique ni de l'acide 9,10-dioxostéarique.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

ADEME, www.ademe.fr, **2009**.

Albarella L., Giordano F., Lasalvia M., Piccialli V., Sica D., Evidence for the existence of a cyclic ruthenium (VI) diester as an intermediate in the oxidative scission of (-)- α -pinene with RuO₄, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5267–5270.

Anastas P.T., Warner J.C., *Green chemistry theory and practice*, Edition Oxford University press, **1998**.

Antonelli E., D'Aloisio R., Gambaro M., Fiorani T., Venturello C., Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7190-7206.

Antonius L.B.D., Wilhemius R.M.M., Johan T.T., Jan C.W., Rudlof M.E., Process for the preparation of periodates, Patent US 6017506, **2000**.

Arends I.W.C.E., Kodama T., Sheldon R.A., Oxidation Using Ruthenium Catalysts, *Topic. Organomet. Chem.*, **2004**, 11, 277-320.

Aret E., Volotchaev V., Verhaegen S., Meekes H., Vlieg E., Morphology and Surface Structure of Silver Carboxylates, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 1027-1032.

Arppe A.E., Zweite Mittheilung über die Oxydationsproducte der Fette, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1861**, 120, 288-295.

Arrêté du 02/02/98, Prélèvements et consommation d'eau et émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, *Journal Officiel*, **1998**, n°32.

Arrêté du 30/06/06, Installations de traitements de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées, *Journal Officiel*, **2006**, n°205.

Azcan N., Danisman A., Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, *Fuel*, **2008**, 87, 1781-1788.

Baker J.W., Ingold C.K., The formation and stability of spiro-compounds. Part X. spiro-Compounds derived from cyclo-heptane, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1923**, 123, 122-133.

Bako K.B., Kova F.C.S., Gubicza L., Hansco J.K., Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by *Candida antarctica* lipase in a solvent free system, *Biocatal. Biotransform.*, **2002**, 20, 437-439.

Balavoine G., Eskenazi C., Meunier F., Rivière H., The stereospecific epoxidation of olefins catalysed by ruthenium, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 3187-3190.

Ballerini D., *Les biocarburants état des lieux, perspectives et enjeux du développement*, IFP Publications, Edition TECHNIP, **2006**.

Baumann H., Bühler M., Fochem H., Hirsinger F., Zobebelein H., Falbe J., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1988**, 27, 41-62.

Bäumer U.-St., Schäfer H.J., Cleavage of olefinic double bonds by mediated anodic oxidation, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 489-495.

Berkowitz L.M., Rylander P.N., Use of Ruthenium Tetroxide as a Multi-purpose Oxidant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 6682-6684.

Bernier J.-C., Des biocarburants pas si verts que ça, *L'actualité Chimique*, **2009**, n°332, 3-4.

Bertrand C., *Synthèse de dithiophosphates fonctionnalisés. Etude des relations structure-propriété par analyse en composantes principales*, Thèse de l'Université de Metz, **2001**.

Berzelius J.J., Jourdan A.J.L., Esslinger M., Valerius J.B., Öngren O.G., *Traité de chimie*, Société typographique Belge Bruxelles, **1838**, vol. 2.

Beucler Bour V., Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy, **1993**.

Bewa H., Alfos C., Le marché des agrosolvants, *OCL-Ol. Corps Gras Li.*, **2005**, 12, 295-298.

Biermann U., Friedt W., Lang S., Lühs W., Machmüller G., Metzger J.O., Rüschen Klaas M., J. Schäfer, M.P. Schneider, New Synthesis with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2206-2224.

Blayo A., Gandini A., Le Nest J.-F., Chemical and rheological characterizations of some vegetable oils derivatives commonly used in printing inks, *Ind. Crop. Prod.*, **2001**, 14, 155-167.

Boelhauwer C., Mol J.C., Metathesis of Fatty Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61, 425-430.

Bossert R.G., The metallic soaps, *J. Chem. Educ.*, **1950**, 10-15.

Bozell J.J., Patel M.K., *Feedstocks for the Future – Renewable for the Production of Chemicals and Materials*, Edition American Chemical Society, **2006**.

Braghiroli F.L., Barboza J.C.S., Serra A.A., Sonochemical epoxidation of cyclohexene in R-CN/H₂O₂ system, *Ultrason. Sonochem.*, **2006**, 13, 443-445.

Breathnach A.S., Azelaic acid: potential as a general antitumoural agent, *Med. Hypotheses*, **1999**, 52, 221-226.

Brochure Baerlocher, Metallic stearate.

Brochure Cognis, Emery® 1202 - Acide pélagonique, **2006**.

Brochure Proléa, De la production à la consommation France-Europe-Monde Statistiques des oléagineux et protéagineux, **2007-2008**.

Burdett K.A., Harris L.D., Margl P., Maughon B.R., Mokhtar-Zadeh T., Saucier P.C., Wasserman E.P., Renewable Monomer Feedstocks via Olefin Metathesis : Fundamental

Mechanistic Studies of Methyl Oleate Ethenolysis with the First-Generation Grubbs Catalyst, *Organometallics*, **2004**, 23, 2027-2047.

Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., Structure reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 287, 183-190.

Carey F.A., Sundberg R.J., Advanced organic chemistry, Edition Springer, **2007**.

Charlemagne D., Synthèse enzymatique de surfactants non-ionique à base d'huile végétale, Thèse de Doctorat, Université de Compiègne, **1994**.

Charpentier P.-E., Rizet L., Trouillet C., Traitement d'extraction des métaux lourds, *Techniques de l'Ingénieur*, Avril **2007**, IN 70.

Claude S., Lipochimie La valorisation du glycérol : quelques perspectives, *OCL-Ol. Corps Gras Li.*, **1997**, 4, 250-252.

Coleman J.E., Swern D., Oxidation of olefins with potassium permanganate in oil/water emulsion, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1958**, 35, 675-679.

Communiqué de presse "tournesol", AMSOL, CETIOM, INRA, ONIDOL, Tournesol : jamais les variétés n'ont été aussi performantes, 15 mars **2001**.

Contrat ADEME n°9901003, Production d'acide azélaïque et d'acide pélargonique par coupure oxydante d'acide gras insaturés d'huiles végétales, **1998**.

Criegee R., The course of ozonation of unsaturated compounds, *Rec. Chem. Prog.*, **1957**, 18, 111-120.

Crutzen P.J., Mosier A.R., Smith K.A., Winiwarter W., N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels, *Atmos. Chem. Phys.*, **2008**, 8, 389-395.

Dash S., Patel S., Mishra B.K., Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 707-739.

Dauben W.G., Friedrich L.E., Thujopsene Rearrangements. The Ring System via Methyl Group Migrati, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 241-250.

Dauben W.G., Lorenz K.L., Dean D.W., Shapiro G., Farkas I., Synthesis of the trinervitane ring system, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7079-7082.

Dayan F.E., Cantrell C.L., Duke S.O., Natural products in crop protection, *Bioorg. Med. Chem.*, **2009**, 17, 4022-4034.

Décision N° 2455/2001/CE, liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE, L 331, 1-5.

