

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—«000»—

وزارة التربية
MINISTERE DE L'EDUCATION

—»0«—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

—»0«—

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

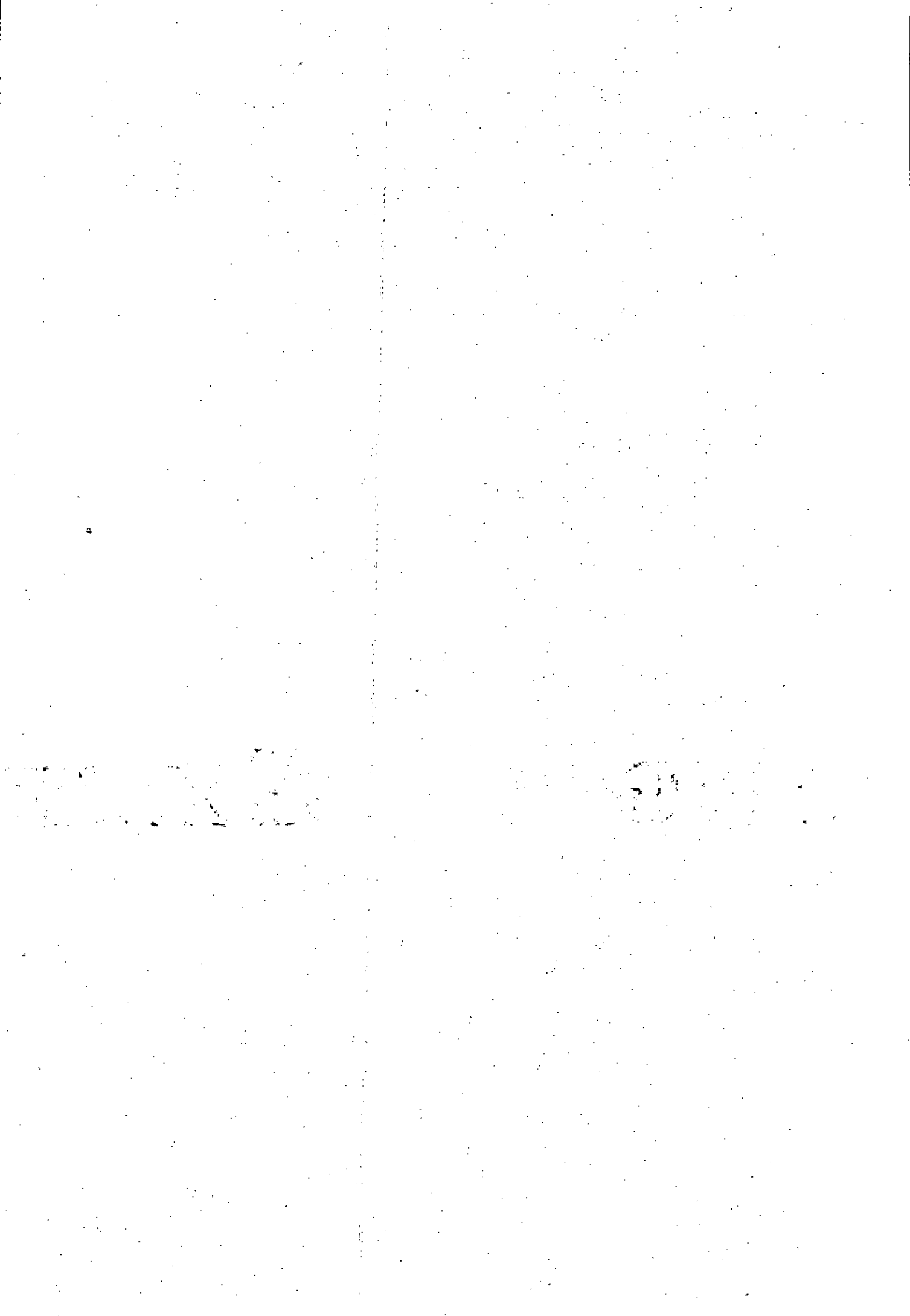
Présenté par : **Mr Farid AIOUACHE**
Ingénieur E.N.P.

Pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie Chimique

**VALORISATION CHIMIQUE DE L'HUILE
ESSENTIELLE DE PIN D'ALEP
ALGERIEN EN TERPINEOL**

SOUTENUE LE JANVIER DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

Monsieur B.Y. MEKLATI	Professeur U.S.T.H.B. — —	Président
Monsieur A.Y. BADJAH-HADJ-AHMED	Maître de conférence U.S.T.H.B.	Examinateur
Madame S. CHERCHARI	Maître assistante E.N.P.	Examinatrice
Madame R. DERRICHE	Chargé de cours E.N.P.	Examinatrice
Monsieur R. BELABBES	Professeur	Rapporteur
Madame LIGUERTSIRA	S A I D A L	Invitée
Monsieur BOUATTOU	E D I C	Invité





DEDICACES

A ma mère et a mon père
A la mémoire de ma grand mère Aldjia
A mes frères et soeurs
A toute ma famille
A mes amis(ES)

En signe de reconnaissance
et de profonde affection.

AVANT PROPOS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Le texte de ce mémoire porte sur des travaux effectués au Laboratoire de valorisation des espèces végétales régionales hébergé par l'Ecole National Polytechnique.

Je dois exprimer tout d'abord ma plus vive reconnaissance au professeur R.BELLABES, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son Laboratoire, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et accepter de diriger mes travaux. Je le remercie également pour son aide, ses suggestions et critiques. Son expérience et sa rigueur scientifique ont permis de me guider utilement dans ma démarche. L'intérêt qu'il m'a constamment accordé à l'aboutissement de ce travail, a été pour moi un motif supplémentaire d'assiduité.

Je remercie vivement Monsieur le professeur B.Y.MEKLATI (U.S.T.H.B) de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Aussi, je tiens à remercier les memebres de du Jury, qui ont bien voulu accepter de Juger ce travail. je cite :

- Madame S.CHERCHARI, Maître assistante à l'E.N.P et Madame R.DERRICHE, Chargée de cours à l'E.N.P qui ont bien voulu juger ce travail et dont je ne saurai les remercier suffisamment pour leur précieuse collaboration et leur conseils judicieux.

- Monsieur A.Y.BADJAH HADJ-AHMED Maître de conférence à l'U.S.T.H.B.

- Madame LIGUERTSIRA (SAIDAL) et Monsieur BOUATTOU (EDIC) d'avoir accepté notre invitation et évaluer ce modeste travail.

J'exprime tous mes remerciements à l'équipe de l'O.N.D.F de Kais (Khenchela), pour leur sollicitude lors de mon séjour à Bouhamama concernant l'opération d'échantillonnage.

Toute ma reconnaissance à Monsieur J.M.BESSIAIRE, Professeur à l'E.N.S de Montpellier pour l'assistance sans réserve qu'il m'a toujours accordée. Son enthousiasme dans le travail, sa curiosité scientifique et sa conception moderne des relations humaines resteront pour moi un exemple.

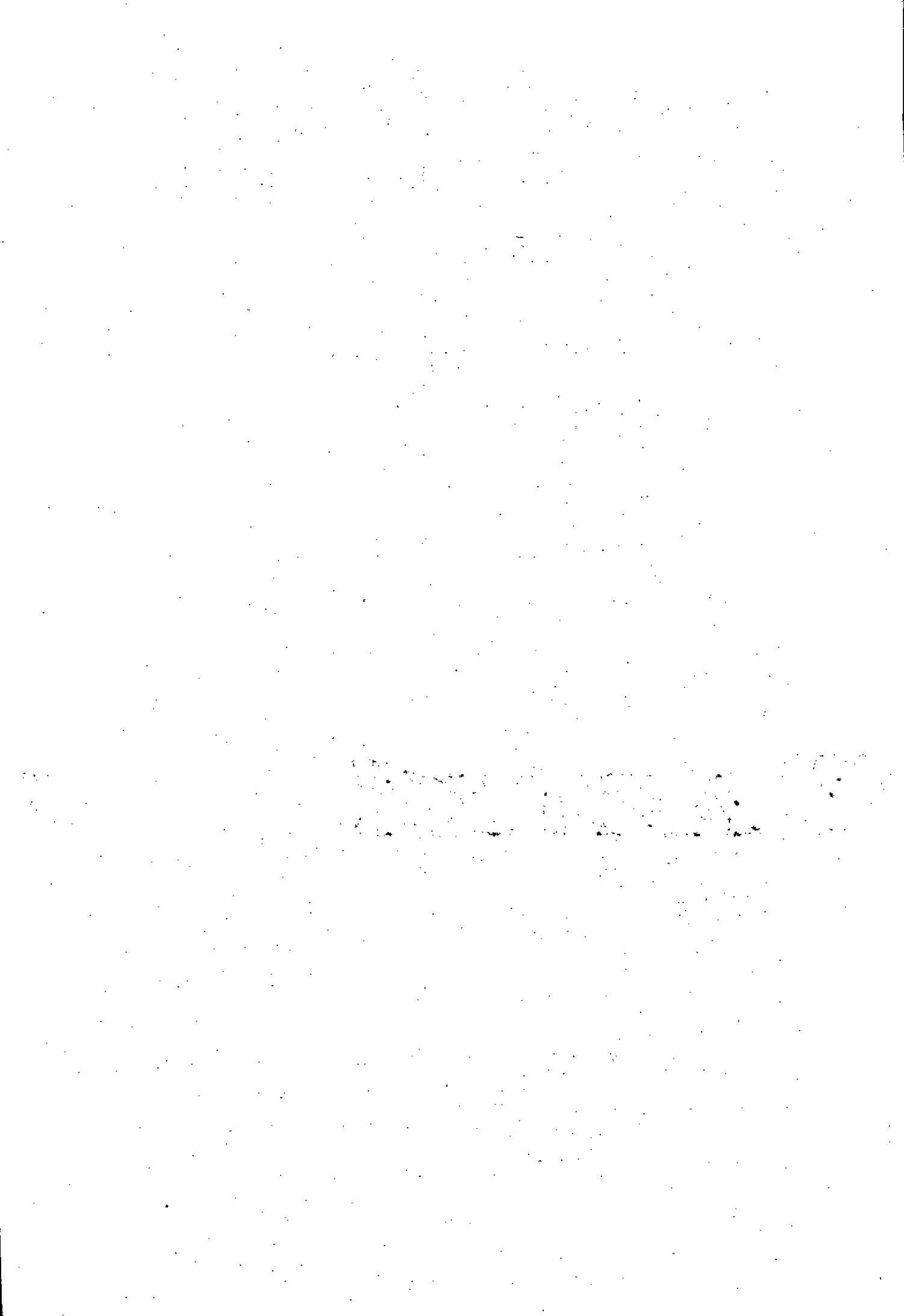
J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Madame M.AMANOWICZ, pour son aide précieuse et ses conseils.

Que mes professeurs du département de génie chimique trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leurs conseils et leurs

encouragements.

Mes remerciements vont également à toutes et à tous dont le travail et la compétence ont permis de donner à ce travail sa forme finale: Ainsi je remercie tous les collègues de la promotion pour leur aide morale et pratique, sans oublier les collègues du Laboratoire pour l'atmosphère amicale qu'ils ont su créer et entretenir au sein de notre équipe.

Enfin, je remercie toutes celles et tous ceux (je ne peux les citer tous) qui, par leurs conseils, leurs critiques, leur amitié, par leurs services qu'ils rendent quotidiennement, ont fait que ce travail existe.



SOMMAIRE

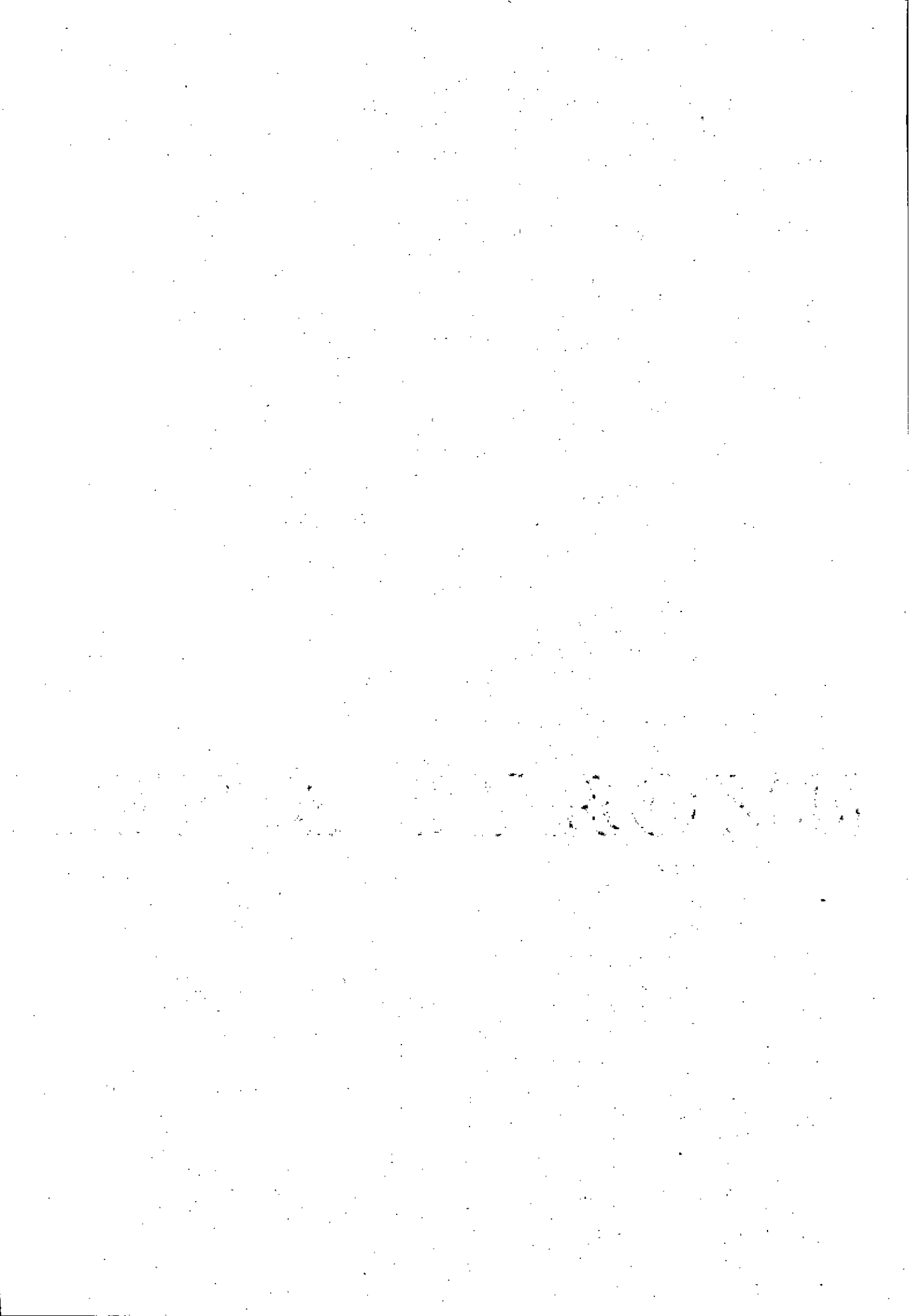
INTRODUCTION.....	1
PREMIERE PARTIE : Généralités	2
DEUXIEME PARTIE : Extraction et étude analytique de l'huile essentielle extraite du pin d'Alep algérien.....	10
TROISIEME PARTIE: Etude de la réaction d'hydratation de l' α pinène de l'essence de térébenthine du pin d'Alep algérien de la région des Aurès	54
CONCLUSION.....	109

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS UTILISES

C_A (mole/l)	: concentration d' α -pinène dans la solution.
C_{A0} (mole/l)	: concentration initiale d' α -pinène.
C_{As} (mole/l)	: concentration d' α -pinène à la surface du catalyseur.
CE (meq/g)	: capacité d'échange de la résine.
D (mm)	: diamètre du catalyseur.
d	: densité.
DA (cm ² /s)	: coefficient de diffusion de l' α -pinène.
F (mole/mn)	: débit molaire.
H (cm)	: hauteur du réacteur.
I_A	: indice d'acide.
I_S	: indice d'ester.
K_s (sec ⁻¹)	: constante de vitesse de la réaction.
K_e ($\frac{cm^3}{s.meq}$)	: constante de vitesse apparente par volume de catalyseur.
m_v (g)	: masse de la charge végétale.
N	: ordre d'expérience.
NA (mole/s.cm ³)	: flux de diffusion.
P_f (°C)	: Point de fusion.
Q (cm ³ /mn)	: débit volumique.
Q_d (l/h)	: débit volumique du distillat.
r_p (mm)	: rayon des grains.
R_d (%)	: rendement du distillat.
R_t (%)	: rendement en α -terpinéol.
S_p (m ² /g)	: surface spécifique.
t	: temps de réaction.
t_d (n)	: temps de distillation.
t_e (%)	: teneurs relatives.
t_r	: traces.
V (cm ³)	: volume du réacteur.
v (mole/l.s)	: vitesse de réaction.
x (%)	: aire relative.
η	: indice de réfraction.
η_e (%)	: coefficient d'efficacité.
ϕ	: module de Thiele.

λ $\left(\frac{\text{g d'essence}}{\text{cm}^3 \text{ de résine}} \right)$: coefficient d'absorption
 $\frac{\text{g d'essence}}{\text{cm}^3 \text{ de solution}}$

α : ordre de réaction
 α_p (%) : taux de conversion d' α -pinène.
 $[\alpha]_p^t$: pouvoir rotatoire spécifique.
 ϵ_p : polarité
 ϵ : porosité.



INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'être humain s'est toujours intéressé à la nature. Ce monde végétal constitue pour lui une source irremplaçable d'où il puise des produits, de plus en plus divers et en quantité toujours croissante, destinés à de multiples usages.

Depuis l'avènement de la chimie organique à la fin du XIX siècle, l'étude de ces produits naturels a été une source de connaissances précieuse qui a permis de lever en partie le voile sur leur nature et leurs propriétés. Aussi, les produits de synthèse, bien qu'ils soient au plus similaires à ceux élaborés par la nature, connaissent une expansion considérable vue la demande grandissante du marché de la parfumerie et des autres industries alimentaires, pharmaceutiques, etc. En revanche, l'utilisation des produits naturels s'est quelque peu stabilisée durant ces deux dernières décennies notamment celle des huiles essentielles et essences dites "nobles" à haute valeur ajoutée.

A l'instar des pays méditerranéens, l'Algérie possède une vocation certaine pour la production des huiles essentielles et de concrètes florales. Cette situation peut être attribuée à de nombreux facteurs, l'on citera entre autres, la richesse et la diversité de ses sols, la pluviométrie favorable, la possibilité de plusieurs irrigations, la clémence de sa température et la luminosité de son ciel. Si cette industrie créée en Algérie il y a déjà un siècle de cela, s'est développée rapidement et avec succès, elle est à l'heure actuelle en nette regression.

Aussi, dans le cadre de la valorisation des essences d'espèces végétales algériennes, nous nous sommes intéressés à l'extraction de l'huile essentielle du pin d'Alep des régions d'Alger et des Aurès (Khenchela), et à sa valorisation chimique en α -terpinéol. Cette essence, réputée riche en α -pinène et dont la qualité est directement liée aux facteurs botaniques climatiques et au mode d'extraction, nous a orienté à suivre la présente méthodologie.

Dans une première étape, l'on s'est intéressé à l'étude de l'extraction de l'huile essentielle des différentes parties de l'arbre: aiguilles, bois et gomme, par entraînement à la vapeur d'eau et par solvant volatil suivie d'un entraînement à la vapeur.

Dans une deuxième partie, nous avons abordé l'étude de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α -pinène produit majoritaire de l'essence de térébenthine, menée d'une part, en milieu homogène, en présence de catalyseurs acides minéraux et organiques et d'autre part, en milieu hétérogène sur résine échangeuse de cations.

PREMIERE PARTIE

PREMIERE PARTIE.....	2
I-Généralités.....	2
I-A-1-Présentation botanique du pin d'Alep.....	3
I-A2- Aire géographique actuelle du pin d'Alep.....	4
I-B-Des huiles essentielles.....	6
I C-Des procédés d'extraction.....	7
I-C-a-Théorie de l'entraînement a la vapeur d'eau.....	7
I-C-b-Extraction par solvantsvolatils.....	8

PREMIERE PARTIE

I- Généralités

I-A- Présentation du Pin d'Alep

Les conifères, parmi lesquels on range le pin d'Alep, sont des arbres, plus rarement arbustes, à feuilles généralement persistantes, de dimensions réduites et souvent en aiguilles, le fruit est un cône formé d'écailles à l'aisselle desquelles se forment les graines. Les conifères sécrètent des huiles essentielles ou des résines qui leur communiquent une odeur vive, d'où le nom de résineux, par lequel on les désigne généralement. Ils ne rejettent pas de souches et sont toujours en futaie [1]. Les pins sont susceptibles de se développer dans les sols les plus pauvres et les plus secs ; cependant quelques espèces ont des exigences précises vis-à-vis des facteurs climatiques [2]. Doués d'un pouvoir de dissémination et craignant la concurrence d'autres espèces, ce sont avant tout des occupants de places vides [1]. Leurs racines profondes et pivotantes leur assurent une bonne résistance aux vents et une alimentation par le biais des couches profondes du sol [3].

Les pins de la région circumméditerranée sont souvent des arbres de taille moyenne, ne dépassant pas 30m de hauteur, à tronc généralement sinueux et à écorce d'abord écailleuse d'un gris argenté ou rougeâtre, puis à rhytidome crevassé [4].

En Algérie, les essences forestières peuvent être réparties et classées par ordre décroissant d'importance de la façon suivante : pin d'Alep, chêne vert, chêne liège, maquis, chêne à feuilles caduque, thuya de Barbarie, genévrier de Phénicie, cèdre, pin maritime, sapin de numidie, thurifères des Aurès, cyprès du Tassili,...

Les reboisements actuels, et parmi eux "le barrage vert", sont constitués principalement de pin d'Alep (environ 90%), le reste par les eucalyptus, les cyprès etc [5].

Les conifères dominent la terre entière, ils ceinturent l'hémisphère nord, montent vers la grande sibérie et franchissent la zone équatoriale jusqu'aux îles de la Sonde. Ils vivent dans les plaines des pays froids et les montagnes des pays chauds. On compte

une centaine d'espèces de pin, parmi lesquels nous pouvons citer les plus importantes : ARISTATA, ARMANDII, AYACAHUTE, BRUTA, BUNGEANA, GANARIENSIS, CEMBRA, CEMBROIDES, CONTORIA, COULTERI, DENSIFLORA, EXCELSA, FLEXILIS, HALEPENSIS, HELDEICA, JEFFREYII, LAMBERTIANA, LARICIO, LEGODERMES, MESSOGELENSIS, MONTEZUMAE, MUGHUS, MURICATA, MURAYANA, NIGRA, PALUSTRIS, PAEVIFLORA, PATULA, PEUGE, PINASTER, PINEA PENDEROSA, PUMLA, PUMELIO, RADIATA, RIGIDA, SALZMANII, SCHWERINII, SIBERICA, STROBUS, SYLVESTRIS, TABULAEFORMIS [6]

I-A-1- Présentation botanique du pin d'Alep

Le pin d'Alep est une espèce appartenant au groupe des HALEPENSIS qui renferment cinq pins, tous méditerranéens.

Embranchement : GYMNOSPERMES

Ordre : CONIFERALES

Sous ordre : PINECEAS

Genre : PINUS

Espèce : PINUSHALEPENSIS MILL.

Nom vernaculaire : Sanaouber el-Halabi (Arabe)

Azoubei-Tayada (Berbère) [10]

Ses feuilles sont des aiguilles réparties deux par deux, très fines, simples et longues (6 à 10cm), d'un vert gris clair, groupées en pinceaux à l'extrémité des rameaux. Ses fleurs se répartissent en inflorescence femelles sur le même arbre monoïque juste au dessus d'un bourgeon terminal. Ses fruits sont de gros cônes ovoïdes (6-12cm), d'un brun rouge luisant, à pédoncules de 1 à 2cm souvent isolés et réfléchis à écussons aplatis : 6000graines/Kg se dispersent dès la troisième année et les cônes secs demeurent ensuite sur l'arbre plusieurs années. Son écorce d'abord lisse et d'un gris argenté s'épaissit puis se crevasse et devient rouge brun foncé et riche en tanins. Son enracinement est puissant et efficace, ses rameaux réalisent souvent la même poussée dans la même année [11]. Sa longévité est estimée à 150 ans avec une moyenne de 100 à 120 ans.

Il peut atteindre 30m de hauteur dans les conditions écologiques les plus favorables, tout en dépassant généralement les 20m ; en station moyenne, il atteint 15 à 18m [4]. La fructification s'observe dès l'âge de 10 à 12 ans, mais les graines ne sont aptes à germer et suffisamment abondantes qu'à partir de l'âge de 18 à 20 ans [3]. Il

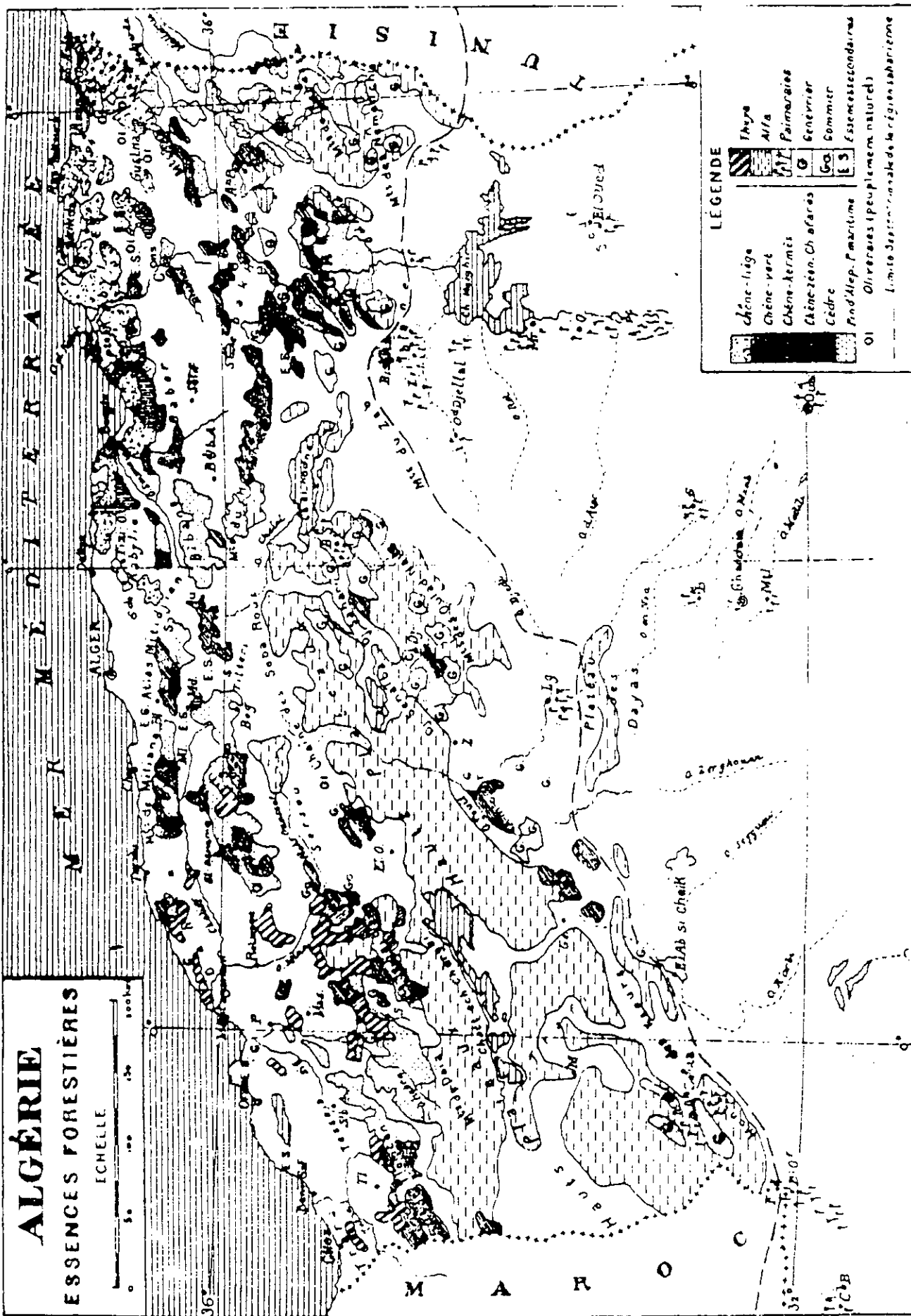


Figure 1 : Répartition géographique des principales espèces forestières d'Algérie [4]

I-B Des huiles essentielles

Pour l'International Standard Organisation (ISO) comme pour l'Association Française de Normalisation (AFNOR) et l'American Essential Oils Committee (AEOC), le terme d'huile essentielle désigne généralement les produits odorants extraits soit par entraînement à la vapeur d'eau des végétaux ou des parties des végétaux, soit par expression du péricarpe frais de certains citrus. Cette définition est couramment admise aussi bien par les milieux professionnels et auteurs, que par les pharmacopées. Pourtant l'industrie des substances aromatiques dispose d'autres procédés ; ainsi pour les parfumeurs, les produits d'extraction par solvants sont plus importants [12].

Les essences se distinguent des huiles grasses qui sont fixes et tachent le papier d'une manière permanente, en ce sens qu'elles se volatilisent sous l'action de la chaleur et que leurs taches sur le papier sont passagères [13].

Le plus souvent, les huiles essentielles existent toutes formées dans les plantes, elles sont alors localisées soit dans les glandes sécrétrices, soit dans les canaux intercellulaires. Cependant, certaines d'entre elles n'existent pas dans la plante elle même, elles ne prennent naissance que par dédoublement des combinaisons complexes élaborées par les végétaux.

Certaines essences existent dans toutes les parties de la plante. C'est ainsi que dans les conifères, comme le pin et le sapin, on trouve une essence aussi bien dans les aiguilles que dans le bois. Il arrive souvent, que les essences extraites accusent entre elles des différences notables dues à l'état de maturité, au procédé d'obtention et de conservation de la substance, à la provenance, aux conditions climatiques ou encore à la nature du sol. D'autres, au contraire, n'existent que dans une partie de la plante, le reste ne contenant aucun produit aromatique. C'est ainsi que l'essence de rose est localisée dans les fleurs, celle de citron dans le zeste du fruit, ... [14].

Parmi les constituants d'une huile essentielle, il existe souvent un dont l'odeur est caractéristique de cette essence, en revanche, on peut trouver des essences dont l'odeur est le produit de tous les composés de cette essence.

Le désir d'isoler celle-ci, sous forme la plus concentrée semble bien avoir été le but qui a déterminé les premières recherches scientifiques relatives aux essences [15]. Il convient de mentionner que la conservation des essences exige un isolement à l'abri de l'air, de la lumière et de la chaleur, afin d'éviter la production de tout artéfact, par le biais de réactions d'oxydation et de polymérisation.

Vues sous l'angle de leur composition élémentaire, les huiles essentielles ont été divisées en essences hydrocarbonnées riches en terpènes (essences de pin, de citron, ...), en essence oxygénées riches en composés alcooliques, esters, ... (essences de rose, de menthes, ...) et enfin, en essences sulfurées qui existent essentiellement dans les conifères et les liliacées [14].

L'huile essentielle de bois de pin contient en plus des monoterpènes, des éléments goudronneux, empyreumatiques.

I-C Des procédés d'extraction

L'extraction d'huile essentielle se fait par différents procédés. Cette diversité de méthodes, a été induite par plusieurs facteurs dont la variété de matières premières, la sensibilité considérable de certains parfums et l'utilisation industrielle des extraits. Ainsi les huiles essentielles peuvent être obtenues :

- Par distillation à la vapeur d'eau des végétaux frais ou secs,
- par expression du péricarpe de certains citrus,
- par extraction à l'aide de graisse à froid (enfleurage) ou à chaud (macération),
- Par extraction à l'aide de solvants volatils,
- Par extraction au dioxyde de carbone liquide ou supercritique,
- Par extraction au furanne 113 (trichloro 1,1,2 trifluoro 1,1,2 éthane).

Parmi ces procédés, nous présenterons plus particulièrement l'entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par solvants volatils, procédés que nous avons utilisé dans notre étude.

I-C-a Théorie de l'entraînement à la vapeur d'eau

Selon Von Röchenberg et Guenther [6], le mode de récupération de l'huile essentielle à partir des cellules de la plante, au cours de

par Hertzell en 1861, le chlorure de méthyl par Vincent en 1868, mais la première réalisation industrielle est à Roure qui en 1870 conçut et exécuta un appareil permettant d'extraire le parfum et récupérer le solvant. Actuellement, l'installation d'une usine d'extraction par solvants volatils suppose la résolution de plusieurs problèmes, entre autres, le choix du solvant, l'épuisement méthodique de la matière végétale, l'évaporation du solvant, la séparation des cires de l'huile essentielle et la récupération du solvant [19].

L'avantage essentiel de cette méthode vient du fait que les produits obtenus sont en principe plus complets sur le plan aromatique et moins dégradés que ceux obtenus par entraînement à la vapeur d'eau.