Décret n°2007-446, Ministère de l'économie des finances et de l'industries, Utilisation d'huiles végétales pures, *Journal officiel de la République Française*, 25 mars **2007**.

Deforges E., *Réactivité des acides thiophosphoriques : synthèse de thiolo phosphates et évaluation de leurs propriétés anti-usure et extrême pression*, Thèse de l'Université de Metz, **2000**.

Djerassi C., Engle R.R., Oxidation with Ruthenium Tetroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3838-3840.

Dos Santos E., Metivier P., Procédé de préparation d'acides mono- et dicarboxyliques à partir d'acides gras insaturés et/ou leurs dérivés, Brevet EP 0701989, **1996**.

Draye M., Estager J., **2009**, Sonochimie Organique, *Techniques de l'Ingénieur*, Ref. K 1250.

Dumont-Fillon J., Contrôle non destructif, *Techniques de l'Ingénieur*, Ref. R 1400, **1996**.

Ellingboe E.K., Nitric acid oxidation of oleic and other fatty acids, Patent US 2203680, **1940**.

Emery Industries, Improvements in or relating to methods of oxidizing relatively long chain unsaturated fatty bodies, Patent GB 604281, **1948**.

Ergün N., Panning P., Method for producing fatty acid methyl ester and equipment for realizing the same, Patent US 6440057, **2002**.

Erhan S.Z., Sharma B.K., Perez J.M., Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants, *Ind. Crop. Prod.*, **2006**, 24, 292-299.

Esalah J.O., Weber M.E., Vera J.H., Removal of lead from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(*n*-octyl) phosphinate, *Sep. Purif. Technol.*, **2000**, 18, 25-36.

Fang Y., Liu Y., Ke Y., Guoa C., Zhu N., Mi X., Ma Z., Hu Y., A new chromium-based catalyst coated with paraffin for ethylene oligomerization and the effect of chromium state on oligomerization selectivity, *Appl. Cat. A-Gen.*, **2002**, 235, 33-38.

Fitzpatrick J.D., Myers L.D., Method of oxidising unsaturated fatty bodies, Patent US 2450858, **1948**.

Foglia T.A., Barr P.A., Malloy A.J., Oxidation of Alkenes with Use of Phase Transfer Catalysis, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1977**, 54, 858A-861A.

Foglia T.A., Barr P.A., Malloy A.J., Costanzo M.J., Oxidation of Unsaturated Fatty Acids with Ruthenium and Osmium Tetroxide, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1977**, 54, 870A-872A.

Franke P., Guenther C., Riedl J., Composition with azelaic acid, Patent US 6534070, **2003**.

Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1984**, 61, 1638-1643.

Frunzke J., Loschen C., Frenking G., Why are olefins oxidized by RuO₄ under cleavage of the carbon-carbon bond whereas oxidation by OsO₄ yields cis-diols?, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3642-3652.

Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *J. Biosci. Bioeng.*, **2001**, 92, 405-416.

Gan S.N., Subramaniam N., Yahya R., Hydrogenation of Natural Rubber Using Nickel 2-Ethylhexanoate Catalyst in Combination with Triisobutylaluminum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 59, 63-70.

Garti N., Avni E., Permanganate Oxidation of Oleic Acid Using Emulsion Technology, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1981**, 58, 840-841.

Garti N., Avni E., The Oxidation of Oleic Acid by Permanganate in Oil in Water Emulsion, *Colloid. Surface.*, **1982**, 4, 33-41.

Giddings S., Mills A., Optimization of a Simple System for the Oxidation of Octan-2-ol with Sodium Bromate, Mediated by Ruthenium Tetraoxide Generated in Situ, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 1103-1107.

Gmelin L., *Handbook of chemistry*, Cavendish Society Edition, **1866**, vol. 17.

Goebel C.G., Purification of oleic acid, Patent US 2482760, **1949**.

Goebel C.G., Brown A.C., Oehlschlaeger H.F., Rolfes R.P., Method of making azelaic acid, Patent US 2813113, **1957** ; *Chem. Abstr.*, **1958**, 52, 2431.

Goupy J., Plans d'expériences. Les mélanges, Edition Dunod, **2000**.

Goupy J., Creighton L., Introduction aux plans d'expériences, 4^{ème} Edition Dunod, **2009**.

Grand D.J.W., Higuchi T., *Solubility behaviour of organics compounds, technique of chemistry*, Edition Wiley Interscience, **1990**, vol 21.

Griffith W.P., Ruthenium and Osmium Complexes as Organic Oxidants, *Platinum Metals Rev.*, **1989**, 33, 181-185.

Grubbs R.H., Nguyen S.T., High activity ruthenium or osmium metal carbene complexes for olefin metathesis reaction and synthesis thereof, Patent WO 9604289, **1996**.

Gu Y., Barrault J., Jérôme F., Glycerol as An Efficient Promoting Medium for Organic Reactions, *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 2007-2012.

Gunstone F.D., *Fatty acid and lipid chemistry*, Edition Springer, **1996**.

Gupta A.K., Gover M.D., Azelaic acid (15% gel) in the treatment of acne rosacea, *Int. J. Dermatol.*, **2007**, 46, 533-538.

Gutsche B., Franzen S., Kloecker M., Process for the Ozonolysis of Unsaturated Compounds, Patent US 276165, **2007**.

Henke K.R., Chemistry of heavy metal precipitates resulting from reactions with Thio-Red[®], *Water Environ. Res.*, **1998**, 70, 1178-1185.

Ho C.-M., Yu W.-Y., Che C.-M., Ruthenium Nanoparticles Supported on Hydroxyapatite as an Efficient and Recyclable Catalyst for cis-Dihydroxylation and Oxidative Cleavage of Alkenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3303-3307.

Howarth, R.W., S. Bringezu, M. Bekunda, C. de Fraiture, L. Maene, L. Martinelli, O. Sala, *Rapid assessment on biofuels and environment: overview and key findings*, Proceeding Biofuels: Environmental Consequences and Interactions with Changing Land Use, R.W. Howarth and S. Bringezu Edition, **2009**, 1-13.

Huang S.-D., Ho H., Li Y.-M., Lin C.-S., Adsorbing Colloid Flotation of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions at Large Ionic Strength, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 1802-1807.

Hunter K.A., Liss P.S., Measurement of the solubility products of various metal ion carboxylates, *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 73, 347-358.

Husein M.M., Vera J.H., Weber M.E., Removal of lead from aqueous solutions with sodium caprate, *Separ. Sci. Technol.*, **1998**, 33, 1889-1904.

INERIS, *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : TETRACHLORURE DE CARBONE* [en ligne], **2007**, 1-21 (<http://rsde.ineris.fr/>).

Ittner H.M., Countercurrent hydrolysis of fat, Patent US 2480471, **1949**.

Jain S.L., Sharma V.B., Sain B., Ruthenium catalyzed oxidation of 1,2-diols to 1,2-diketones using bromamine-T as an oxidizing agent, *Synthetic commun.*, **2005**, 35, 465-469.

Janssen L.J.J., Periodate preparation by electrolytic oxidation of iodate, comprises use of lithium iodate as electrolyte and electrode comprising lead, lead alloy or electrically conducting diamond, Patent NL 1013348, **2001**.

Janssen L.J.J., Blijlevens M.H.A., Electrochemical oxidation of iodate to periodate, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 3959-3964.

Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chem. Eng. J.*, **2006**, 116, 61-66.

Jullien Y., Synthèse de dérivés phosphosoufrés potentiellement biodégradables : formulation d'un lubrifiant à base d'huile de colza, Thèse de l'Université Paul Verlaine – Metz, **1998**.

Jungermann E., Sonntag N.O.V., *Glycerine, a key cosmetic ingredient*, Cosmetic science and technology, vol. 11, **1991**.

Kadesch R.G., Fat-based dibasic acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1979**, 56, 845A-849A.

Karleskind A., *Manuel des corps gras*, Edition Lavoisier, Tome 2, **1992**.

Keblys K.A., Dubeck M., Olefin oxidation process, Patent US 3409649, **1968**.

Khan F.N., Jayakumar R., Pillai C.N., Electrocatalytic oxidative cleavage by electrogenerated periodate, *J. Mol. Cat. A-Chem.*, **2003**, 195, 139-145.

Kiselyov, A.S., Reaction of ortho-lithiated N-methylbenzamide with 1,2-Diketones: A novel highly efficient route to N-methylisoquinolin-1-one, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 493-496.

Klawonn M., Tse M.K., Bhor S., Döbler C., Beller M., A convenient ruthenium-catalysed alkene epoxidation with hydrogen peroxide as oxidant, *J. Mol. Cat.-A*, **2004**, 218, 13-19.

Knothe G., Derksen J.T.P., *Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivatives*, Edition The American Oil Chemists Society, **1999**.

Knothe G., Synthesis and characterization of long-chain 1,2-dioxo compounds, *Chem. Phys. Lipids*, **2002**, 115, 85–91.

Köckritz A., Martin A., Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **2008**, 110, 812-824.

Lathi P.S., Mattiasson B., Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil, *Appl. Catal. B-Environ.*, **2007**, 69, 207-212.

Lee D.G., Chang V.S., Oxidation of hydrocarbons. 8. Use of dimethyl polyethylene glycol as a phase transfer agent for the oxidation of alkenes by potassium permanganate, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 1532-1536.

Lee D.G., Van den Engh M., *Oxidation in organic chemistry*, Edition W.S. Trahanovsky, **1973**, Vol. 5, Part. B, Chap. 4, The Oxidation of Organic Compounds by Rythenium Tetroxide.

Lemieux R.U., von Rudloff E., Periodate-Permanagate Oxidations, *Can. J. Chem.*, **1955**, 33, 1701-1710.

Lemor A., Directives COV et alternative lipochimique : peintures, encres, nettoyage, dégraissage..., *OCL-Ol. Corps Gras Li.*, **2006**, 13, 171-177.

Lettre ADEME, La recherche dope les bioproduits et les bioénergies, n°112, **2006**.

Liao C.C., Lin H.S., Hseu T.H., Tang C.P., Wang J.L., Photochemistry of syn- and anti-9,10-epoxy-1,4-dihydro-1,4-dipropyl-1,4-ethanonaphthalene-2,3-dione, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 292-294.

Lie Ken Jie M.S.F., Kalluri K.P., Ultrasound-Assisted Oxidative Cleavage of Acetylenic and Ethylenic Bonds in Unsaturated Fatty Esters with Potassium Permanganate, *Lipids*, **1996**, 31, 1299-1301.

Lie Ken Jie M.S.F., Lau M.M.L., Kalluri K.P., Cyclodehydration reactions of methyl 9,10-; 10,12-; and 9,12-dioxostearates under ultrasonic irradiation, *Lipids*, **2001**, 36, 201–204.

LME, cours des métaux, www.lme.com/home.asp, consulté le 21 août 2009.

Loi n° 92-646, Elimination des déchets et installations classées pour la protection de l'environnement, 13 juillet **1992**.

López D.E., Goodwin Jr. J.G., Bruce D.A., Transesterification of triacetin with methanol on Nafion acid resins, *J. Catal.*, **2007**, 245, 381-391.

Luche J.L., Einhorn C., Einhorn J., Organic sonochemistry : a new interpretation and its consequences, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 4125-4128.

- Lucbe J.L., Bianchi C., *Synthetic organic sonochemistry*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- Martyanov I.N., Sayari A., Comparative study of triglyceride transesterification in the presence of catalytic amounts of sodium, magnesium, and calcium methoxides, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2008**, 339, 45-52.
- Mason T.J., Lorimer J.P., *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Chichester, UK: Ellis Horwood, **1988**.
- Masuda Y., Zhang Y., Yan C., Li B., Studies on the extraction and separation of lanthanide ions with a synergistic extraction system combined with 1,4,10,13-tetrathia-7,16-diazacyclooctadecane and lauric acid, *Talanta*, **1998**, 46, 203-213.
- Matlock M.M., Howerton B.S., Henke K.R., Atwood D.A., A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation, *J. Hazard. Mater.*, **2001**, B82, 55-63.
- Matlock M.M., Henke K.R., Atwood D.A., Robertson D., Aqueous leaching properties and environmental implications of cadmium, lead and zinc trimercaptotriazine (TMT) compounds, *Water Res.*, **2001**, 35, 3649-3655.
- Matlock M.M., Henke K.R., Atwood D.A., Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs, *J. Hazard. Mater.*, **2002**, B92, 129-142.
- Matlock M.M., Howerton B.S., Van Aelstyn M., K.R. Henke, D.A. Atwood, Soft metal preferences of 1,3-benzenediamidoethanethiol, *Water Res.*, **2003**, 37, 579-584.
- Mauchauffée S., *Etude et caractérisation de carboxylates métalliques – Application à la séparation sélective*, Thèse de l'Université Paul Verlaine – Metz, **2007**.
- Mauchauffée S., Meux E., Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater, *Chemosphere*, **2007**, 69, 763-768.
- Mauchauffée S., Meux E., Schneider M., Selective precipitation of cadmium from Ni-Cd sulphate solutions using sodium decanoate, *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, 62, 394-400.
- Mauchauffée S., Meux E., Aqueous solubility at 20°C of 28 metallic carboxylates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 7533-7537.
- Maurer B., Costes B., PSA Peugeot Citroën et les biocarburants, *OCL-Ol. Corps Gras Li.*, **2002**, 9, 304-307.
- Meher L.C., Vidya Sagar D., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2006**, 10, 248-268.
- Mesbah A., Juers C., Lacouture F., Mathieu S., Rocca E., Francois M., Steinmetz J., Inhibitors for magnesium corrosion : Metal organic frameworks, *Solid State Sci.*, **2007**, 9, 322-328.
- Messerly J.W., *High-modulus rubber composition for pneumatic tires*, Patent US 3983919, **1976**.

Meux E., *Les polysulfures : réactif d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques*, Thèse de l'Université Paul Verlaine - Metz, **1994**.

Milford H.A., Transesterification process for production of biodiesel, Patent US 2003032826, **2003**.

Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, CRC Press, **2005**.

Mol J.C., Catalytic Metathesis of unsaturated fatty esters and oils, *Top. Catal.*, **2004**, 27, 97-104.