DEUXIEME PARTIE

EXTRACTION ET ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE
EXTRAITE DU PIN D'ALEP ALGERIEN

EXTRACTION ET ETUDE ANALYTIQUE DE L' HUILE ESSENTIELLE
EXTRAITE DU PIN D'ALEP ALGERIEN

Introduction.....	10
CHAPITRE PREMIER	
I-Appareillage d'extraction.....	11
II-Appareillage et conditions opératoires d'analyse.....	14
II-a-Chromatographie en phase gazeuse.....	14
II-B-Chromatographie en phase gazeuse couplée a la spectrométrie de masse.....	15
III-Extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle des aiguilles et du bois de pin d'Alep.....	15
III-A-Détermination des conditions optimales d'extraction,dans le cas des aiguilles de pin d'Alep d'Alger.....	16
III-A-1-Influence du temps d'extraction et du découpage des aiguilles sur le rendement en huiles essentielle.....	16
III-A-2-Influence du débit de vapeur d'eau et de la masse de charge végétale fraîche(aiguilles coupeés)sur le rendement en huile essentielle.....	19
III-A3- Influence du séchage ou stockage des aiguilles sur le rendement en huile essentielle.....	22
III-A-4-Extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du bois de pin de la région d'Alger	24
III-B-Etude analytique de l'huile essentielle extraite du bois et des aiguilles de pin d'Alep de la région d'Alger.....	26
III-B1-Evaluation des propriétés physico-chimiques.....	26
III-B-2-Analyse qualitative et semi-quantitative de l'huile essentielle du bois et des aiguilles de pin d'Alep.....	27
a-Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	27
b-Analyse par C.G./S.M.....	30
IV-Extraction à l'éther de petrole suivie d'un entraînement a la vapeur d'eau de l'huile essentielle de bois de pin de la région d'Alger.....	32

CHAPITRE DEUXIEME

I-Obtention de l'oléorésine par gemmage.....	35
I-A-Définition de l'essence de térébenthine et de la colophane.	36
I-B-Pratique de gemmage.....	37
II-Conditions opératoires de gemmage de l'oléorésine du pin d'Alep de la région des Aurès.....	39
III-Traitement de la gemme et analyse des produits recueillis (essence de térébenthine et colophane).....	44
III-A-Traitement de la gemme.....	44
III-B-Analyse de l'essence de térébenthine et de la colophane..	45
a-Analyse de la colophane.....	46
a-1-Evaluation des propriétés physico-chimiques de la colophane.....	46
a-2-Analyse de la colophane par C.G./S.M.....	46
b-Analyse de l'essence de térébenthine.....	49
b-1-Evaluation des propriétés physiques et chimiques de l'essence de térébenthine.....	49
b-2-Analyse chromatographique de l'essence de térébenthine récupéré.....	49

DEUXIEME PARTIE

EXTRACTION ET ETUDE ANALYTIQUE DE L'HUILE ESSENTIELLE EXTRAITE DU PIN D'ALEP ALGERIEN

Introduction

Les méthodes d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau et par solvant volatil, précédemment présentées, ont été appliquées au pin d'Alep algérien. Trois parties du végétal ont été considérées, à savoir les aiguilles, le bois et l'oléorésine obtenue par gemmage. Outre l'évaluation classique de leur propriétés physico-chimiques, les extraits récupérés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse C.P.G et par chromatographie toujours en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse C.G/S.M.

Dans le chapitre premier, seront présentés les résultats obtenus, lors d'extraction effectuées par entraînement à la vapeur d'eau, sur les aiguilles et le bois du pin d'Alep de la région d'Alger. A cela, s'ajoutera le résultat de l'extraction menée sur le bois uniquement, à l'éther de pétrole et suivi d'un entraînement à la vapeur d'eau.

Le second chapitre sera consacré à l'étude approfondie de l'huile essentielle extraite de l'oléorésine obtenue par gemmage du pin d'Alep de la région des Aurès (Algérie).

CHAPITRE PREMIER

Pour mener à bien nos extractions, nous nous sommes au préalable, intéressés à la détermination des conditions optimales d'extraction, à l'aide de paramètres aisément accessibles expérimentalement. C'est ainsi que notre choix s'est porté sur le temps d'extraction, le découpage des aiguilles et du bois, la masse de charge végétale, le débit de distillat et enfin le séchage ou stockage de matière végétale. Cependant, avant d'aborder cette étude, nous présenterons succinctement l'appareillage d'extraction et d'analyse, tout en précisant les conditions opératoires choisies.

I- Appareillage d'extraction

L'appareillage semi-pilote, d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau, utilisé pour notre étude, a été conçu et réalisé au département de génie chimique de l'École Nationale Polytechnique, Alger, par l'équipe du laboratoire de valorisation des espèces végétales spontanées [22] et [23].

L'installation comporte deux parties : une génératrice de vapeur d'eau ou "chaudière" schématisée sur la figure 2, et un alambic ou "cucurbite" suivi d'un condenseur, de vapeurs, comme montré sur la figure 3.

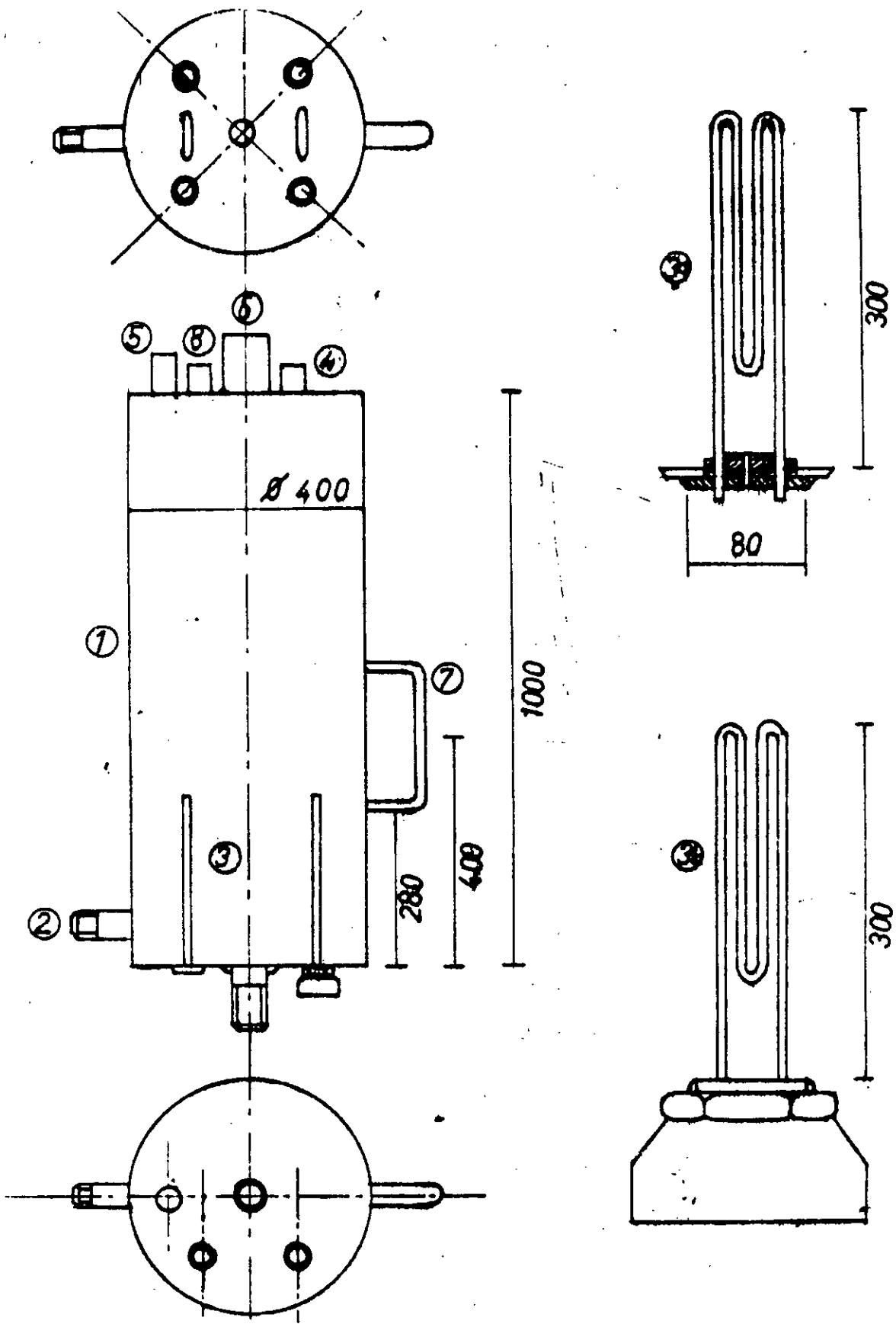


Figure 2 : Schéma de la chaudière

- | | |
|--|---|
| 1. Corps de la chaudière | 2. Robinet d'alimentation d'eau |
| 3.a: résistance électrique type Candy | |
| 3.b: résistance électrique type Eltron Ltd | |
| 4. thermomètre | 5. manomètre |
| 6. sortie de vapeur | |
| 7. indicateur de niveau d'eau | 8. système de régulation muni de sa soupape de sécurité |

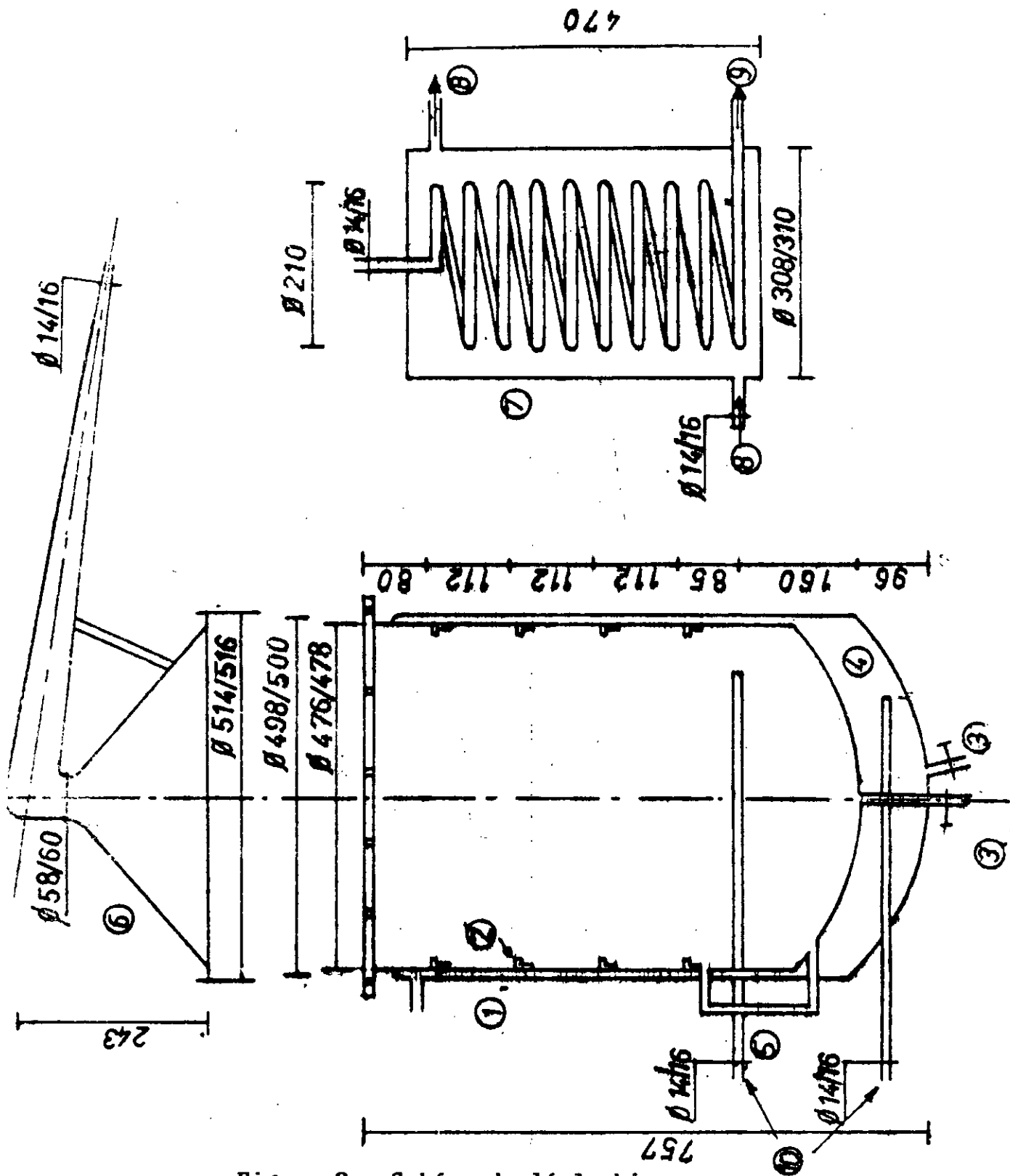


Figure 3 : Schéma de l'alambic

- | | |
|-------------------------|----------------------------------|
| 1. Alambic | 2. Ergots (supports de plateaux) |
| 3. Robinets de vidange | 4. Double paroi |
| 5. Indicateur de niveau | 6. Chapiteau tronconique |
| 7. Condenseur | 8. Entrée et sortie |
| 9. Sortie du condensat. | 10. Distributeur de vapeur. |

La vapeur d'eau nécessaire à l'extraction est produite par une chaudière de capacité 125l et dirigée vers l'extracteur.

Le corps de la chaudière est en acier inoxydable, il se termine à sa partie supérieure, par une conduite de vapeur en forme de "L" et à sa partie inférieure, par une conduite en acier doux servant à l'alimentation en eau. La chaudière est munie d'accessoires, en l'occurrence d'une soupape de sécurité, d'un indicateur de niveau d'eau, d'un thermomètre et d'un manomètre. La chaleur nécessaire à l'évaporation est assurée par des résistances électriques, alimentées en 220 Volts, permettant de développer une puissance totale de 10,4 Kwatts. Le corps de la chaudière est recouvert d'une couche de liège pour limiter les pertes thermiques. Enfin un système de régulation du débit de vapeur a été monté permettant d'avoir des débits stables et constants.

L'alambic est constitué d'un cylindre en cuivre, à l'intérieur duquel sont disposés plusieurs grilles ou "plateaux" servant de support au matériel végétal, et un distributeur de vapeur en cuivre, muni de trous, permettant une répartition uniforme de la vapeur. Un deuxième cylindre, servant d'enveloppe et dans lequel circule de la vapeur a été prévu pour chauffer les parois internes et minimiser la condensation, des vapeurs à l'intérieur de la cucurbite. Sortant du chapiteau et traversant le col de cygne, les vapeurs arrivent au niveau du condenseur. Celui ci est composé d'un bac de réfrigération cylindrique en cuivre, muni d'un serpentín en cuivre enroulé en spirale. Il comporte également une entrée et une sortie d'eau de refroidissement.

II- Appareillage et conditions opératoires d'analyse

L'analyse a été effectuée principalement par chromatographie en phase gazeuse C.P.G et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse C.G/S.M.

II-A- Chromatographie en phase gazeuse C.P.G

Les séparations chromatographiques ont été réalisées sur un appareil de type PYE-UNICAM, Série 304, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et un enregistreur - integrateur P.U.4810. Nous avons travaillé dans les conditions opératoires générales suivantes :

- Colonne capillaire en silice fondue de 25m de long et 0,32mm de diamètre intérieur, sur les parois internes, de laquelle est greffée une couche de phase stationnaire BP 54 équivalente à une P.E.G.20M, d'épaisseur 0,21 μ m,
- Débit de gaz vecteur : 2ml/mn d'azote,
- programmation de la température du four de 50 à 200°C, à raison de 2°C/mn.
- Température :
 - * injecteur spitless : 200°C.
 - * détecteur : 300°C.
- Quantité injectée : 0,1 μ l.

II-B- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse C.G/S.M.

Les séparations chromatographiques et l'identification des constituants ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP5890, Série II, couplé à un détecteur de masse HP 5971A, travaillant dans les conditions opératoires suivantes :

- colonne capillaire P.E.G.20M (25m \times 0,32mm \times 0,32 μ m);
- débit de gaz vecteur : 0,5 ml/mn d'hélium;
- source d'ionisation : E.I.(70 eV);
- injecteur : 250°C avec diviseur d'entrée 1/100.

Les autres conditions chromatographiques sont identiques à celles précédemment citées en chromatographie en phase gazeuse.

III- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle des aiguilles et du bois de pin d'Alger.

Les aiguilles et le bois de pin objet de cette étude, proviennent d'une plantation de l'arborétum de Baïnem. Cette forêt située à l'Ouest d'Alger, occupe 500 ha environ du "massif de Bouzaréah" culminant à 330m. La zone boisée descend vers la mer jusqu'à 50m d'altitude, au dessus du village de Bologhine. Le sol est constitué principalement de schistes, micaschistes, gneiss et calcaires métamorphiques. La forte pente des versants du massif et les pluies torrentielles ne permettent pas l'accumulation des produits d'altération et des débris végétaux. Aussi, le sol est-il plus épais et pauvre en humus.

L'échantillonnage, a porté sur ligne de champ planté depuis 20 ans. Les aiguilles entières présentent des longueurs d'environ 8 cm qui, une fois coupées, ne font plus que 2 cm. Quant au bois, celui-ci est découpé en copeaux.

III-A- Détermination des conditions opératoires optimales d'extraction, dans le cas des aiguilles de pin d'Alep d'Alger

III-A-1- Influence du temps d'extraction et du découpage des aiguilles sur le rendement en huile essentielle.

L'intérêt de cette étude réside dans la comparaison des rendements en huile essentielle obtenus avec des aiguilles coupées et non coupées, en fonction du temps d'extraction.

Nous avons donc effectué des extractions avec des aiguilles entières et coupées en maintenant constants les autres paramètres opératoires à savoir :

- 300 g de matière végétale fraîche, réparties en 2 plateaux, soit $m_v=150g/\text{plateau}$,
- une température du distillat. Td maintenue à 20°C,
- un débit du distillat Qd fixé à 2l/h.

Dans le tableau I, nous avons réuni les valeurs des rendements obtenus, à divers temps d'extraction. Notons que le rendement est exprimé en pourcent, de matière sèche.

Tableau I: Influence du temps d'extraction et du découpage des aiguilles

Temps d'extraction (heures)	Aiguilles entières Rd(%)	Aiguilles coupées Rd(%)
0,5	0,0041	0,0258
1,0	0,0445	0,0714
1.5	0,0564	0,1040
2.0	0,0585	0,1174
2.5	0,0594	0,1537
3.0	0,0631	0,1718
3.5	0,0704	0,1972
4.0	0,0859	0,2214
4.5	0,1022	0,2218
5.0	0,1093	0,2220
5.5		

La figure 4 représente l'évolution du rendement en huile en fonction, du temps d'extraction et pour chacune des catégories de matière végétale fraîches (aiguilles entières et coupées).