Moszkowicz P, Barna R., Stabilisation-solidification des déchets, *Techniques de l'Ingénieur*, **2001**, G 2080.

Mouloungui Z., Yoo J.W., Gachen C., Gaset A., Vermeersch G., Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and a cyclic organic carbonate especially ethylene or propylene carbonate, Brevet FR 2733232, **1996**.

Muller P., *Gestion des déchets minéraux industriels : de l'inertage à la valorisation matière – Application aux effluents et boues d'hydroxydes à base de fer, zinc et nickel*, Thèse de l'Université Paul Verlaine - Metz, **1997**.

Murahashi S.-I., Saito T., Hanaoka H., Murakami Y., Naota T., Kumobayashi H., Akutagawa S., Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformation of Alkenes to α -Ketols with Peracetic Acid. Simple Synthesis of Cortisone Acetate, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 2929-2930.

Naota T., Takaya H., Murahashi S.I., Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2599-2660.

Narasimharao K., Brown D.R., Lee A.F., Newman A.D., Siril P.F., Tavener S.J., Wilson K., Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production, *J. Catal.*, **2007**, 248, 226-234.

Newman T.H., Rand C.L., Burdett K.A., Maughon R.R., Morrison D.L., Wasserman E.P., Metathesis of unsaturated fatty esters or unsaturated fatty acids with lower olefins, Patent WO 02076920, **2002**.

Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D., Metathesis Reactions in Total Synthesis, *Ang. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2005**, 44, 4490-4527.

Noureddini H., Rempe M.L., Pelargonic Acid in Enhanced Oil Recovery, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, 73, 939-941.

Noureddini H., Kanabur M., Liquid-Phase Catalytic Oxidation of Unsaturated Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**, 79, 305-312.

Nuñez M.T, Martin V.S., Efficient Oxidation of Phenyl Groups to Carboxylic Acids with Ruthenium Tetraoxide. A Simple Synthesis of (R)- γ -Caprolactone, the Pheromone of *Trogoderma granarium*, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 1928-1932.

Oehlschlaeger H.F., Rodenberg H.G., Process for the production of a purified grade of azelaic acid by treatment with ozone during purification, Patent US 3402108, **1968** ; *Chem. Abstr.*, **1968**, 69, 105917.

Pappo R., Allen Jr. D.S., Lemieux R.U., Johnson W.S., Notes - Osmium Tetroxide-Catalyzed Periodate Oxidation of Olefinic Bonds, *J. Org. Chem.*, **1956**, 21, 478-479.

Peneliau F., *Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des cations métalliques contenus dans les effluents liquides*, Thèse de l'Université Paul Verlaine - Metz, **2003**.

Peneliau F., Meux, E., Lecuire, J.M., Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des métaux lourds contenus dans les effluents liquides industriels, *Hydroplus*, **2002**, 128, 90-93.

Pétrier C, Gondrexon N., Boldo P., Ultrasons et Sonochimie, *Techniques de l'Ingénieur*, Ref. AF 6310, **2008**.

Piatak D.M., Bhat H.B., Caspi E., Oxidation of steroidal ketones. VII. Cleavage of steroidal conjugated ketones with ruthenium tetroxide, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 112–116.

Piccialli V., RuO₄-catalysed oxidative cyclisation of 1,6-dienes to *trans*-2,6-bis(hydroxymethyl)tetrahydropyranyldiols. A novel stereoselective process, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 3731–3733.

Plietker B., RuO₄-Catalyzed Ketohydroxylation of Olefins, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 7123-7125.

Plietker B., The RuO₄-Catalysed Ketohydroxylation. Part 1. Development, Scope and Limitation, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8287-8296.

Plietker B., New oxidative pathways for the synthesis of α -hydroxyketones – the α -Alkenes by Catalytic Ruthenium Tetraoxide, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2005**, 33, 2312-2313.

Poli E., Clacens J.-M., Barrault J, Pouilloux Y., Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst, *Cat. Today*, **2009**, 140, 19-22.

Preston J.S., Du Preez A.C., Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines, *Hydrometallurgy*, **2000**, 58, 239-250.

Price D., Griffith R., Nitric acid oxidation of fatty materials, Patent US 2365290, **1944**.

Publication ADEME, Les mystères de l'or vert, Septembre **2001**.

Raimbault J., Rapport CETIOM, Avec le colza gardez l'équilibre, Juin **2002**.

Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á., Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, *Bioresour. Technol.*, **2009**, 100, 261-268.

Ranganathan S. V., Narasimhan S. L., Muthukumar K., An overview of enzymatic production of biodiesel, *Bioresource Technol.*, **2008**, 99, 3975-3981.

Rapin C., *Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre*, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy, **1994**.

Rapport ADEME, Tensioactifs et Oléagineux - Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen, **2001**.

Rapport Bureau Européen de l'Environnement, EEB position on Biomass and Biofuels: the need for well defined sustainability criteria, December **2005**.

Rapport d'activité AGRICE 2000-2007, Des bioressources à l'industrie, **2007**.

Rebrovic L., Process for Making Carboxylic acids, Patent WO 9521809, **1995**.

Rectificatif au règlement CE N° 1907/2006, Enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, **2006**, *Journal Officiel*, L 396, 1-849.

Regen S.L., Whitesides G.M., The Catalytic Oxidation of Vicinal Diols to α -Dicétones, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 1832-1833.

Règlement CE N° 2037/2000, Substances qui appauvrissent la couche d'ozone, **2000**, *Journal Officiel*, L 244, 1-24.

Riegel E.R., Kent J.A., *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, 10th Edition Springer, **2003**.

Ringbom A., *Complexation in analytical chemistry*, Edition Wiley, **1963**.

Rodriguez J.F., De Lucas A., Gracia I., Mazarro R., *Synthesis of polymeric biocompatible materials for control drug delivery by means of supercritical technology*, Medical Polymers 2006, Conference Proceedings – 5th International Conferences focusing on Polymers used in the Medical Industry, Edition iSmithers Rapra Publishing, **2006**, paper 22.

Rüsch gen. Klaas M., Bavaj P., Warwel S., Transition-metal Catalyzed Oxidative Cleavage of Unsaturated Fatty Acids, *Fat Sci. Technol.*, **1995**, 97, 359–367.

Rutland M., Pugh R.J., Calcium soaps in flotation deinking; fundamental studies using surface force and coagulation techniques, *Colloid. Surface. A*, **1997**, 125, 33-46.

Saka S., Kusdiana D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, **2001**, 80 225-231.

Santacesaria E., Sorrentino A., Rainone F., Di Serio M., Speranza F., Oxidative Cleavage of the Double Bond of Monoenic Fatty Chains in Two Steps: A New Promising Route to Azelaic Acid and Other Industrial Products, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 2766-2771.

Santacesaria E., Ambrosio M., Sorrentino A., Tesser R., Di Serio M., Double bond oxidative cleavage of monoenic fatty chains, *Catal. Today*, **2003**, 79-80, 59-65.

Santiago J.Y., Gillitt N.D., Bunton C.A., The reaction of thioanisole with tetraperoxomolybdate ion in comicelles of Aliquat-336 and cetyl trimethylammonium mesylate, *Colloid. Surface. A*, **2006**, 281,1-7.