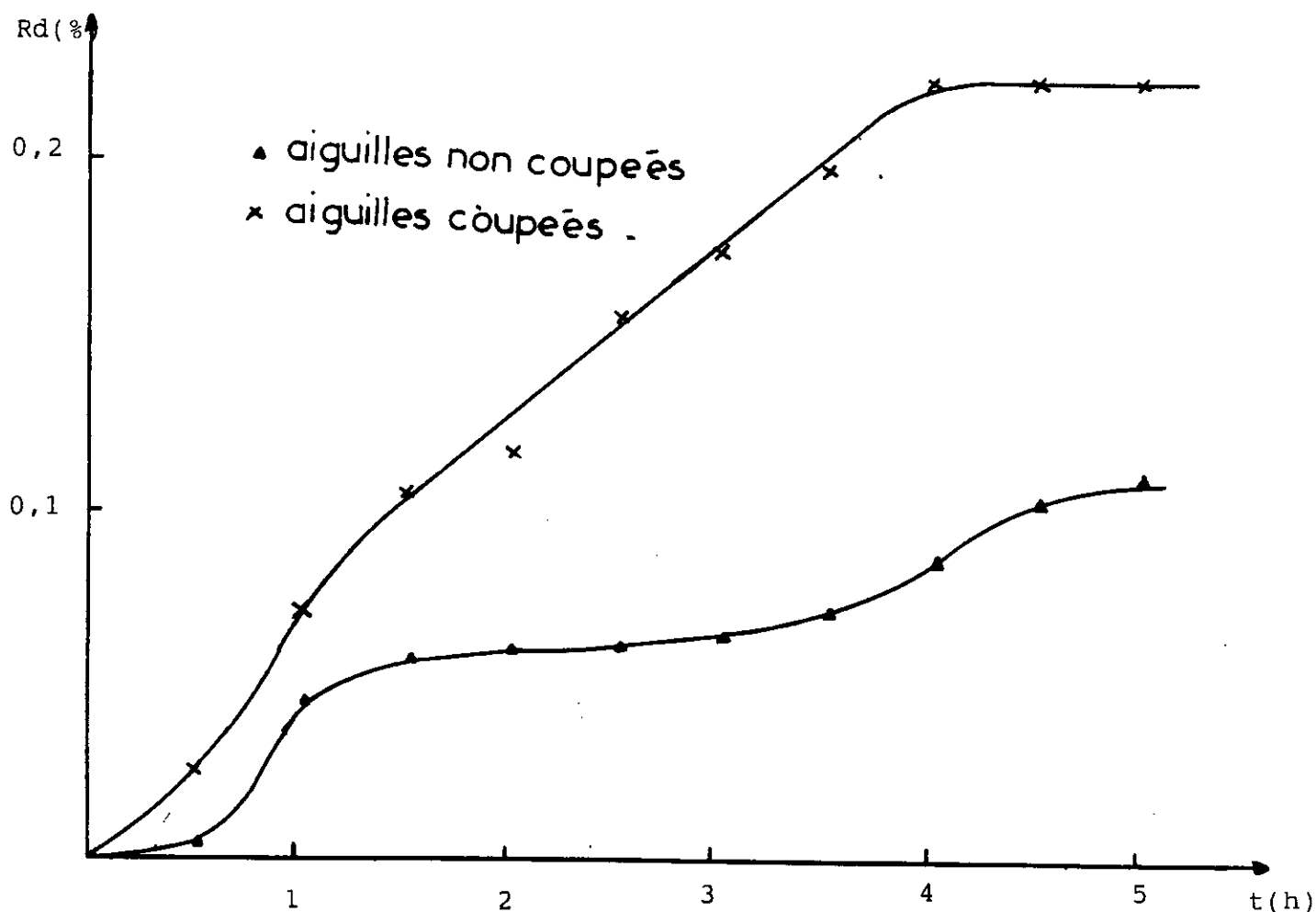


Figure 4 : Influence du temps d'extraction et du découpage des aiguilles sur le rendement en huile essentielle
avec $mv = 150g/plateau$
 $TD = 20^{\circ}C$
 $QD = 2l/h.$

L'examen du tableau I et de la figure 4 montre qu'un meilleur rendement global en huile essentielle est obtenu avec les aiguilles coupées. En effet, le découpage conduisant à la destruction des parois cytoplasmiques, favorise la diffusion libre de l'huile essentielle et son entraînement par la vapeur d'eau. Par ailleurs, nous constatons, dans le cas des aiguilles entières non coupées, une cinétique d'extraction très lente, dans la première demi-heure, due à la résistance des parois cellulaires.

Outre l'aspect quantitatif évalué par la masse d'huile essentielle récupérée, l'analyse menée par C.P.G, sur chacun des extraits recueillis, nous a permis de suivre l'évolution de la composition de l'huile au cours de l'entraînement à la vapeur. C'est ainsi que nous avons représenté sur la figure 5, les profils obtenus par classe de produits polaires et apolaires, dans le cas des aiguilles coupées.

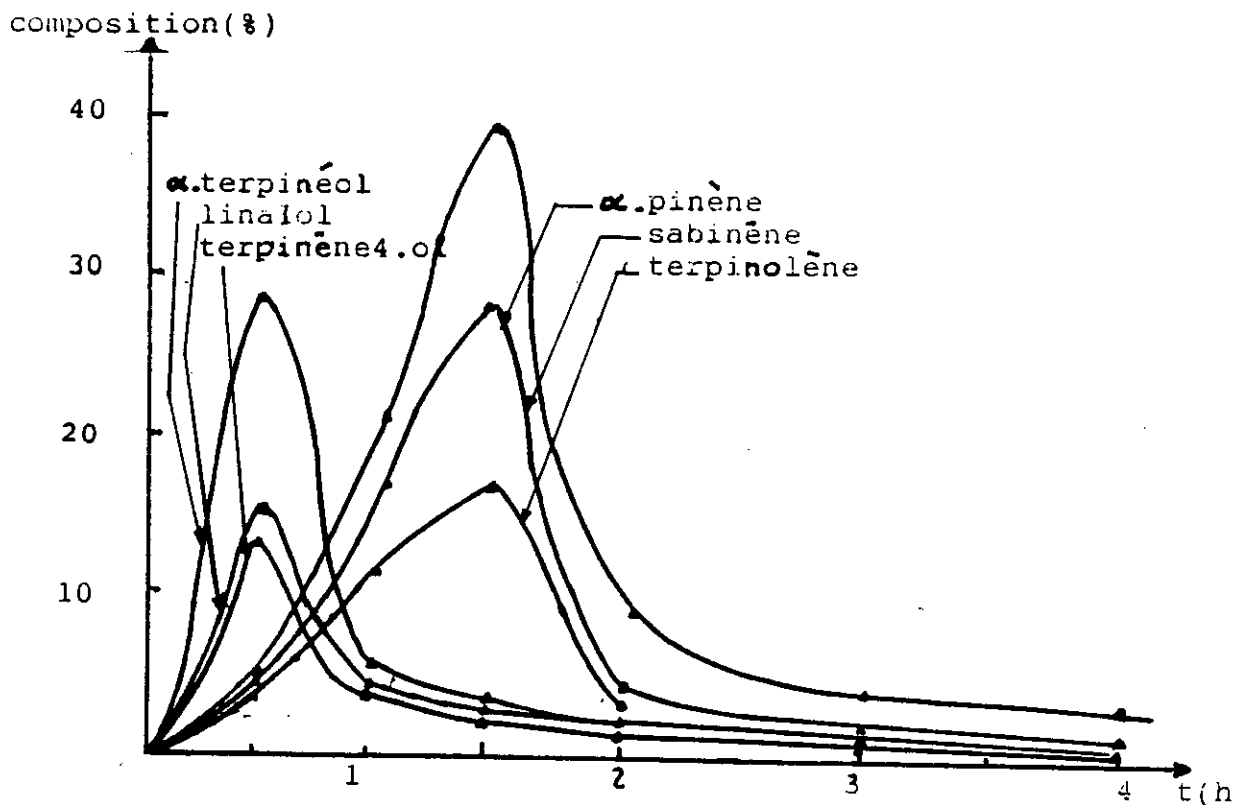


Figure 5 : Evolution de certains constituants de l'huile essentielle extraite à partir des aiguilles de pin coupées lors de l'entraînement par vapeur d'eau

L'examen de la figure 5 nous permet de conclure que, dans le cas des aiguilles coupées et à fortiori dans le cas des aiguilles entières, le phénomène d'osmose semble régir le phénomène d'extraction. En effet, les constituants distillent dans l'ordre de leur solubilité dans la vapeur humide. Ainsi, les produits polaires oxygénés tels qu' α -terpinéol, terpinène⁴, ol et linalol distillent plus rapidement que les produits monoterpéniques. Toutefois, ceci n'exclut pas l'existence simultanée du phénomène de diffusion libre observé notamment en début d'extraction, s'agissant de l'huile se trouvant à la surface des aiguilles. Par ailleurs, nous remarquons qu'au delà de cinq heures d'extraction, les rendements observés atteignent un palier. Aussi, nous retiendrons, dans la suite de l'étude, un temps d'extraction de quatre heures comme valeur optimale.

III-A-2- Influence du débit de vapeur, d'eau et de la masse de charge végétale fraîche (aiguilles coupées) sur le rendement en huile essentielle

Nous avons estimé nécessaire de rechercher le débit optimum de vapeur, d'eau et quantité de matière végétale fraîche (aiguilles coupées) donnant le meilleur rendement global en huile essentielle. Pour cela, nous avons étudié l'influence du débit de vapeur, d'eau en faisant varier la puissance de chauffage à l'aide des résistances immergées dans la chaudière. Toutefois, le débit de vapeur ne doit pas excéder le seuil toléré par la construction du condenseur. Les multiples extractions effectuées ont permis de regrouper dans les tableaux suivants IIA, IIB et IIC les valeurs des rendements R_d en huile essentielle obtenus pour différentes masses de matière végétale fraîche déposée par plateaux et pour diverses valeurs de débit de vapeur d'eau.

Tableau II: Valeur des rendements $Rd(\%)$ en huile essentielle obtenue pour diverses masses d'aiguilles de pin coupées et pour des débits de vapeur Q_v respectivement de 5,3 et de 2 l/h

a : $Q_v = 5l/h$

Rd(%) temps de distillation td(heures)	Masse de matière végétale fraîche /plateau		
	m=60g	m=100g	m=150g
0,5	0,0400	0,2290	0,1184
1,0	0,0540	0,4383	0,1256
1,5	0,1400	0,4678	0,1442
2,0	0,1434	0,4918	0,1641
2,5	0,1750	0,5422	0,1820
3,0	0,1878	0,5752	0,1901
3,5	0,2072	0,5995	0,2230
4,0	0,2125	0,6165	0,2424

b: $Q_v = 3l/h$

Rd(%) temps de distillation td(heures)	Masse de matière végétale fraîche /plateau		
	n=60g	m=100g	m=150g
0,5	0,0500	0,1021	0,0098
1,0	0,1061	0,2452	0,0231
1,5	0,1862	0,3361	0,0484
2,0	0,2461	0,4052	0,0745
2,5	0,2842	0,4500	0,0943
3,0	0,3272	0,4802	0,1130
3,5	0,3421	0,4881	0,1300
4,0	0,3460	0,4900	0,1382

C: $Q_v = 21/h$

Rd(%) temps de distillation td(heures)	Masse de matière végétale fraîche /plateau		
	m=60g	m=100g	m=150g
0,5	0,1284	0,4828	0,0258
1,0	0,1712	0,5787	0,0714
1,5	0,2663	0,6463	0,1040
2,0	0,3792	0,8072	0,1174
2,5	0,4194	0,8871	0,1537
3,0	0,4805	1,4162	0,1718
3,5	0,6047	1,6100	0,1972
4,0	0,6885	1,9600	0,2214

Nous avons également représenté sur la figure 6, pour un temps d'extraction de quatre heures, la variation du rendement Rd en huile en fonction de la masse d'aiguilles de pin coupées et ce, pour les trois valeurs de débit de vapeur d'eau. La figure 6 montre qu'il

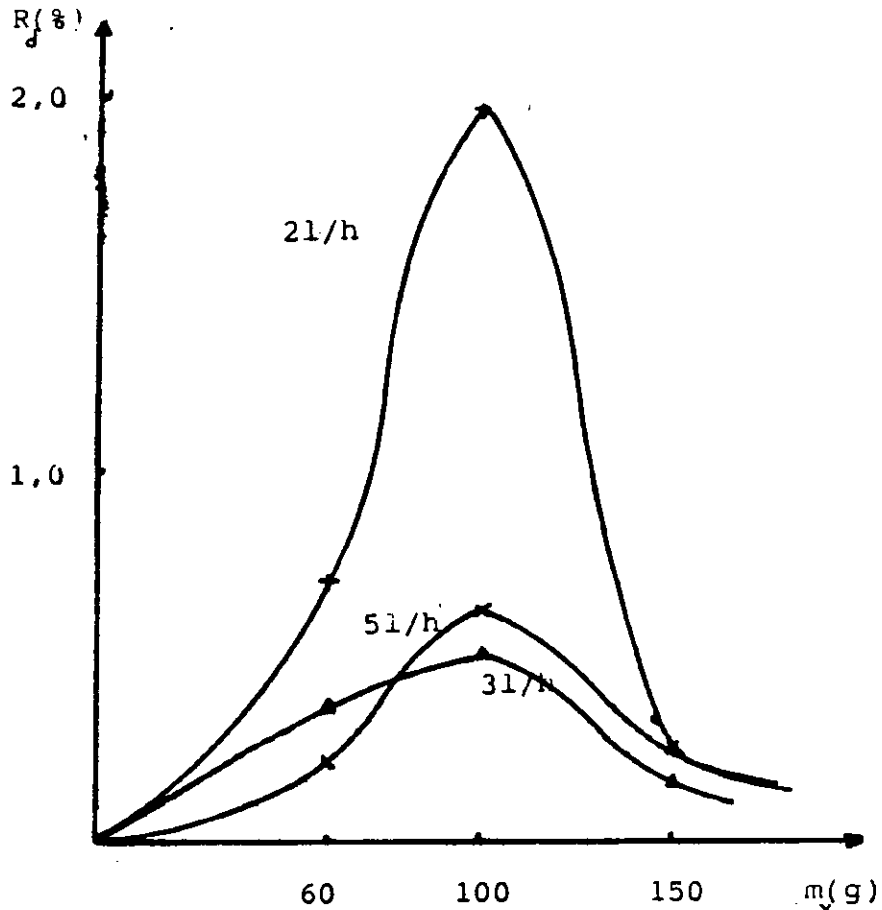


Figure 6: Influence du débit de vapeur d'eau et de la masse de charge végétale fraîche sur le rendement en huile essentielle

existe aussi bien pour la masse de charge végétale que pour le débit de vapeur d'eau des valeurs optimales correspondants à un rendement maximal. Les valeurs optimales observées sont respectivement 100g de matière végétale par plateau et un débit de vapeur de 2l/h. Ces valeurs correspondent en fait à la meilleur répartition de la matière végétale sur le plateau et au meilleur contact vapeur-matière végétale. Au dessus de ces valeurs, le rendement diminue en raison d'une part de l'entassement de la matière végétale rendant la pénétration de la vapeur d'eau difficile et d'autre part, de la création des chemins préférentiels réduisant le contact vapeur-matière.

En revanche, pour des quantités de matière végétale inférieures à 100g, la perte de charge n'est pas aussi importante pour entraîner l'huile essentielle.