Sato K., Aoki M., Ogawa M., Hashimoto T., Noyori R., A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30% Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 8310-8311.

Sato K., Aoki M., Noyori R., A Green route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxyde, *Science*, **1996**, 281, 1646-1647.

Scheffé H., The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures, *J. Roy. Stat. Soc. B (Methodological)*, **1963**, 25, 235-263.

Schober B.D., Ozonolysis and Reduction in Fine Chemical Industry, *Chim. Oggi.*, **1995**, 21-26.

Schröder M., Osmium Tetraoxide Cis Hydroxylation of Unsaturated Substrates, *Chem. Rev.*, **1980**, 80, 187-213.

Sellami J., Ataallah I., Muhr H., Plasari E., Experimental study on mixing and precipitation in a fluidized bed reactor, *Powder Technol.*, **2005**, 157, 163-167.

Sharma B.K., Liu Z., Adhvaryu A., Ebran S.Z., One-pot synthesis of chemically modified végétale oil, *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 56, 3049-3056.

Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N., Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*, **2008**, 87, 2355-2373.

Sharpless K.B., Lauer R.F., Repič O., Teranishi A.Y., Williams D.R., Permanganate in Acetic Anhydride. α -Diketones Directly from Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3303-3304.

Sharpless K.B., Jensen H.P., An Improved Procedure for the Direct Oxidation of Olefins to α -Diketones by Potassium Permanganate in Acetic Anhydride, *J. Org. Chem.*, **1974**, 39, 2314.

Sharpless K.B., Carlsen H.J., Katsuki T., Martin V.S., A Greatly Improved Procedure for Ruthenium Tetraoxide Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 3936-3938.

Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T., Yonemoto T., Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98, 416-421.

Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y., Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction oil processing, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2002**, 17, 133-142.

Shiner V.J., Wasmuth C.R., Kinetics and Mechanism of the Periodate Oxidation of α -Diketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 81, 37-42.

Shing T.K.M., Tai V.W.F., Tam V., Practical and Rapid Vicinal Hydroxylation of hydroxylation and ketohydroxylation, *Tetrahedron : Assymetry*, **1984**, 16, 3453-3459.

Shing T.K.M., Tam E.K.W., Solvent Effect on Ruthenium Catalyzed Dihydroxylation, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2179-2180.

Shono, T., Matsumura, Y., Hamaguchi, H., Easy synthesis of 2-hydroxy-3-methylcyclopent-2-enone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 712-713.

Siska, J., Extraction of heavy metals and ammonium from waters by unsaturated fatty acids and their soaps, *Hydrometallurgy*, **2005**, 76, 155-172.

Sonntag N.O.V., Fat splitting, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1979**, 56, 729A-732A.

Stavarache C., Vinatoru M., Maeda Y., Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol, *Ultrason. Sonochem.*, **2007**, 14, 380-386.

Stern. R., Hillion. G., Rouxel. J.J., Leporq. S., Manufacture of ester(s) of linear mono:carboxylic acids, Brevet FR 2752242, **1996**.

Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2004**, 257, 213-223.

Suslick K.S., Didenko Y., Fang M.M., Hyeon T., Kolbeck K.J., McNamara W.B., Mdeleleni M.M., Wong M., Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **1999**, 357, 335-353.

Suslick, K.S., Sonochemistry and Sonoluminescence, In Meyers R.A. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd Edition Academic Press, **2001**, 17, 363-376.

Suzuki M., Hashimoto K., Satoh T., Method of purifying oleic acid, Patent US 4601856, **1986**.

Swern D., Ricciuti C., Coleman J.E., Improved Preparation of 9(10),10(9)-Ketohydroxystearic acids by Oxidation of Oleic Acid with Potassium Permanganate in Neutral Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5342-5345.

Symietz D., Schneider D., Rohrer P., *Polyurethane reactive composition*, Patent EP 1433802, **2004**.

Tanase S., Bouwman E., Reedijk J., Role of additives in cobalt-mediated oxidative crosslinking of alkyd resins, *Appl. Cat. A-Gen.*, **2004**, 259, 101-107.

Thiers R., Graydon W., Beamish F.E., Analytical Methods for Ruthenium, *Anal. Chem.*, **1948**, 20, 831-837.

Turnwald S.E., Laurier M.A., Wright L.J., Mucalo M.R., Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjunction with transition metal catalysis, *J. Mat. Sc. Lett.*, **1998**, 17, 1305-1307.

US Geological Survey, *Mineral commodity Summaries*, **2009**.

Vannozzi G.P., The perspectives of uses of high oleic sunflower for oleochemistry and energy, *HELIA*, **2006**, 29, 1-24.

Veelaert S., De Wit D., Tournois H., Method for the oxidation of carbohydrates, Patent US 5747658, **1998**.

Vermeersch G., Le développement du Diester[®] en France, *OCL-Ol. Corps Gras Li.*, **2006**, 13, 130-132.

Von Wedel R., **2000**, Cytosol cleaning oil shorelines with a vegetable oil biosolvent, *Spill Sci. Technol. B*, 6, 557-559.

Wagner H., Luther R., Mang T., Lubricant base fluids based on renewable raw materials Their catalytic manufacture and modification, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2001**, 221, 429-442.

Wang Y., Eli W., Liu Y., Long L., Synthesis of Environmentally Friendly Calcium Oleate Detergent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 8541-8565.

Warwel S., Sojka M., Rüschen. Klass M., Synthesis of Dicarboxylic Acids by Transition-Metal Catalyzed Oxidative Cleavage of Terminal-Unsaturated Fatty Acids, *Top. Curr. Chem.*, **1993**, 164, 79-98.

Warwel S., Rüschen. Klaas M., Production of carboxylic acids, Patent US 5321158, **1994**.

Warwel S., Rüschen. Klass M., Oxidative cleavage of unsaturated fatty acids without ozone, *Lipid Technol.*, **1997**, 45, 10-14.

Warwel S., Brüse F., Demes C., Kunz M., Rüschen. Klaas M., Polymers and surfactants on the basis of renewable resources, *Chemosphere*, **2001**, 43, 39-48.

Warwel S., Tillack J., Demes C., Kunz M., Polyesters of ω -Unsaturated Fatty Acid Derivatives, *Macromol. Chem. Physic.*, **2001**, 202, 1114-1121.

Weber W.P., Shepherd J.P., An improved procedure for the KMnO_4 oxidation of olefins to *cis*-1,2-glycols by use of phase transfer catalysis, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 13, 4907-4908.

Wilk M.A., Yodice R., Boone E.T., Method of producing *cis*-9-octadecenoic acid compositions, Patent WO 8903419, **1989**.

Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A., Berard M.T., *PVC Handbook*, Hanser Verlag Edition, **2005**.

Wolfe S., Ingold C.F., Lemieux R.U., Oxidation of Olefins by Potassium Permanganate – Mechanism of α -Kétol Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 938-939.

Wolfson A., Dlugy C., Shotland Y., Glycerol as a green solvent for high product yields and selectivities, *Environ. Chem. Lett.*, **2007**, 5, 67-71.

Wright, M. W., Welker M.E., Transition Metal Mediated *Exo* Selective Diels–Alder Reactions: Preparation of 2-Cobalt-Substituted 1,3-Dienes Containing C_2 Symmetric 2,3-Dibenzobicyclo[2.2.2]octanedione Dioxime Equatorial Ligands and Their Use in Thermal and Lewis Acid Catalyzed 4 + 2 Cycloadditions, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 133-141.

Xie W., Peng H., Chen L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2006**, 300, 67-74.

Yang D., Zhang C., Ruthenium-Catalyzed Oxidative Cleavage of Olefins to Aldehydes, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 4814-4818.

Zaidman B., Kisilev A., Sasson Y., Garti N., Double Bond Oxidation of Unsaturated Fatty Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1988**, 65, 611-615.

Zhang W., Jacobsen E.N., Asymmetric olefin epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by easily prepared chiral manganese(III) salen complexes, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2296-2298.

Zimmermann F., Synthèse d'acide azélaïque à partir d'huile végétale pour la précipitation sélective de cations métalliques, Thèse de l'Université Paul Verlaine - Metz, **2005**.

Zimmermann F., Meux E., Mieloszynski J.-L., Lecuire J.-M., Oget N., Ruthenium catalysed oxidation without CCl₄ of oleic acid, other monoenic fatty acids and alkenes, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 3201-3203.

Zimmermann F., Synthèse d'acide azélaïque à partir d'huile végétale pour la précipitation sélective de cations métalliques, Thèse de l'Université Paul Verlaine - Metz, **2005**.

Zimmermann F., Meux E., Oget N., Lecuire J.M., Mieloszynski J.L., Solubility of Ca, Cu, Ni, Pb, and Zn Azelates in Pure Water at 20°C, *J. Chem. Eng. Data*, **2005**, 2005, 50, 1833-1836.

Zincke T., Franchimont A., Ueber Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleumöls, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1872**, 164, 333-344.

INDEX DES SCHEMAS ET EQUATION

Schéma 1 : Transestérification des triglycérides avec un alcool	21
Schéma 2 : Résine oléoglycérophthalique.....	25
Schéma 3 : Hydrolyse des triglycérides	27
Schéma 4 : Les différentes voies d'oxydation de l'acide oléique.....	32
Schéma 5 : Ozonolyse de l'acide oléique.....	34
Schéma 6 : Métathèse de l'acide oléique en présence d'éthylène.....	35
Schéma 7 : Oxydation d'oléfines en cis-diol (1) ou en acides carboxyliques (2)	37
Schéma 8 : Dihydroxylation de l'acide oléique par H_2O_2 / H_2WO_4	41
Schéma 9 : Dihydroxylation d'une oléfine par OsO_4 / $NaOCl$	42
Schéma 10 : Clivage oxydant de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique	42
Schéma 11 : Réactions principale et secondaires du clivage d'oléfines par le système $Ru(acac)_3$ / CH_3CO_3H	44
Schéma 12 : Clivage oxydant d'une oléfine par RuO_4	48
Schéma 13 : Oxydation d'une diphenyle oléfine en acide bicyclique par RuO_4	48
Schéma 14 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation d'une oléfine par le système $RuCl_3$ / Oxone [®] / $NaHCO_3$	50
Schéma 15 : Mécanisme général du clivage oxydant d'une oléfine par RuO_4	54
Schéma 16 : Clivage oxydant d'oléfines par $RuCl_3$ / $NaIO_4$	55
Schéma 17 : Mécanisme du clivage oxydant de l'éthylène par RuO_4	56
Schéma 18 : Différents types d'émulsifiants non-ioniques et cationiques testés.....	68
Schéma 19 : Produits d'oxydation de l'acide oléique par $RuCl_3$ / $NaIO_4$	73
Schéma 20 : Formation d'imide par réaction avec l'acide azélaïque	98
Schéma 21 : Oxydation d'oléfines par $KMnO_4$ en cétole (2) et dicétone (3)	100
Schéma 22 : Clivage oxydant de l'acide oléique par RuO_4 sous ultrasons.....	101
Schéma 23 : Quantité de periodate nécessaire pour oxyder une oléfine en dicétone	103

Schéma 24 : Quantité de periodate nécessaire au clivage d'une oléfine en aldéhydes	104
Schéma 25 : Oxydation du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle	105
Schéma 26 : Quantité de periodate nécessaire au clivage d'un diol en dicétone	106
Schéma 27 : Proposition d'un mécanisme d'oxydation d'une oléfine en dicétone.....	107
Schéma 28 : Epoxydation de l'oléate de méthyle	150
Schéma 29 : Dihydroxylation de l'oléate de méthyle	151
Schéma 30 : Oxydation du 9,10-époxytéarate de méthyle.....	162
Equation 1 : Détermination de la quantité de periodate nécessaire pour l'oxydation.....	85

INDEX DES FIGURES

Figure 1 : Consommation d'huiles végétales par l'industrie chimique européenne en 1998 (hors biodiesel) [Ballerini, 2006]	19
Figure 2 : Composition en acides gras de différentes huiles végétales (Source Proléa).....	29
Figure 3 : Composition de l'huile de colza en acides gras (Source Proléa)	30
Figure 4 : Recyclage du catalyseur au ruthénium pour le clivage de l'acide 10-undécénoïque en présence d'acide peracétique [Rüsch gen. Klaas et coll., 1995]	45
Figure 5 : Oxydation d'un alcool en cétone par RuCl_3 / NaBrO_3 [Giddings et coll., 1988].....	49
Figure 6 : Oxydation d'oléfines sous ultrasons (a) ou adsorbées sur diatomite (b) couplée à une cellule de régénération électrochimique des periodates [Bäumer et coll., 2003].....	53
Figure 7 : Oxydation de l'acide oléique sous ultrasons après conversion totale	60
Figure 8 : Analyse ThermoGravimétrique de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	61
Figure 9 : Propagation d'une onde acoustique dans un milieu liquide	62
Figure 10 : Optimisation de l'amplitude ultrasonore pour l'oxydation de l'acide oléique par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}/\text{AcOEt}$ (3/2/2)	64
Figure 11 : Coupure oxydante de l'acide oléique dans l'eau par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – x % Aliquat [®] 336 dans l'eau en 8h sous agitation magnétique	67
Figure 12 : Clivage oxydant de l'acide oléique par le système 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % d'émulsifiants dans l'eau en 8 h sous US	69
Figure 13 : Coupure oxydante de l'acide oléique par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – x % Aliquat [®] 336 dans l'eau en 8 h sous ultrasons ou agitation magnétique...	69
Figure 14: Domaine d'étude total (a) et retreint (b) du plan de mélange	71
Figure 15 : Temps de réaction du plan de mélange en fonction du mélange de solvants	74
Figure 16 : Rendements expérimentaux des produits d'oxydation de l'acide oléique.....	78