III-A-3- Influence du séchage ou stockage des aiguilles de pin sur le rendement en huile essentielle

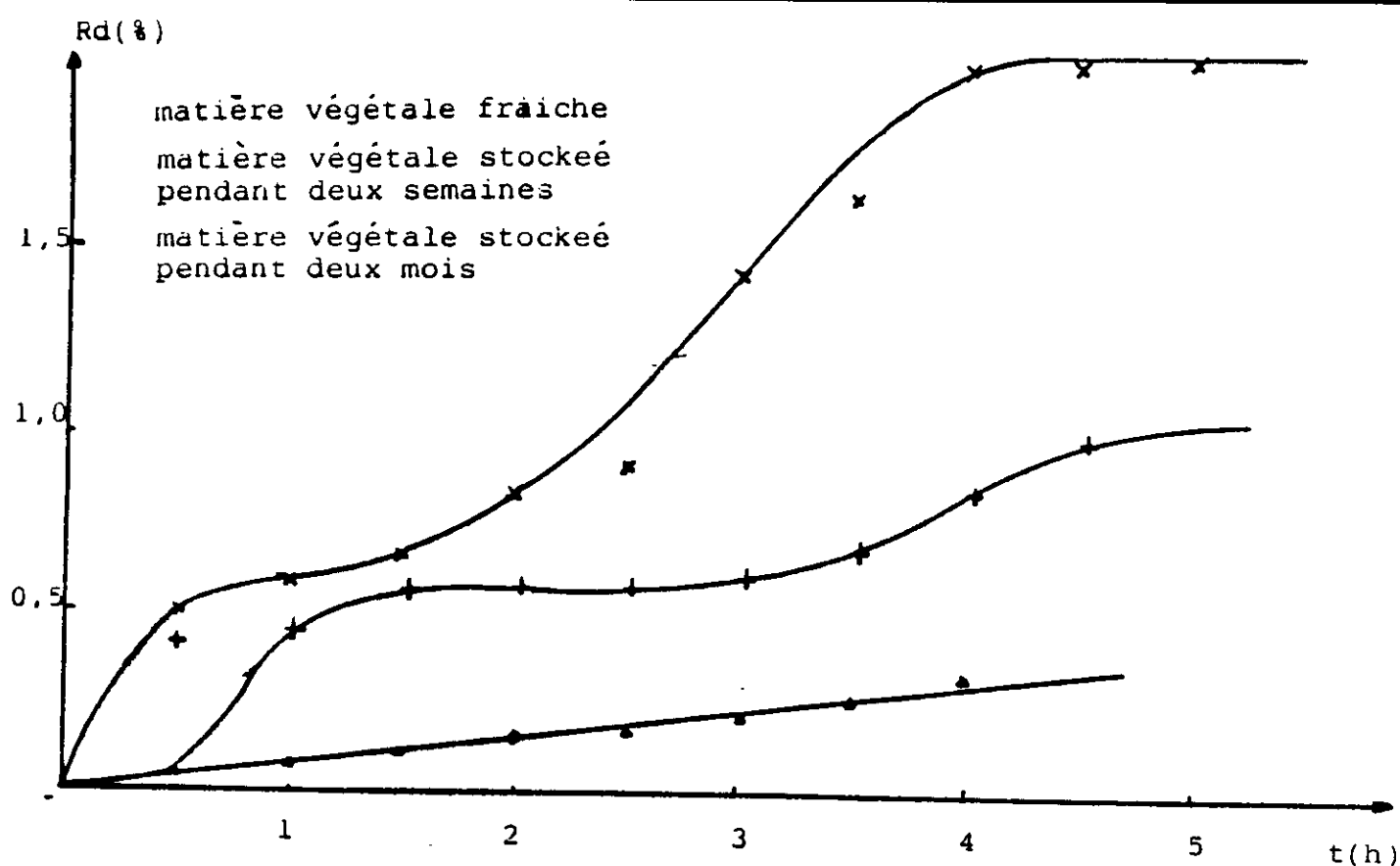
En nous plaçant dans les conditions optimales, précédemment établies (100g/plateau et 2l/h), nous avons procédé à l'extraction de l'huile essentielle de deux échantillons d'aiguilles coupées stockées respectivement pendant deux semaines et deux mois.

Ainsi, nous pouvons comparer les rendements obtenus à celui déjà observé dans le cas de l'échantillon frais. Le tableau III ci-dessous résume ces valeurs.

Tableau III: Influence de séchage ou stockage des aiguilles de pin sur le rendement en huile essentielle.

Rd(%) temps de distillation td(heures)	Echantillon d'aiguilles de pin coupées		
	frais humidité=44,2%	stocké durant 2 semaines humidité=37,8%	stocké durant 2 mois humidité=17,1%
0,5	0,4827	0,0411	0,0451
1,0	0,5787	0,4462	0,0710
1,5	0,6463	0,5748	0,1051
2,0	0,8072	0,5853	0,1544
2,5	0,8871	0,5944	0,1843
3,0	1,4162	0,6131	0,2181
3,5	1,6100	0,7042	0,2660
4,0	1,9600	0,8590	0,3111
4,5	--	1,0231	--
5,0	--	1,0930	--

Sur la figure 7 ci-dessous, nous avons représenté la variation du rendement Rd en huile en fonction du temps d'extraction et ce, pour les trois échantillons d'aiguilles de pin coupées : frais (a), stockés deux semaines (b) et deux mois (c).



masse de charge végétale : 100g

débit de vapeur : 2l/h

Figure 7 : Influence de séchage ou stockage des aiguilles sur le rendement en huile essentielle

L'allure des courbes de la figure 7, montre une chute significative du rendement en huile essentielle avec les échantillons stockés, baisse d'autant plus importante que le stockage est plus long ou que le taux d'humidité est plus faible. En effet, le stockage de la matière végétale s'accompagne non seulement d'une évaporation partielle de l'huile de la surface des aiguilles et donc de l'assèchement de la couche superficielle, mais aussi de réactions d'oxydation conduisant essentiellement à la formation d'acides résiniques.

En conclusion, les multiples expériences effectuées ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales de fonctionnement de l'appareillage distillatoire, à savoir : 100g de masse végétale fraîche et coupée par plateau, un temps d'extraction ne dépassant pas 4 heures et un débit de vapeur de 2l/h. Le rendement maximal en huile essentielle dépassait parfois 2%, ce qui est fort encourageant.

II-A-4- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du bois de pin de la région d'Alger.

Le bois de pin d'Alep utilisé lors de cette étude est issu d'un même tronc d'arbre âgé d'environ 20 ans. Les opérations d'extractions ont été effectuées sur la base de résultats de travaux antérieurs [23] et de ceux établis précédemment lors de l'extraction, de l'huile essentielle des aiguilles de pin.

Le bois frais a été divisé en copeaux d'épaisseur moyenne 1 mm afin de présenter une importante surface d'échange entre matériel végétal et vapeur d'eau. Les résultats obtenus dans les conditions opératoires suivantes :

- 100g de copeaux de bois par plateau,
- température du distillat, $T_d=20^{\circ}\text{C}$.
- débit de vapeur d'eau. $Q_v=1,9-21/h$.

sont présentés dans le tableau IV.

Tableau IV : cinétique d'extraction de l'huile du bois de pin d'Alep de la région d'Alger

Temps d'extraction (Heures)	Rendement Rd(%)
0,5	0,6104
1,0	0,8303
1,5	1,2618
2,0	1,6581
2,5	1,9136
3,0	2,0412
3,5	2,1091
4,0	2,1463
4,5	2,1483

Nous constatons qu'au delà d'un temps d'extraction de trois heures, la récupération d'huile devient insignifiante. Par ailleurs, nous remarquons que le rendement en huile essentielle extraite du bois de pin dépasse celui obtenu avec les aiguilles coupées. Toutefois, le bois présente l'inconvénient de ne pas se régénérer, à l'inverse des aiguilles.

II-B- Etude analytique de l'huile essentielle extraite du bois et des aiguilles de pin d'Alep de la région d'Alger.

Afin d'évaluer la qualité et la composition de l'essence extraite, diverses analyses ont été menées, tout d'abord en mesurant ses propriétés physico-chimiques, puis en la soumettant d'une part, à l'analyse chromatographique en phase gazeuse et d'autre part, à une analyse couplant la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse.

II-B-1- Evaluation des propriétés physico-chimiques

Les premiers examens auxquels ont été soumises les huiles essentielles fraîchement extraites, ont consisté tout d'abord à vérifier leurs caractères organoleptiques (couleur, odeur, saveur), puis à déterminer leurs grandeurs physiques caractéristiques telles que densité d_4^t , indice de refraction n_D^t , pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^t$, point de congélation P_f et enfin à évaluer leurs propriétés chimiques par la mesure de leurs indices d'acide I_A et d'ester I_S .

Nous avons pu constater à l'issue de chaque extraction effectuée, que les huiles essentielles extraites du bois et des aiguilles de pin présentaient une légère couleur verte claire et une forte odeur caractéristique des pins.

Les différentes propriétés physico-chimiques citées précédemment ont fait l'objet de mesures systématiques menées sur les essences extraites dans les conditions optimales. Aussi, nous avons regroupé dans le tableau V, l'ensemble des grandeurs précitées.

**Tableau V : Propriétés physico-chimiques des huiles
essentielles extraites des aiguilles et du bois de pin
D'ALEP**

	Aiguilles de Pin de la région d'ALger	Bois de pin de la région d'Alger	Aiguilles de pin du Midi de la France [27]
d_4^{25}	0,8884	0,8711	0,8810
n_D^{25}	1,4832	1,4850	1,4751
I_A	11,20	10,49	0
I_S	10,5	12,0	7,9
α_D^{25}	7,51°	13,21°	-26,52°

L'examen de ce tableau montre que les grandeurs physico-chimiques telles que densité et indice de réfraction sont en bon accord avec les valeurs observées, par d'autres auteurs [24], pour l'huile essentielle des aiguilles de pin d'Alep du Midi de la France. En revanche, les valeurs d'indice d'acide et d'ester sont supérieures à celles observées en littérature. Ceci laisse supposer une présence accrue de constituants oxygénés dans l'huile essentielle du pin d'Alep d'Alger.

III-B-2- Analyse qualitative et semi-quantitative de l'huile essentielle du bois et des aiguilles du pin d'Alep

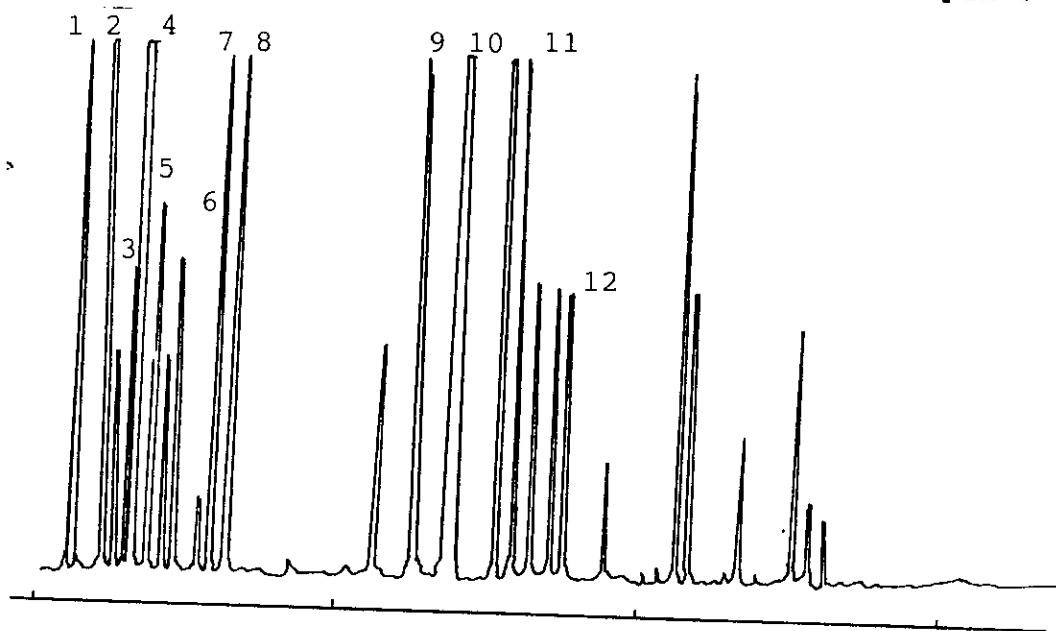
a - Analyse par chromatographie en phase gazeuse

La provenance et la qualité d'une huile essentielle sont souvent établies en utilisant au plus des méthodes basées sur la connaissance des propriétés physico-chimiques, des méthodes chromatographiques et plus particulièrement en phase gazeuse.

Aussi, pour nos échantillons d'huile essentielle extraite dans les conditions optimales, des analyses par chromatographie en phase

gazeuse ont été menées. Les huiles essentielles, mélanges fort complexes de constituants doués de volatilités et polarités différentes, sont analysées convenablement sur colonnes capillaires et phase stationnaires polaires telles que P.E.G 20M ou son équivalent B.P.54.

A cet effet, nous avons reporté sur les figures 8 et 9, les chromatogrammes obtenus avec chacun des échantillons d'huiles essentielles extraite des aiguilles et du bois de pin d'Alep.



- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1-solvant | 7-limonène |
| 2- α pinène | 8- γ -terpinène |
| 3-camphène | 9-linalol |
| 4- β pinène | 10-terpinène .4.01 |
| 5-3carène | 11-humulène |
| 6-myrcène | 12-butyrate de terpényle |

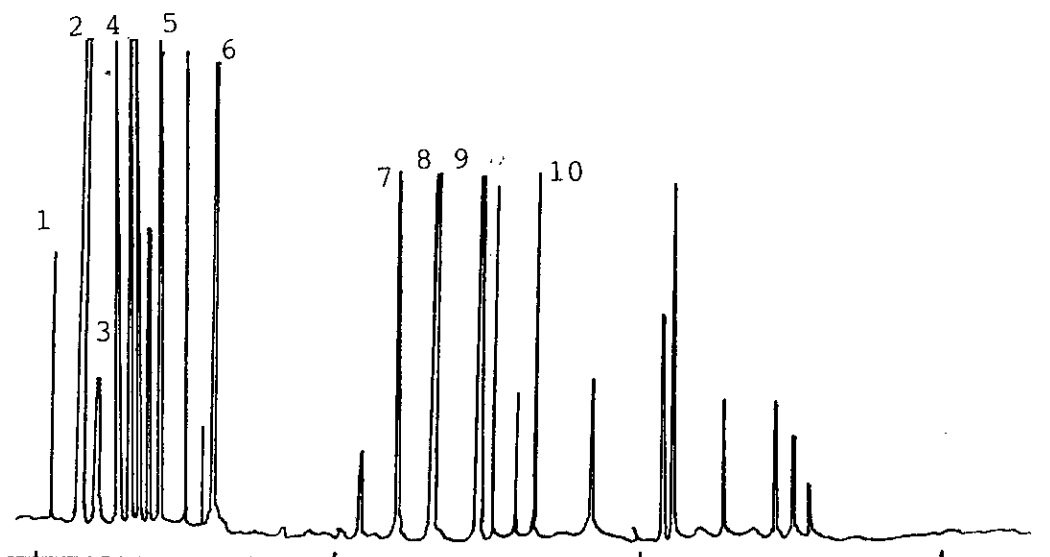
Figure 8 : chromatogramme de l'huile essentielle obtenue des aiguilles de pin.

température de colonne 50 à 200°C,
à raison de 2°C/min.

température de l'injecteur : 200°C

température de détecteur : 300°C

colonne capillaire greffée de phase stationnaire B.P.54
équivalente P.E.G20.M



- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1-solvant | 6- δ -terpinene |
| 2- α pinène | 7-linalol |
| 3-camphène | 8-terpinène.4.ol |
| 4- β pinène | 9-humulène |
| 5- Δ^3 -carène | 10-butyrate de terpényle |

Figure 9 : chromatogramme de l'huile essentielle
obtenue du bois de pin.
température de colonne 50 à 200°C,
à raison de 2°C/min.
température de l'injecteur : 200°C
température de détecteur : 300°C
colonne capillaire greffée d'une phase stationnaire B.P.54
équivalente P.E.G.20.M

L'examen de ces chromatogrammes montre tout d'abord, une bonne séparation des constituants majoritaires de ces huiles essentielles. Par ailleurs, l'identification de ces constituants a été menée à l'aide de produits étalons et par la méthode des indices de rétention. Toutefois, la chromatographie en phase gazeuse à elle seule demeure insuffisante lorsqu'il s'agit de caractériser et identifier les constituants et ce, malgré la connaissance des indices de rétention.

Aussi, avons nous jugé utile d'employer la technique d'analyse couplant la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse.

b - Analyse par C.G/S.M

L'analyse des mélanges complexes tels que les huiles essentielles représente en fait, un important travail de séparation, d'isolation et d'identification de la majorité des constituants de cette huile, et nécessite souvent un temps appréciable. Aussi, ces différents problèmes rencontrés sont, dans une large mesure, résolus par l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution (colonne capillaires) couplée à la spectrométrie de masse à basse résolution. Ce couplage se trouve être à l'heure actuelle, la technique de choix la plus performante d'analyse. Ajoutons en outre, que l'apport de l'outil informatique (microprocesseur) à cette technique a permis le développement de méthodes d'identification fiables et de surcoût très rapides.

La conjugaison de la C.P.G et de la C.G/S.M. nous a permis d'identifier les principaux constituants majeurs de l'huile essentielle de pin d'Alep de la région d'Alger et d'en évaluer leur teneur. Aussi, nous avons regroupé dans le tableau VI, les résultats obtenus dans le cas des aiguilles et, du bois de pin d'Alger.

Tableau VI: Teneur relative en constituants majoritaires de
huile essentielle extraite des aiguilles et du bois de pin
d'Alep de la region d'Alger

Constituants	Principaux fragments de rapport m/e	Teneur en %	
		des aiguilles	du bois
Tricyclène	79,91,92,93,121,136	0,2-1,6	0,3-1,1
α -Pinène	41,67,79,93,107,121	15-17,6	25,3-30,2
Camphène	41,67,79,93,107,121	0,1-0,3	08-1,1
β -Pinène	41,67,77,79,91,93	0,6-2,0	1,6-2,0
Sabinène	41,67,77,79,93,94	2-2,5	5,2-5,8
Δ -3-Carène	77,79,91,92,92,136	0,1-2,5	2,1-2,8
Myrcène	41,69,77,79,93	8-10	3,1-6,2
α -Terpinène	77,79,91,93,121	0,1-0,5	02,-0,7
Limonène	67,68,79,93,94	0,2-0,8	1,1-2,5
β -Phélandrène	77,79,93,94,91	0,7-1	1-1,5
γ -Terpinène	43,77,91,93,121	0,8-1,1	1-1,1
Trans- β -ocimène	41,77,79,80,91,93	1,5-2,5	0,6-0,8
Terpinolène	77,79,91,93,121	3-3,1	2-2,8
Linalol	43,55,69,71,93	1-2,1	2,1-2,5
terpinene-4-OL	43,55,69,71,93	3-3,3	2,5-2,8
α -Humulène	41,80,92,93,121,147	1,4-2,7	0,8-1,2
α -Terpinéol	43,59,91,93,121,136	1,4-17	1,6-1,8
n-Butyrate de de terpenyle	41,43,93,108,121,136	1,2-1,8	1,2-1,5
C ₁₅ H ₂₄ O	41,44,69,79,93,96	2,0-2,5	1,9-2,2
Phényléthybutyrate	41,43,44,71,104,105	1,0-1,9	1,1-1,8
Phényl ethyl-2- méthyl butyrate	41,57,79,91,104,105	5,5-8,9	7,1-7,9
Phényléthyl	41,57,85,91,104,105	7,4-8,3	5,2-5,5
Iso Valerate			
C ₂₀ H ₃₄ O	41,43,81,93,107,161	1,1-2,0	1,4-1,5

L'examen du tableau VI montre que l'huile essentielle ainsi extraite est constituée principalement d' α -pinène, de Δ^3 -carène, de myrcène, de terpinolène, de sabinène, de β -pinène, de β -phellandrène, de linalol, de terpinène 4-ol, d' α -terpinène, de trans- β -ocimène, d'acétate de bornyle, d' α -humulène, de n-butyrate de terpényle, d'isovalérate de phényl-éthyle et enfin de deux composés oxygénés $C_{15}H_{24}O$ et $C_{20}H_{34}O$.