Figure 17 : Courbes d'isoréponses des rendements calculés avec le modèle	79
Figure 18 : Courbes d'isoréponses des rendements calculés uniquement avec les coefficients influents.....	79
Figure 19 : Influence du rapport RuCl_3 / Oléfine sur le temps de réaction (a) et les rendements en produits d'oxydation (b) lors de l'oxydation par RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2 % Aliquat [®] 336 sous US.....	89
Figure 20 : Influence du rapport RuCl_3 / Acide oléique sur le temps de réaction et les rendements en acides azélaïque et pélargonique lors de l'oxydation par RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) - 2 % Aliquat [®] 336 sous US.....	92
Figure 21 : Courbes d'isoréponse des acides azélaïque et pélargonique	96
Figure 22 : Diamètre des agrégats en fonction du temps	97
Figure 23 : Courbes d'isoréponse de l'acide 9,10-dioxostéarique	102
Figure 24 : Solubilité conditionnelle de différents hydroxydes métalliques.....	113
Figure 25 : Traitement d'un effluent au lait de chaux	114
Figure 26 : Solubilité conditionnelle de différents carbonates métalliques.	115
Figure 27 : Solubilité conditionnelle de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 et ZnS	116
Figure 28 : Autres réactifs à base de soufre utilisés pour la précipitation	117
Figure 29 : Formation d'agrégats micellaires de différents types.....	119
Figure 30 : Influence de la taille du carboxylate métallique sur le pK_{sp}	126
Figure 31 : Influence de la taille du carboxylate de cuivre sur le pK_{sp}	127
Figure 32 : Diagramme de solubilité conditionnelle des pélargonates métalliques	128
Figure 33 : Courbe de dosage du pélargonate de sodium par l'acide sulfurique.....	131
Figure 34 : Précipité de $\text{Cu}(\text{C}_9)_2$ obtenu à partir d'un mélange Cu^{2+} / Zn^{2+}	133
Figure 35 : Précipité de $\text{Cd}(\text{C}_9)_2$ obtenu à partir d'un mélange Cd^{2+} / Ni^{2+}	134
Figure 36 : Diagramme de la précipitation sélective du cuivre par le pélargonate	134
Figure 37 : Réacteur de précipitation à lit fluidisé [Sellami et coll., 2005]	137
Figure 38 : Traitement d'un effluent liquide industriel contenant des cations métalliques par le pélargonate de sodium.....	138

Figure 39 : Diagramme schématique d'un instrument de diffusion dynamique de la lumière	161
Figure 40 : Suivi par RMN ^1H de l'oxydation de l'acide 9,10-époxyatéarique par le système RuCl_3 / NaIO_4 dans $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ – 2 % Aliquat [®] 336 sous US	163
Figure 41 : Suivi de l'oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle par le système RuCl_3 / NaIO_4 dans $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ – 2 % Aliquat [®] 336 - US	165

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les biotensioactifs et leurs applications industrielles	26
Tableau 2 : Synthèse du 9-décénoate de méthyle par métathèse des esters méthyliques d'acides gras avec l'éthylène [Warwel et coll., 1993].....	36
Tableau 3 : Oxydation de l'acide oléique par KMnO_4 - Brij [®] 35 [Garti et coll., 1982]	38
Tableau 4 : Oxydation de l'acide 10-undécénoïque par $\text{Ru}(\text{acac})_3$ / $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ avec recyclage du catalyseur [Rüsch gen. Klaas et coll., 1995].....	44
Tableau 5 : Clivage oxydant de l'acide oléique (ou oléate de méthyle) par différents systèmes Catalyseur / Co-oxydant	47
Tableau 6 : Clivage de dérivés de l'acide oléique par des catalyseurs au ruthénium associés à différents co-oxydants [Warwel et coll., 1997]	51
Tableau 7 : Oxydation d'oléfines par RuCl_3 / IO_4^- par différents systèmes avec ou sans régénération des periodates [Bäumer et coll., 2003]	52
Tableau 8 : Oxydation du 1-décène par RuCl_3 / IO_4^- avec recyclage des periodates [Bäumer et coll., 2003].....	53
Tableau 9 : Oxydation de l'acide oléique par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 [Zimmermann, 2005]	54
Tableau 10 : Clivage oxydant de l'acide oléique par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 dans différents mélanges de solvants en présence d'ultrasons ou sous agitation magnétique	65
Tableau 11 : Oxydation d'oléfines dans l'eau par 2,2 % RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 – 2 % Aliquat [®] 336 sous US	70
Tableau 12 : Composantes réelles et pseudocomposantes du plan de mélange.....	72
Tableau 13 : Rendements en acides azélaïque, pélargonique et 9,10-dioxostéarique obtenus expérimentalement suite au plan de mélange sous US	73
Tableau 14 : Matrice [X] déterminée à partir des pseudocomposantes	75

Tableau 15 : Matrices [Y] déterminées à partir des rendements expérimentaux en acides azélaïque (Y_{az}), pélargonique (Y_{pel}) et 9,10-dioxostéarique (Y_{dic}).....	75
Tableau 16 : Coefficients du modèle, écart-types des coefficients et probabilités	76
Tableau 17 : Coefficient de corrélation, écart type et écart absolu moyen	76
Tableau 18 : Rendements expérimentaux et calculés à partir des modèles	77
Tableau 19 : Mélange de solvants optimal pour l'acide azélaïque	80
Tableau 20 : Mélanges de solvants optimaux pour l'acide pélargonique	81
Tableau 21 : Mélange de solvants pour la minimisation et la maximisation de l'acide 9,10-dioxostéarique	81
Tableau 22 : Oxydation de l'acide oléique par 2,2 % $RuCl_3$ / 4,1 eq. $NaIO_4$ - $H_2O/MeCN$ (1/1) en présence ou non d'Aliquat [®] 336 sous ultrasons ou agitation magnétique	82
Tableau 23 : Clivage oxydant d'acides gras par le système optimisé 2,2 % $RuCl_3$ / 4,1 eq. $NaIO_4$ - $H_2O/MeCN$ (1/1) - 2% Aliquat [®] 336 sous US.....	83
Tableau 24 : Oxydation d'alcènes, de cycloalcènes... par le système 2,2 % $RuCl_3$ / 4,1 eq. $NaIO_4$ - $H_2O/MeCN$ (1/1) - 2% Aliquat [®] 336 sous US.....	84
Tableau 25 : Oxydation d'aldéhyde, d'alcool et de sulfure par 2,2 % $RuCl_3$ / x eq. $NaIO_4$ - $H_2O/MeCN$ (1/1) - 2 % Aliquat [®] 336 sous US	85
Tableau 26 : Comparaison de différents systèmes oxydants pour le clivage d'acides gras et d'alcènes.....	86
Tableau 27 : Oxydation d'oléfines par 2,2 % $RuCl_3$ / 4,1 eq. $NaIO_4$ – $H_2O/MeCN$ (1/1) - avec ou sans Aliquat [®] 336 sous US	87
Tableau 28 : Influence du rapport $RuCl_3$ / 1-décène lors de l'oxydation par $RuCl_3$ / 4,1 eq. $NaIO_4$ - $H_2O/MeCN$ (1/1) - 2 % Aliquat [®] 336 sous US.....	89
Tableau 29 : Oxydation du 1-décène et de l'acide 10-undécénoïque par 4,1 eq. $NaIO_4$ – 2 % Aliquat [®] 336 – $H_2O/MeCN$ (1/1) – Ultrasons	90
Tableau 30 : Oxydation du 1-octène par $Ru(acac)_3$ / CH_3CO_3H [Warwel et coll., 1993]	90
Tableau 31 : Influence du rapport $RuCl_3$ / Acide oléique lors de l'oxydation par $RuCl_3$ / 4,1 eq. $NaIO_4$ - $H_2O/MeCN$ (1/1) - 2 % Aliquat [®] 336 sous US.....	91