L'échantillon d'huile essentielle du bois de pin est plus riche en constituants monoterpéniques, alors que les teneurs en constituants oxygénés restent similaires dans les deux parties de l'arbre.

De façon générale, nous remarquons que la teneur en hydrocarbures se trouve plus importante que celle des autres constituants sesquiterpéniques et menés sur certaines espèces de pin tels que pinus Longifolia, pinus Nigra, et pinus Pinaster [20] et [21].

III- Extraction à l'éther de pétrole suivie d'un entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de bois de pin de la région d'Alger.

L'extraction de la concrète par solvant volatil du bois de pin d'Alep a été menée dans un extracteur de laboratoire de type "Soxhlet", permettant de travailler en continu. Notre choix s'est porté sur l'éther de pétrole eu égard à son grand pouvoir solvant vis-à-vis des huiles essentielles, à sa grande disponibilité sur le marché et à son coût relativement bas.

En fin d'opération, on récupère l'extrait que l'on soumet à un vide poussé, pour concentrer la concrète.

La distillation à la vapeur d'eau de la concrète fournit deux produits. Le distillat, composé essentiellement de constituants volatils appelés commercialement "térébenthine de bois" et le résidu de la distillation appelé "colophane" constitué principalement d'acide résinique.

Le rendement obtenu en huile essentielle est de l'ordre de 1,6% par rapport à la masse de bois sec.

L'évaluation des propriétés physico-chimiques et l'analyse chromatographique résumées dans les tableaux VII et VIII montre des résultats très proches de ceux obtenus avec le bois, par entraînement

à la vapeur d'eau, à l'exception des produits oxygénés. Pour ces derniers, est observé une légère diminution de leurs teneurs. Elle pourrait être due à l'absence de précurseurs qui initialement présents dans les tissus végétaux, favorisent la production d'artéfacts au cours de l'opération directe d'entraînement à la vapeur d'eau sur le bois.

**Tableau VII : Propriétés physico-chimiques
de l'huile essentielle extraite par entraînement
à la vapeur d'eau à partir de la concrète de bois
de pin d'Alep**

	d_4^{24}	η_D^{25}	I_A	I_S
Pin d'Alep	0,8658	1,4856	10,58	22,7
Pin Sylvestre de Bulgarie [24]	0,8941	1,4892	7,5	20,0

Tableau VIII : teneur relative des constituants
de l'huile essentielle extraite par entraînement
à la vapeur d'eau à partir de la concrète de bois de pin d'Alep

Constituants	Teneur relative %
Tricyclène	0,2 - 0,5
α -Pinène	28 - 33,2
Camphène	1,1 - 1,2
β -Pinène	2,2 - 2,4
Sabinène	5,3 - 5,5
Δ -3-Carène	2 - 2,5
Myrcène	3,5 - 5,3
α -Terpinène	0,3 - 0,5
Limonène	1,3 - 1,5
β -Phelandrène	1,1 - 1,3
γ -Terpinène	1,3 - 1,4
Trans- β -ocimène	0,2 - 0,3
α -Terpinolène	1,8 - 2,1
Linalol	2,2 - 2,3
terpinène-4-OL	2,3 - 2,4
α -Humulène	-
α -Terpinéol	1,8 - 2,1
n-Butyrate de de terpényle	1 - 1,5
C ₁₅ H ₂₄ O	1,2 - 1,5
Phényléthybutyrate	1,1 - 1,2
Butyrate éthyl-2- méthyl de phényle	6,1 - 6,3
isovalérate phényl butyrate d'éthyle	4,2 - 4,5
C ₂₀ H ₃₄ O	1,1 - 1,3

CHAPITRE DEUXIEME

De part l'objectif visé initialement, en l'occurrence recueillir une huile essentielle riche en α -pinène, il était logique que l'on s'intéresse, au-delà des aiguilles et du bois, à la résine extraite par gemmage. Aussi, ce second chapitre est consacré à l'étude approfondie de l'huile essentielle ou essence de térébenthine extraite par entraînement à la vapeur d'eau, de l'oléorésine du pin d'Alep de la région des Aurès (Algérie).

Nous présenterons tout d'abord, l'obtention de l'oléorésine par gemmage.

I- Obtention de l'oléorésine par gemmage

Les résines naturelles peuvent être d'origine végétale, telles que les résines de pin, de cèdre, de thuya, de génévrier..., ou d'origine animale, telle que la gomme laque secrétée par le "Cocus laqua" ou bien par le "Lakshadia india".

Cependant elles se rattachent étroitement, par leur nature et leur origine, aux huiles essentielles [25].

Le produit sécrété par les arbres est appelé résine lorsqu'il est solide, oléorésine lorsqu'il est liquide et baume lorsqu'il est pâteux et riche en constituants aromatiques. Les résines sont classées selon leur dureté. Ainsi, on rencontre des résines dures originaires de Copales, de Zanzibar et Madagascar, ..., semi-solides Kauri... et tendres provenant de Manille et Borneo.

Les résines naturelles contiennent principalement des acides gras, aromatiques et résiniques, des alcools et des esters résiniques (résinotanol, amyrrines,...), des phénols (laricirésinols,...) et de résines qui se trouvent en quantités notables et qui constituent la partie insaponifiable [26].

La distillation sous pression réduite ou par entraînement à la vapeur d'eau de la résine fournit deux mélanges de nature différentes, l'essence de térébenthine qui représente le distillat et constituée de corps volatils, et un résidu solide friable appelé suivant sa couleur: colophane, brai clair ou brai brun.

I-A- Définition de l'essence de térébenthine et de la colophane

L'essence de térébenthine est le produit de distillation à une température inférieure à 180°C, des sucs oléorésiniques frais, provenant de diverses variétés de pins. Elle est composée d'un mélange de terpènes et ne renferme qu'une faible proportion de sesquiterpènes et de produits d'oxydation [28].

L'essence de térébenthine fraîchement distillée, est un liquide très mobile, incolore, d'odeur particulière et légèrement différente, selon son origine. L'odeur âcre de l'essence ancienne serait attribuable aux produits résultant de l'oxydation par l'air. L'essence de térébenthine peut également être extraite du bois des pins, et plus particulièrement des souches résineuses. D'ailleurs, ce type de procédé a donné lieu à une industrie de plus en plus importante. En revanche, la colophane récupérée sous forme de résidu de distillation à la vapeur d'eau des gemmes, est la partie constitutive la plus importante de toute résine naturelle. Elle commence à se ramollir à partir de 70°C et devient liquide à 120°C. Elle se dissout dans la plupart des solvants organiques et notamment dans ceux doués d'une polarité importante [29].

Selon son origine, on rencontre trois qualités de colophane, à savoir la colophane de gemme, la colophane de bois et la colophane de Tall-oil. Cette dernière, malodorante et très colorée, est un sous produit de la fraction cellulosique. Chez les producteurs de pâte à papier, l'industrie du Tall-oil est devenue fort importante et la colophane de Tall-oil occupe un marché considérable.

Nombreux sont les acides qui ont pu être identifiés et séparés dans la colophane. Ce sont les acides de type abiétiques, les acides de groupe dextropimarique et les acides hydroabiétiques.

La colophane est de large utilisation. Son oxydation ainsi que sa cristallisation ne permettent son emploi direct que dans les vernis, les peintures, les colles, les plastiques, les savons, les huiles et les lubrifiants, le revêtement de sols, les couleurs d'impression et les produits pharmaceutiques.

Quant à son emploi indirect, les combinaisons de résine avec divers oxydes métalliques (zinc, magnésium,...) sont utilisées dans les vernis [32].

I-B- Pratique de gemmage

Un grand nombre de végétaux appartenant à des familles diverses, contiennent dans leur tissus, des produits de sécrétion de nature extrêmement variée. Les conifères, spécialement les abiétinés, sécrètent naturellement, et plus abondamment lorsqu'une blessure est faite aux tissus, des oléorésines. Delà, est née la pratique déjà, très ancienne du gemmage qui consiste à exécuter des carres ou incisions à l'écorce et au bois, provoquant un écoulement abondant d'oléorésine. Ces carres de plus en plus profondes varient avec le temps mais aussi, d'un pays à l'autre [30,31].

Dans certains pays méditerranéens (Portugal, Espagne, Grèce, France, Tunisie, Algérie,...) on gemme surtout le pin maritime mais aussi le pin d'Alep. Par contre, aux Etats-Unis, on gemme surtout le Southern yellow pine, le Slash pine et le Long leaf pine. Mais bien d'autres pins sont gemmés dans divers pays, à savoir le pin Paricios et le pin Sylvestre, cependant avec des rendements inférieurs à ceux des essences mentionnées ci-dessus.

La résine se forme dans les cellules périphériques des canaux résinifères, pendant la période végétative.

Ces canaux représentent un espace intercellulaire perpendiculaire à l'axe de l'arbre et rempli de résine. Le diamètre moyen d'un canal résinifère est de 0,1 mm. La résine s'écoule lors d'une blessure sous l'influence de la pression osmotique.

En pratiquant une entaille superficielle sur un pin, on voit aussitôt perler des gouttelettes de gemme, provenant de la résine accumulée dans ces canaux résinifères sectionnés. Ces gouttelettes de gemme résultent de la réaction pathologique de l'arbre contre la blessure qui lui est faite. Lorsque le cambium est atteint, il y a formation d'un tissu cicatriciel, extrêmement riche en canaux résinifères, ouvert du côté de la plaie. Cette réaction de l'arbre varie avec les conditions dans lesquelles est faite l'entaille, avec ses dimensions, sa position, l'âge de l'arbre, les facteurs météorologiques, les données dendrométriques et le procédé de gemmage.

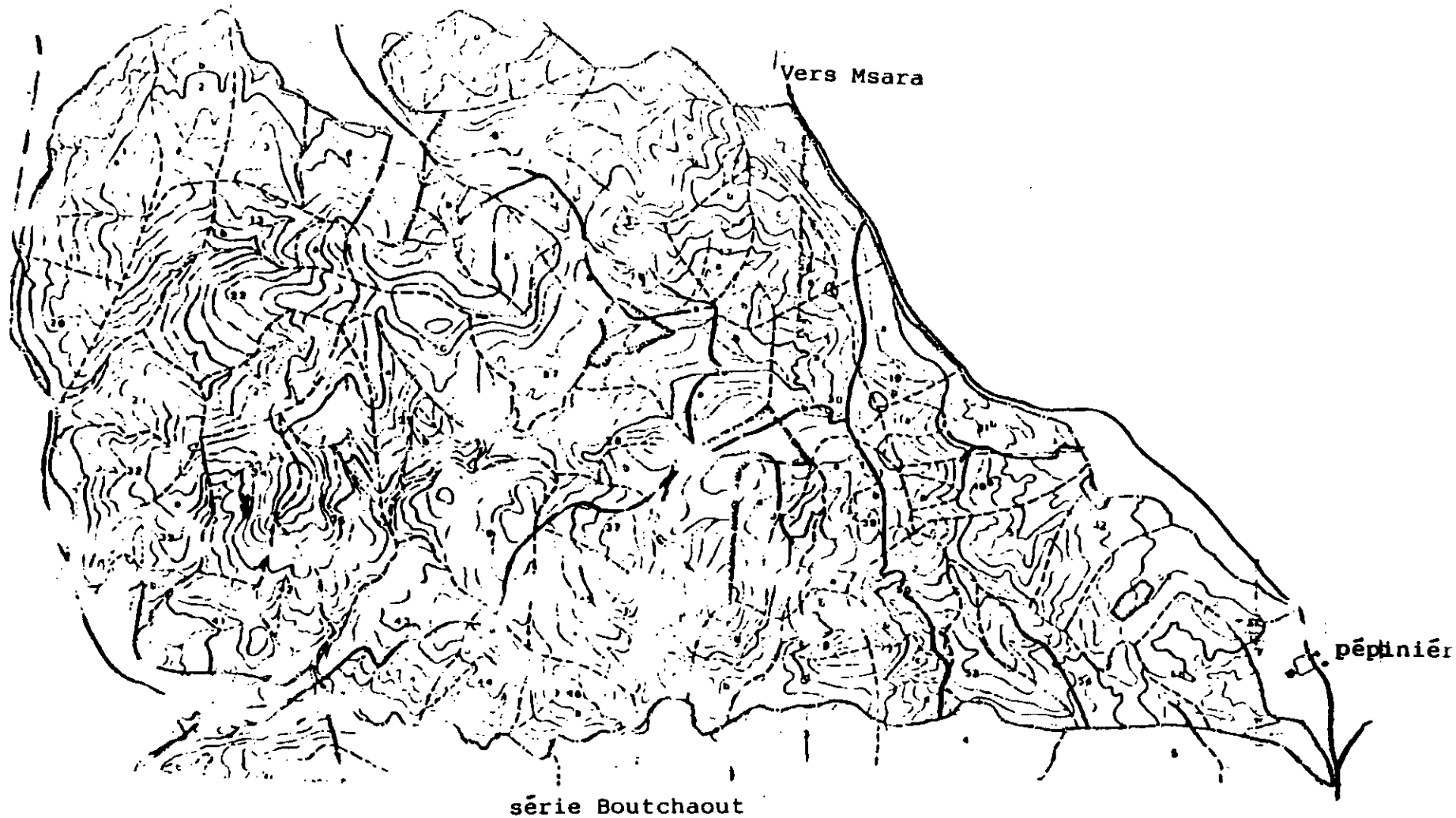
Il existe à cet effet, plusieurs techniques de gemmage telles que le gemmage tengentiel, celui en arête de poisson, en bouteille de Sourgen, le gemmage selon la technique de Bellini, le gemmage à vie et

à mort et enfin le gemmage activé à l'acide sulfurique à 75% [31]. Ce dernier procédé présente l'avantage d'être peu onéreux, il permet d'ouvrir et d'élargir les canaux résinifères tout en retardant leur fermeture; les bois sont moins dévalorisés que par les carres qui détériorent les bois d'oeuvre.

D'autres facteurs techniques interviennent dans la production de résine. C'est le cas notamment de la largeur et la longueur de la rainure, de la distance entre deux rainures, du temps entre deux blessures, de l'orientation des carres et de l'activité de l'agent chimique, H_2SO_4 par exemple [31].

II- Conditions opératoires de gemmage de l'oléorésine du pin d'Alep de la région des Aurès.

Dans le cadre du présent travail, notre choix s'est porté sur le gemmage en arête de poisson, technique qui, selon plusieurs auteurs [32], donne de bons résultats. Notre expérimentation a commencé au début du Mois d'Août 1990 et a pris fin le 15 Septembre 1990. Elle a intéressé le pin d'Alep de la forêt domaniale de Béni-Imlouil située dans le massif des Aurès (Algérie), et plus particulièrement l'exploitation de Azzaberda représentée sur la figure 8. Cette exploitation forestière de 3438 ha équivalente à un volume de 200600m³ de bois, est essentiellement recouverte de pin d'Alep et profite d'un bioclimat semi-aride. Sa gestion a été confiée à l'Office National de Développement Forestier (O.N.D.F), suite au plan d'aménagement préparé et agréé dans le cadre du projet F.A.O pour la période 1973-2002.



**Figure 10 : Exploitation forestière de Azza Berda
Forêt domaniale de Beni-Imlouj dans le massif
des Aurès (Algérie)**

Série d'exploitation "AZZA BERDA"

Essence principale: pin d'Alep (Pinus halepensis Mill)

Surface: 3438 ha (enclaves non comprises)

Nombre de parcelles: 70 ; nombre de sous-parcelles: 72

Echelle: 125.000

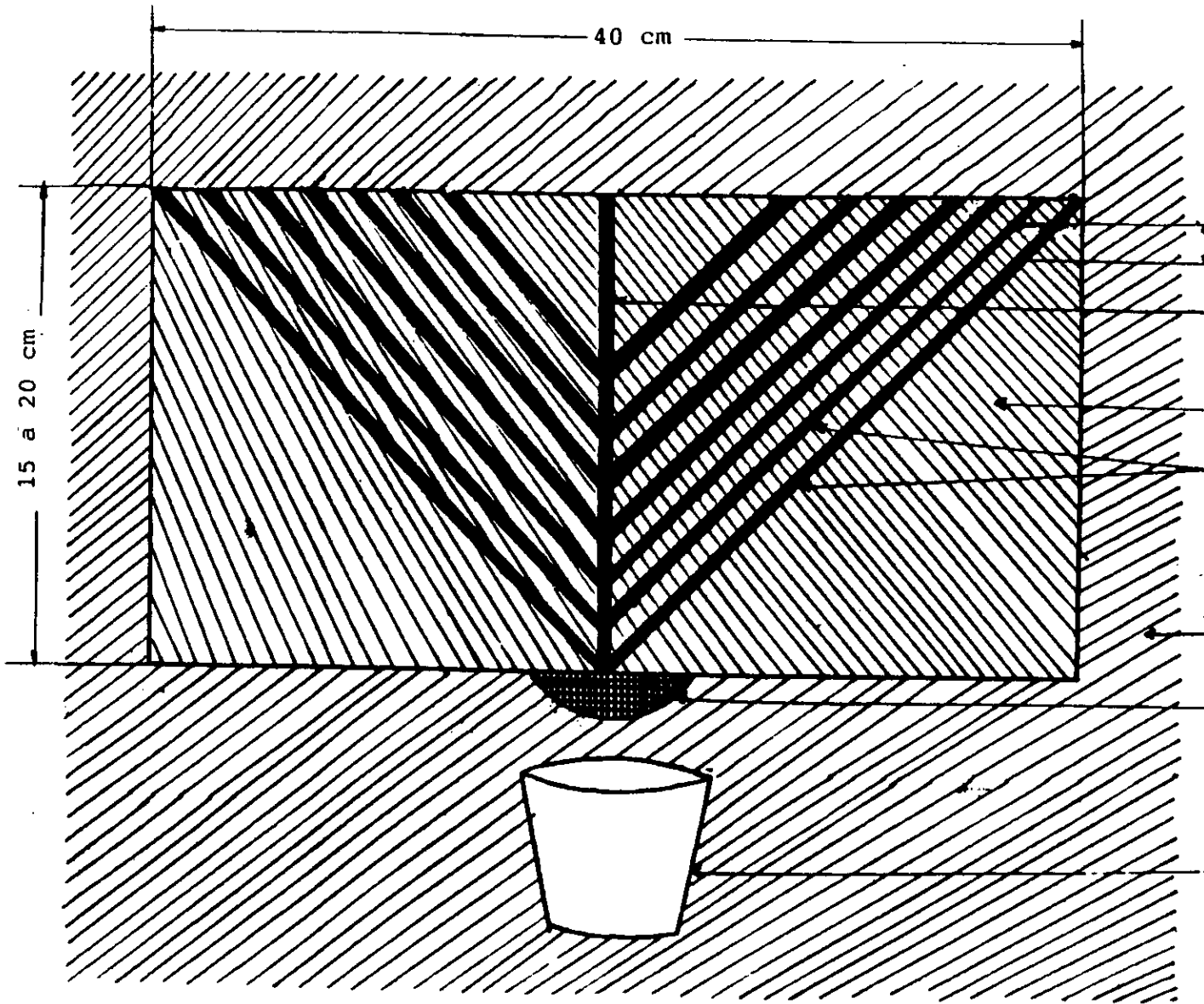
Le choix de la parcelle a suivi le plan de coupe préconisé par l'O.N.D.F et de sorte que l'on ait des sujets de pin de différentes circonférences. C'est ainsi que nous avons retenu la parcelle n°37.

Cette dernière située à 1400m d'altitude, ne manifeste aucun accident notable et est en pente douce. Le sol y est assez profond avec des affleurements rocheux et calcaires par endroits. La flore est constituée d'espèces termophiles et calcicoles telles le Citrus Libanotus, le Globuria, l'Alypum et le rose marinus officinalis. La pluviométrie annuelle y est de 250 à 300 mm. En été, il peut faire très chaud; la température pouvant être supérieure à 40°C. L'humidité relativement basse est due aux vents fréquents desséchants soufflant du sud.

Le matériel utilisé pour l'opération de gemmage se composait de pots en Aluminium recouverts au préalable de para-film, de collecteurs en zinc longs de 20cm et larges de 10 cm, de pulvérisateurs, d'acide sulfurique à 70%, de haches, de serpes, d'un outil d'écorçage, d'un grattoir et d'une scie électrique.

La technique de gemmage en arête de poisson, comme décrite sur la figure 9, consiste à ouvrir à 1m30 du pied de l'arbre, des carres sur une largeur de 40 cm et des hauteurs variant de 15 à 20 cm. Chacune de ces carres est ensuite écorcée à l'aide d'un outil d'écorçage ou d'une hache, tout en laissant une mince couche d'écorce d'environ 3mm, composée essentiellement du tanins. La surface de la carre est homogénéisée, à l'aide d'un grattoir et l'on pratique plusieurs rainures larges de 8 mm; une rainure verticale au milieu de la carre, profonde de 8 à 10mm et des rainures inclinées, dans le sens ascendant, en forme de "V" faisant un angle de 60 à 90° et profondes de 5 à 8mm. Ces rainures sont exécutées à intervalles de temps réguliers, soit tous les 10 jours, avec un pas de 3 cm entre elles.

1,50 m



Echelle: 3/8

Figure 11 : Technique de gemmage en arête de poisson [31]

Durant les opérations de gemmage, trois facteurs influençant la production de gemme ou d'oléorésine, ont été considérés à savoir : le nombre de carres faites sur le même arbre, les circonférences de son tronc, étroitement liée à son âge et l'activation ou non à l'acide sulfurique à 70%.

Nous avons regroupé dans le tableau IX ci-dessous, les valeurs de masses d'oléorésine recueillie à l'issu du gemmage de plusieurs arbres d'âges différents.

Tableau IX : Influence de la circonférence du tronc de pin, du nombre de carre et de l'activation à l'acide sulfurique à 70% sur la production d'oléorésine

Echantillon n°	Arbre avec	circonférence de l'arbre en cm	masse d'oléorésine recueillie en g
1	1 carre non activée	147	19,01
2	1 carre non activée	180	38,35
3	1 carre activée	85	45,87
4	2 carres non activées	158	140,67
5	2 carres activées	142	116,20

L'examen du tableau IX montre une meilleure production d'oléorésine dans le cas d'un vieil arbre. En effet, l'âge avancé d'un arbre offre une meilleure résistance à la blessure extérieure, en formant un tissu cicatriciel riche en canaux résinifères. En outre, l'augmentation du nombre de carres et leur activation à l'acide sulfurique à 70% favorisent la réaction pathologique, les pulvérisations à H₂SO₄ provoquant une abondante sécrétion.

III- Traitement de la gemme et analyse des produits recueillis (essence de térébenthine et colophane)

III-A- Traitement de la gemme .

Avant de passer à la distillation par entraînement à la vapeur d'eau, une opération de térébenthinage a été effectuée.

Elle consiste à débarrasser la gemme des débris recueillis lors du gemmage. Pour ce faire, la gemme est dissoute dans un solvant de préférence polaire, puis filtrée. La solution récupérée est soumise à une pression réduite pour récupérer le solvant et la gemme purifiée.

L'opération d'entraînement à la vapeur d'eau de cette oléorésine a été effectuée à l'échelle laboratoire sur le montage classique tel que représenté sur la figure 10 ci-après

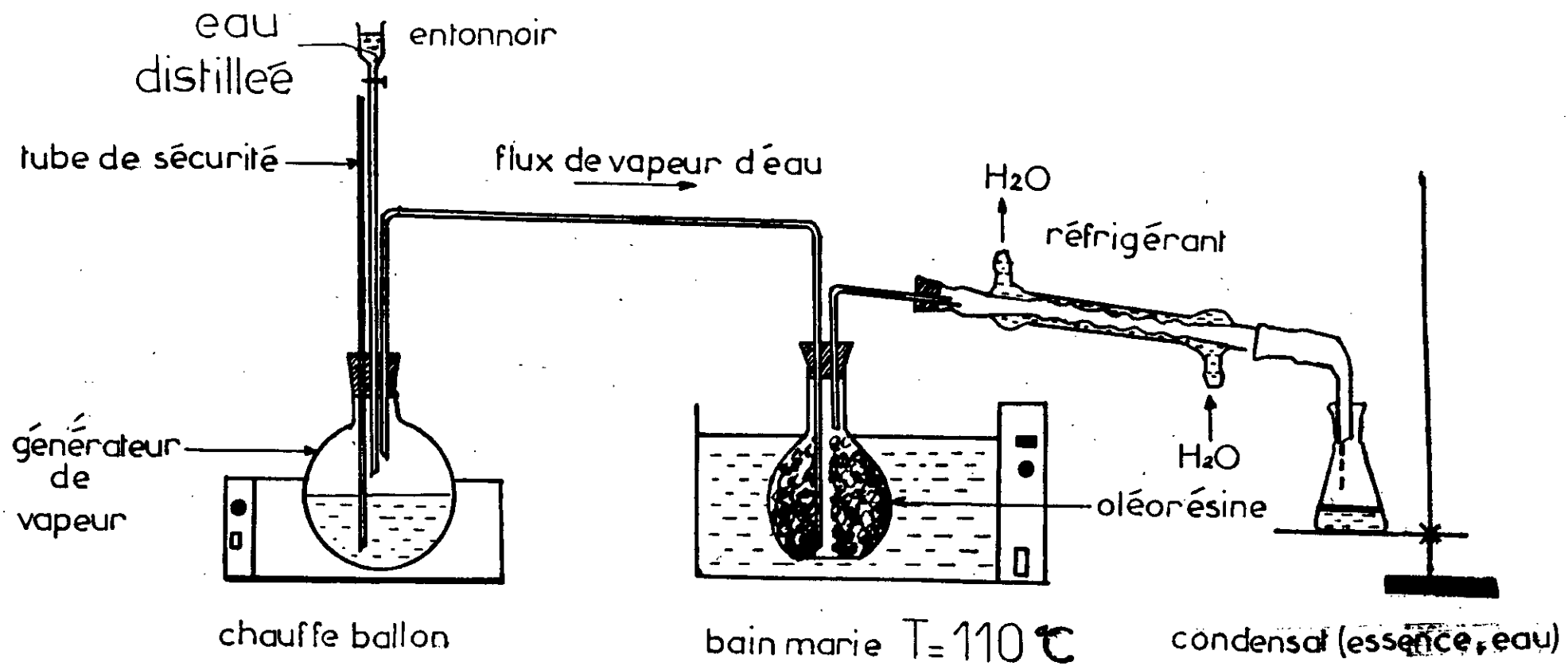


Figure 12 : Schéma du montage d'entraînement à la vapeur d'eau de l'oléorésine

L'entraînement à la vapeur d'eau donne un distillat composé d'essence de térébenthine et d'eau, et un résidu solide la colophane ou brai, mélange d'acides résiniques primaires existant dans la gemme et d'acide abiétique formé par isomérisation au cours du traitement.

Nous avons porté, dans le tableau X suivant, les valeurs des résultats obtenus avec chacun des échantillons de gemme, exprimées en pourcent, aux erreurs d'expérience près.

Tableau X : Teneur relative de l'oléorésine en colophane et essence de terebenthine

Echantillon	colophane (%)	essence de térébenthine (%)
1	79,6	19,3
2	73,6	-
3	62,2	14,9
4	69,0	12,3
5	75,7	15,8

Les résultats obtenus montrent un rendement variant entre 12 et 20% de la masse d'oléorésine en essence de térébenthine et une teneur de 62 à 80% en colophane.

III-B- Analyses de l'essence de terebenthine et la colophane

La colophane et l'essence de térébenthine récupérée à partir des différents échantillons d'oléorésine, ont été soumises d'une part, à une évaluation de leurs propriétés physico-chimiques et d'autre part, à une analyse chromatographique en phase gazeuse afin d'approcher leur constitution.

III-B-a Analyse de la colophane

III-B-a-1 Evaluation des propriétés physico-chimiques de la colophane

Nous avons rassemblé dans le tableau XI i-dessous, les principales caractéristiques organoleptiques et physico-chimiques mesurées et celles reportées dans les normes ISO.

**Tableau XI : Caracteristiques physico-chimiques
de la colophane récupérée**

Echantillon	I _A	I _S	d ₄ ²⁰	P+(°C)	Couleur
1	167,96	131,21	1,05	72-73	Jaune clair
2	165,63	164,46	1,01	71-74	Caramel
3	165,50	125,77	1,07	75-76	Jaune clair
4	164,24	221,88	1,10	68-70	Caramel
5	166,35	149,25	1,05	72-74	Jaune clair
norme ISO	160-179	170-180	1,08-1,10	72-75	transparente à jaune

L'examen de ce tableau XI montre que les différentes propriétés physico-chimiques respectent les normes ISO, à l'exception de l'indice d'ester qui présente de légers écarts.

Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie UV-visible des différents échantillons de colophane a montré de fortes absorptions à des longueurs d'onde comprises entre 240 et 250nm. Ces dernières sont caractéristiques des acides résiniques.

III-B-a-2 Analyse de la colophane par C.G/S.M

La colophane dissoute dans l'éthanol a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'examen du chromatogramme présenté sur la figure 11, montre la présence à l'état de traces de quelques monoterpènes et sesquiterpènes

tels qu' α -pinène, β -pinène, Δ^3 -carène, mais aussi des acides résiniques en fortes proportions tel que l'acide agathique dont le spectre est présenté sur la Figure 12.

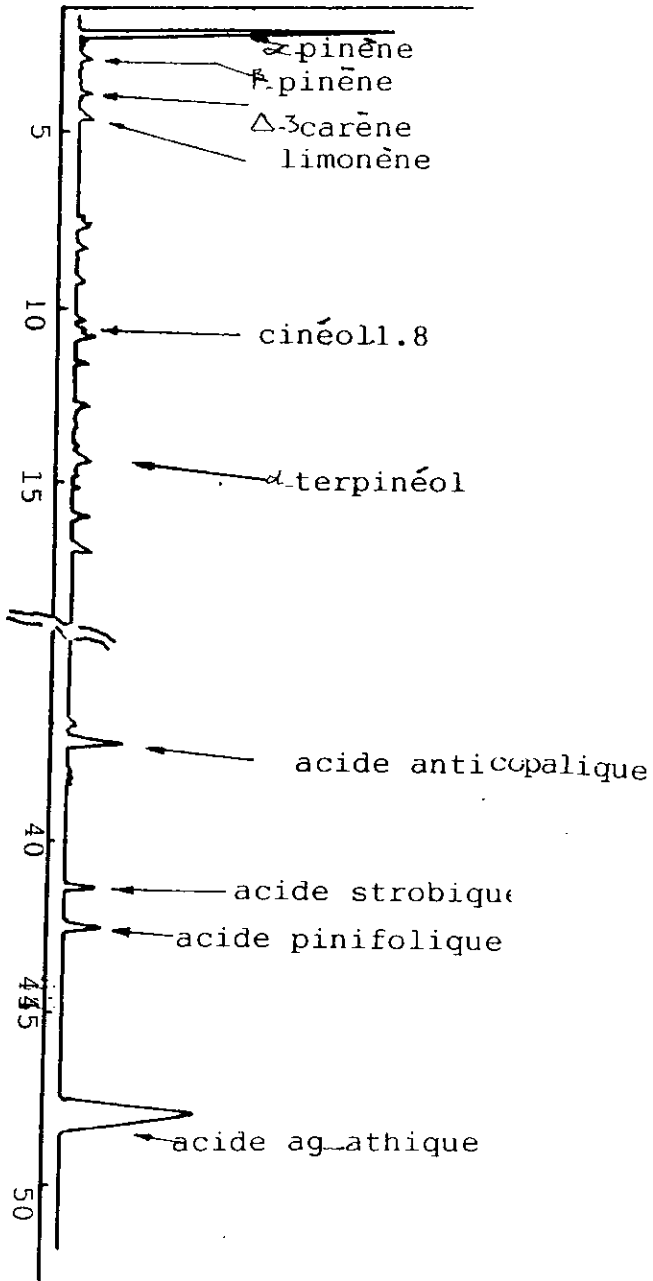


Figure 11: Chromatogramme de la volophane

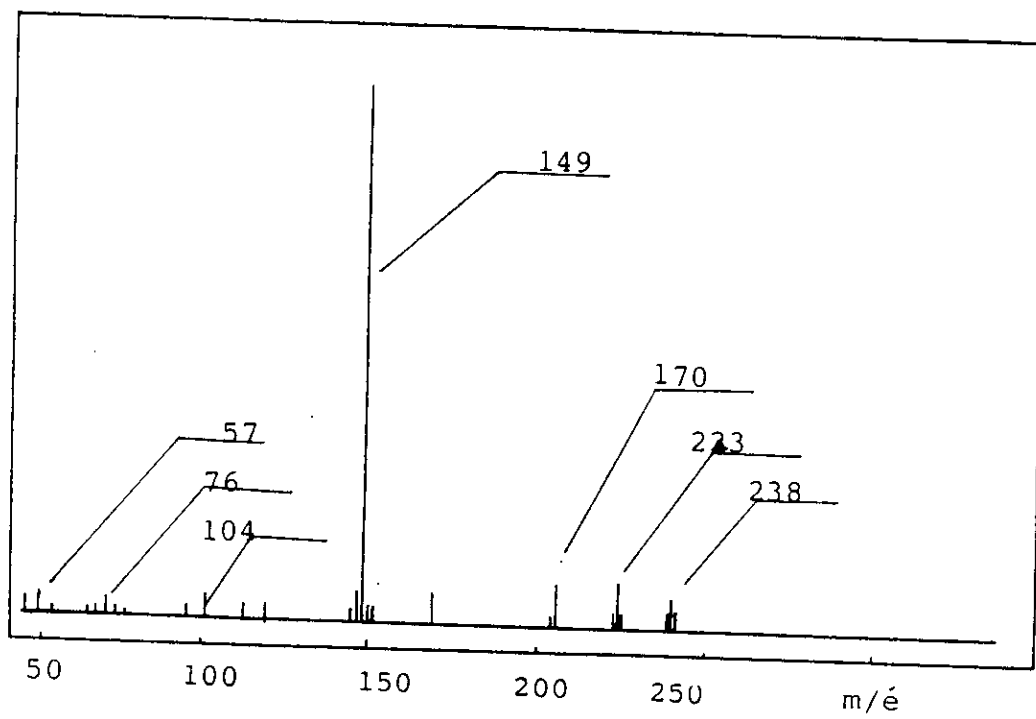


Figure 12: Spectre G.C./S.M. de la colophane

III-B-b Analyses de l'essence de térébenthine

III-B-b-1 Evaluation des propriétés physico-chimiques de l'essence de térébenthine

De la même manière que précédemment, nous avons regroupé dans le tableau XII, les principales propriétés physico-chimiques mesurées et celles données par les normes ISO.