Tableau 32 : Oxydation d'oléfines par d'autres systèmes catalytiques.....	92
Tableau 33 : Clivage oxydant de l'acide oléique par RuCl_3 / 4,1 eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1/1) en présence ou non d'Aliquat [®] 336 sous agitation magnétique ou ultrasons.....	93
Tableau 34 : Oxydation de l'acide oléique par FeSO_4 / 4,1 eq. NaIO_4 – $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) sous agitation magnétique ou ultrasons.....	95
Tableau 35 : Evolution par DLS de la taille des agrégats dans le temps	97
Tableau 36 : Formation de l'acide 9,10-dioxostéarique à l'aide du système 2,2 % RuCl_3 / x eq. NaIO_4 dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ en absence d'Aliquat [®] 336 sous US.....	103
Tableau 37 : Oxydation de l'acide oléique par 2,2 % RuCl_3 / x eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (1/1) en absence d'Aliquat [®] 336 sous irradiation ultrasonore.....	104
Tableau 38 : Oxydation du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle par 2,2 % RuCl_3 / x eq. NaIO_4 - $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$ (4/3) en absence d'Aliquat [®] 336 sous irradiation ultrasonore	105
Tableau 39 : Normes de rejets pour les installations de traitement de surface	111
Tableau 40 : Composition d'une boue d'hydroxyde métallique provenant de l'épuration des eaux résiduaires des ateliers de traitement de surface.....	114
Tableau 41 : Réactifs organiques et minéraux de précipitation de cations métalliques.....	118
Tableau 42 : Utilisation des carboxylates dans l'industrie	120
Tableau 43 : Comparaison pK_{sp} azélates, décanoates et pélargonates métalliques.....	121
Tableau 44 : Constantes de stabilité des différents cations métalliques	125
Tableau 45 : Détermination du produit de solubilité des pélargonates métalliques.....	125
Tableau 46 : Faisabilité théorique de la précipitation sélective de cations divalents dans un mélange par le pélargonate de sodium.....	129
Tableau 47 : Précipitation sélective de cations métalliques divalents par le pélargonate.....	132
Tableau 48 : Comparaison pélargonate / décanoate de sodium pour la précipitation du cadmium dans le mélange Cd^{2+} / Ni^{2+}	133
Tableau 49 : Clivage oxydant de l'acide oléique par RuO_4	141

Tableau 50 : Réactifs utilisés lors des expériences	145
Tableau 51 : Emulsifiants utilisés lors de l'oxydation de l'acide oléique dans l'eau	146
Tableau 52 : Cations métalliques divalents utilisés	146
Tableau 53 : Longueur d'onde des lampes utilisées pour le dosage des cations métalliques.	148
Tableau 54 : Solubilité des acides azélaïque et pélargonique dans l'eau	149
Tableau 55 : Liste des différents acides gras saturés et insaturés présents dans la nature	159
Tableau 56 : Oxydation du 9,10-époxyatéarate de méthyle par 2,2 % RuCl ₃ / 4,1 eq. NaIO ₄ – H ₂ O/MeCN (1/1) – Ultrasons.....	163
Tableau 57 : Oxydation de l'acide 9,10-époxyatéarique par 2,2 % RuCl ₃ / 4,1 eq. NaIO ₄ – 2 % Aliquat [®] 336– H ₂ O/AcOEt (4/3) – US	164

RESUME

Les substances renouvelables constituent une source importante de matières premières notamment pour l'industrie chimique dans le cadre d'un développement durable. A ce titre, nous nous sommes intéressés à la coupure oxydante de l'acide oléique (constituant principal des huiles de colza et de tournesol) par le catalyseur RuO_4 en s'affranchissant de solvants chlorés. Cette réaction d'oxydation conduit aux acides azélaïque et pélargonique qui trouvent des applications industrielles comme polymères, lubrifiants... Les propriétés biologiques de l'acide azélaïque en font aussi un principe actif à plus forte valeur ajoutée en dermatologie et cosmétique. Nous avons donc cherché une autre voie de valorisation pour l'acide pélargonique : précipiter sélectivement des cations métalliques contenus dans des effluents liquides industriels.

Le clivage oxydant de l'acide oléique est réalisé par le système catalytique 2,2% RuCl_3 / 4,1eq. NaIO_4 associé à un émulsifiant (2% Aliquat[®] 336) et à une irradiation ultrasonore. Un plan d'expérience a permis de déterminer le mélange de solvant optimal $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) conduisant en 30 minutes au clivage de l'acide oléique ainsi qu'à des rendements en acide azélaïque de 81% et en acide pélargonique de 97%. Ce système a été étendu avec succès à d'autres oléfines et l'étude du ratio ruthénium/oléfine de 1/50 à 1/2000 a été effectuée. De plus, nous avons montré que l'oxydation de l'acide oléique par RuO_4 peut être menée dans l'eau uniquement et qu'en présence d'acétate d'éthyle, un troisième produit d'oxydation partielle est obtenu : l'acide 9,10-dioxostéarique.

Le pélargonate de sodium a été étudié comme réactif de précipitation sélective de cations métalliques divalents (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Des mesures de solubilité ont montré que de nombreuses séparations sont théoriquement possibles. Certaines ont pu être validées par l'expérience et conduisent à des précipités $\text{M}(\text{C}_9)_2$ dont la pureté est supérieure à 99,9%, ce qui devrait permettre leurs valorisations futures.

ABSTRACT

Renewable raw materials are increasingly important mainly for industrial chemistry in order to allow a sustainable development. Consequently, we decided to study the oxidative cleavage of oleic acid (the main fatty acid of rapeseed and sunflower oils) with RuO_4 catalyst without chloride solvents. This oxidation reaction leads to azelaic and pelargonic acids which have industrial applications in polymers, lubricants... Biological properties of azelaic acid made it a higher value-added active principle in dermatology and cosmetics. We decided to search another valorization way for pelargonic acid: selective precipitation of metallic cations included in wastewater.

The oleic acid oxidative cleavage is performed by a catalytic system 2.2% RuCl_3 / 4.1eq. NaIO_4 associated with an emulsifier (2% Aliquat[®] 336) and an ultrasonic irradiation. A design of experiments allowed the determination of the optimal solvent mixture $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ (1/1) which led in 30 minutes to the oleic acid cleavage and yields of azelaic and pelargonic acids of 81% and 97%. This system was extended successfully to other olefins and the study of ruthenium/olefin ratio was performed from 1/50 to 1/2000. Moreover, we showed that oleic acid oxidation with RuO_4 can be carried out only in water and with ethyl acetate, a third product of the partial oxidation is obtained: 9,10-dioxostearic acid.

Sodium pelargonate was studied as a selective precipitant for divalent metallic cations (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Solubility measurements showed that many separations are possible theoretically. Some of them have been demonstrated experimentally and led to $\text{M}(\text{C}_9)_2$ precipitates with a higher purity (> 99.9%). So these cakes can be used for further application.