Tableau XII : propriétés physico-chimiques de l'essence de térébenthine récupérée.

Echantillon	IA	d_4^{20}	η_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	Couleur
1	1,522	0,8619	1,4693	+46,3	blanche
2	2,033	0,8739	1,4758	+46,2	blanche
3	2,062	0,8707	1,4725	+47,1	blanche
4	4,726	0,8843	1,4868	+47,6	blanche
5	3,095	0,8558	1,4762	+47,6	blanche
norme ISO	≤ 1	0,853-0,868	1,465-1,478	-	blanche

L'analyse du tableau XII montre que les propriétés physico-chimiques respectent bien les normes ISO, exception faite pour l'indice d'acide qui se trouve supérieur à l'unité. Ceci serait dû probablement à l'entraînement de quelques acides résiniques lors de l'opération de distillation à la vapeur d'eau.

III-B-b-2 Analyses chromatographiques de l'essence de térébenthine récupérée

Dans les mêmes conditions opératoires déjà établies, lors des analyses de l'huile essentielle extraite des aiguilles et du bois de pin, nous avons soumis les échantillons récupérés d'essence de térébenthine, à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et par

chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les résultats de ces analyses ne laissent aucun doute quant à la richesse de cette essence de térébenthine en α -pinène, comme nous pouvons le remarquer dans le tableau XIII ci-dessous.

**Tableau XIII : Teneur relative des constituants
de l'essence de térébenthine**

Constituants	Composition (%)
α -pinène	96,7-97,9
β -pinène	0,9-1,1
Δ^3 -carène	0,9-1,2
limonène	0,1-0,9
non identifiés	0,1-0,8

Quant à l'analyse optique, nous remarquons que notre essence de térébenthine possède un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25}$ dextrogyre pouvant être dû à la richesse de cette essence en (+) α -pinène ; En effet, ce dernier ayant un pouvoir $[\alpha]_D^{25} = +51^\circ$.

Ainsi donc, l'essence de térébenthine extraite du pin d'Alep algérien de la région des Aurès se situe parmi les essences les plus riches en α -pinène dextrogyre.

En conclusion, nous pouvons dire qu'à l'issu de ces premiers travaux, notre objectif a été atteint, à savoir produire des monoterpènes et plus particulièrement de l' α -pinène en vue de sa valorisation chimiques en d'autres produits à haute valeur ajoutée, par exemple l' α -terpinéol, produit de large utilisation en parfumerie, en pharmacie et autres.

Les différentes extractions et analyses des huiles essentielles extraites du pin d'Alep (aiguilles, bois et oléorésine), nous permettent à présent de nous orienter vers la dernière partie de l'arbre déjà citée, eu égard au rendement élevé de l'essence de térébenthine obtenue (12 à 20%), et à sa richesse en α -pinène

dextrogyre (96-98%).

L'exploitation de la gemme à grande échelle et sa transformation en essence de térébenthine et colophane, laissent augurer de bonnes perspectives économiques.

En effet, les besoins du pays en ces matières premières sont considérables et ce, malgré la nette régression observée depuis 1986, dans les importations, comme l'indique le tableau XIV ci dessous, donnant les quantités importées ainsi que les prix unitaires.

**Tableau XIV ETUDE DE MARCHÉ
IMPORTATIONS DE LA COLOPHANE ET DE L'ESSENCE DE TERE BENTHINE
POUR LE QUINQUENNAL PASSE**

ESSENCE DE TERE BENTHINE : T.D. 38.08.02

ANNEE	PAYS	QUANTITE D'ESSENCE (KG)	VALEUR (DA)	QUANTITE D'ESSENCE (I)	PRIX UNITAIRE (DA)	PRIX UNITAIRE (FF)	TOTAL (KG)	PRIX UNITAIRE MAD (DA)	PRIX UNITAIRE MAD (FF)	DEPENSES DEVISES (FF)
1984	FRANCE	769	9.615	894	12.529	13.782	769	12.529	13.782	10.598.358
1985	FRANCE	860	6.047	790	8.892	9.781	681.210	3.500	3.850	2.622.658.500
	RFA	680.500	3.377.925	791.279	3.494	3.843				
	G.B.	30	699	35	23.300	25.630				
1986	FRANCE	294	4.244	342	14.435	15.878	346.444	4.328	4.760	1.649.073.440
	RFA	346.150	1.495.500	402.500	4.821	4.752				
1987	PAYS BAS	67	1.378	78	20.567	22.623	67	20.567	22.623	1.515.741
1988	FRANCE	100	5.334	116	53.940	59.334	100	53.940	59.334	5.933.400
TOTAL										4.289.779.440

T.D. : 38.08.02

COLOPHANE

ANNEE	PAYS	QUANTITE COLOPHANE (Kg)	VALEUR (DA)	PRIX UNITAIRE (DA)	PRIX UNITAIRE (FF)	TOTAL (Kg)	PRIX UNITAIRE MOYEN (DA)	PRIX UNITAIRE MOYEN (FF)	DEPENSES DEVICES (FF)
1984	AUTRICHE	3.000	9.010	4.505	4.955	852.807	3.076	3.383	2.005.046,081
	GRECE	468.900	1.384.216	2.952	3.247				
	RFA	381.907	1.230.796	3.222	3.544				
1985	FRANCE	49.100	160.605	3.270	3.597	613.547	3.085	3.393	2.081.764,971
	PORTUGAL	152.750	419.180	2.744	3.018				
	RFA	411.697	1.313.184	3.189	3.507				
1986	ESPAGNE	330.000	1.225.371	3.713	4.084	530.727	3.736	4.109	2.180.757,243
	RFA	200.727	757.925	3.775	4.152				
1987	BELGIQUE	38.000	140.694	3.702	4.072	139.657	4.774	5.251	733.338,907
	FRANCE	250	2.897	11.588	12.746				
	RFA	101.407	523.241	5.159	5.674				
1988	FRANCE	10	262	26.200	28.820	950.802	5.603	6.163	5.059.792,726
	GRECE	299.700	1.737.417	5.797	6.376				
	RFA	351.212	2.001.920	5.700	6.270				
	YUDDOHL	299.880	1.587.779	5.294	5.823				
TOTAL									13.740.699,910

Rappelons que ces matières premières sont à l'heure actuelle destinées essentiellement aux entreprises de peintures et vernis.

Nous sommes présentement, en mesure de les produire et ce, à partir de notre patrimoine forestier national, tout en préservant la nature et ces peuplements. L'intérêt d'une telle opération est immense et avantageux à bien des égards. Outre, la satisfaction des besoins du secteur des peintures et vernis, une valorisation chimique de ces produits est également envisageable. Aussi, présenterons-nous dans la troisième partie de ce travail, une étude relative à la réaction d'hydratation de l' α -pinène de l'essence de térébenthine.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA RÉACTION D'HYDRATATION DE L' α -PINÈNE DE
L'ESSENCE DE TEREBENTHINE DU PIN D'ALEP ALGERIEN DE
LA REGION DES AURES

TROISIEME PARTIE
 ETUDE DE LA REACTION D'hydratation de l' α PINENE DE
 L'essence de terebenthine DU PIN D'ALEP ALGERIEN DE
 LA REGION DES AURES

Introduction.....	54
CHAPITRE PREMIER.....	56
I-Travaux anterieurs relatifs a la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α pinène.....	56
I-A-Hydratation de l' α pinène en terpine.....	56
I-B-Hydratation directe de l' α pinène en terpinéols.....	57
II-Mécanisme de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α pinène.....	59
II-A-Rupture du noyau cyclobutanique des pinènes sans transposition.....	59
II-B-Rupture du noyau cyclobutanique des pinènes avec transposition.....	59
CHAPITRE DEUXIEME.....	63
MISE EN OEUVRE EN MILIEU HOMOGENE DE LA REACTION D'HYDRATATION DE L'ESSENCE DE TEREBENTHINE RICHE A 97% (EN PINENE).....	63
I-Conception, réalisation de l'appareillage et protocole opératoire.....	63
II-Etude de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine en milieux aqueux de solvant et d'acide perchlorique.....	66
II-A-Influence de la concentration d'acide perchlorique et du temps de réaction sur le rendement en α terpinéol, lors de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès.....	55
II-B-Influence de la température de réaction sur le rendement en α terpinéol, lors de la réaction acido-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès.....	71
II-C-Influence de la teneur et la nature du solvant dans la solution aqueuse, sur le rendement en α terpinéol, lors de la réaction acido-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès.....	72

III-Etude du mécanisme réactionnel de la réaction d'hydratation acido- catalysée de l' α .pinene de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès.....	75
IV-Etude de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine en milieu homogène aqueux d'acides organiques faibles(CH_3COOH ; CH_2ClCOOH ; CHCl_2COOH ; CCl_3COOH)	79
IV-A-Réactions d'hydratation catalysées par l'acide acétique...	79
IV-B-Réactions d'hydratation catalysées par les acides mono, di et trichloroacétiques.....	81
IV-C-Analyse de l' α .terpinéol obtenu par réaction d'hydratation catalysée par les acides di et trichloroacétiques.....	82
IV-C-1-Analyse de l'activité optique.....	83
IV-C-2-Analyse par spectroscopie infra-rouge de l' α .terpinéol...	84
IV-C-3-Analyse par C.G./S.M.de l' α .terpinéol.....	85

CHAPITRE TROISIEME

I-Choix du réacteur et critère de sélectivité.....	86
II-Mise en oeuvre, en milieu hétérogène, de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine, dans un réacteur tubulaire rempli de résine échangeuse de cations.....	88
II-A-Introduction.....	88
II-B-Etude de la cinétique de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α .pinène de l'essence de térébenthine, en milieu hétérogène, sur lit de résine échangeuse de cations.....	89
II-C-1-Influence de la concentration massique de résine sur la cinétique de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine, en milieu hétérogène.....	93
II-D-2-Appareillage et conditions opératoires de calcul.....	95
II-D-Influence du diamètre de grains de résine IRC50 et de la température de réaction sur les facteurs cinétiques.....	97
II-D-1-constantes de vitesse	97
II-D-2-Energies d'activation.....	99
II-D-3-Module de Thiele.....	100
II-D-4-Coefficient d'absorption.....	103
II-D-5-Coefficient de diffusion.....	104

III-Evolution des produits de la réaction d'hydratation de
l'essence de térébenthine, sur résine échangeuse de cations
et en milieu acide acétique et ses dérivés chlorés.....106

CONCLUSION

TROISIEME PARTIE

ETUDE DE LA REACTION D'HYDRATATION DE L' α -PINÈNE DE L'ESSENCE DE TEREBENTHINE DU PIN D'ALEP ALGERIEN DE LA REGION DES AURES

Après la deuxième guerre mondiale, le marché des matières premières (substances naturelles) était en grande partie, désorganisé, laissant libre cours à la spéculation. Par ailleurs, de tous temps et pour des raisons d'ordre climatique, météorologique ou autre, des fluctuations importantes du prix de ces produits ont existé.

Aussi, vers les années 1945-1950, un certain nombre de chercheurs ont essayé de pallier ce double état de fait. Les solutions consistaient à trouver des ^{voies} de synthèse économiques qui permettraient aux industriels ^{quoique} sinon d'être totalement indépendants des produits naturels, au moins de créer des seuils, de prix au dessus desquels la spéculation serait jugulée.

Ces voies de synthèse sont au nombre de deux.

La première est en réalité, une héli-synthèse, car elle utilise des composés naturels, l' α et le β -pinène de l'essence de térébenthine et du "pine oil", terme commercial attribué aux constituants alcooliques de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α -pinène.

Les méthodes mises en oeuvre dans la deuxième voie comportent une phase commune ; elles utilisent toutes de l'acétylène. De ce fait, on les appelle souvent "synthèse acétylénique".

Il convient de distinguer deux périodes dans la chimie des pinènes. La première, que l'on pourrait appeler la période traditionnelle concerne principalement la chimie ionique des pinènes. La deuxième période, que nous appellerons moderne, intéresse essentiellement la chimie radicalaire.

Les principaux produits dérivant de cette chimie du pinène sont l' α -terpinéol, le bornéol, l'isobornéol, l' α -fenchol ainsi que les esters et les acétates notamment.

A cela, il convient également de citer un certain nombre d'hydrocarbures terpéniques monocycliques comme sous produits de la

fabrication de ces composés précédents.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l' α -terpinéol produit par hémisynthèse à partir de l'essence de térébenthine du pin d'Alep algérien de la région des Aurès.

L'intérêt de l' α -terpinéol réside dans le fait qu'il est pratiquement possible à un parfumeur de réaliser une composition possédant l'odeur du lilas sans en utiliser son essence. D'autre part, l' α -terpinéol est un produit bon marché, il possède une excellente stabilité dans les mélanges tels que savons et détergents dans lesquels il ne produit aucune coloration. De ce fait, les quantités de terpinéol fabriquées annuellement sont de plusieurs milliers de tonnes de nos jours.

de son côté, l'acétate de terpényle est largement utilisé dans de nombreuses compositions bon marché pour lesquelles on recherche une note herbacée et lavandée.

Dans le chapitre premier, seront passés en revue les travaux antérieurs relatifs à la réaction d'hydratation de l' α -pinène ainsi que son mécanisme réactionnel. Dans le second chapitre, seront présentés les résultats obtenus lors de la mise en oeuvre de la réaction d'hydratation de l' α -pinène en milieu homogène et en présence de solutions d'acide minéral et organique. Enfin, nous terminerons cette dernière partie par un chapitre troisième consacré à l'étude de la réaction en milieu hétérogène sur résine échangeuse d'ions cationiques.

CHAPITRE PREMIER

I- Travaux antérieurs relatifs à la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α -pinène

Les premiers travaux portant sur la production d' α -terpinéol à partir de l' α -pinène, s'effectuaient en deux étapes, en passant par un intermédiaire, la terpène.

Ce n'est qu'à partir des années cinquante que les recherches se sont orientées sur l'étude directe pinène-terpinéol.

I-A- Hydratation de l' α -pinène en terpène (C₁₀H₂₀O₂)

La terpène fût discutée pour la première fois par Büchner [33], en 1820, et sa préparation n'a été réalisée que plus tard par Vogue [34] en 1827. Cependant, il a fallu attendre Wiggéro [35], en 1840, pour la préparer avec un bon rendement, en hydrolysant l' α -pinène en milieu acide et dilué. Plus tard, Hampe [36], en 1876 ; Tilden [37] ; Flavitzky [38], en 1879, et Ashan [39], en 1918, confirmèrent respectivement, les résultats de Wiggéro, en préparant la terpène par hydratation de l' α -pinène en présence des acides suivants : acide nitrique, acide chlorhydrique, acide iodique et acide phosphorique [40,41].

Koshishi duo en 1923, remarqua la présence de plusieurs constituants monoterpéniques comme produits de cette réaction d'hydratation de l' α -pinène par l'acide sulfurique. Kamiskii [42], en 1932, Kelosov [43], en 1933, et Bidd, en 1935, préparèrent la terpène, par action d'agents minéraux tels que, les métaux alcalins (bisulfates) et ceci, en faisant passer un débit continu d' α -pinène à travers une couche de bois contenant de l'acide sulfurique. Quelques années plus tard, en 1937, Ralph [44] et Nenokichi [45] préparèrent la terpène, en traitant l' α -pinène par un mélange de solutions d'acides formique ou acétique de concentration 0,11 à 0,59N et d'acide sulfurique à 50%. Büshan et Coll[46] en 1944, et Torsten [47], en 1945, obtinrent la terpène avec un bon rendement variant de 70 à 80%, en utilisant l'acide sulfurique de concentration 25,5 à 50% et des agents émulsifiants tels que : Lissapola, Nicol, gardinol, Gélatine, Colle, Acacia Arabica, Acacia catechu, Boswellia etc.

L'américain King, dans son brevet [48] traita l' α -pinène par de

l'acide sulfurique dilué en présence de 2,5% d'acide méthyl-phényl sulfonique et d'acide mahagonique de concentration variant de 1 à 10%. Il a remarqué que l'apport des acides augmentait le rendement et la vitesse de conversion de la réaction. Schanfeldt et Coll en 1949, et Jiro et Coll [49], obtinrent un bon rendement en terpène, en traitant l' α -pinène par de l'acide sulfurique de concentration 25 à 50% et un ester du polyéthylène glycol obtenu du Tall-oil. Tozo [50], en 1950, Amemiya et Coll [51], en 1951, et Matsulara [52], en 1953, sur la base de travaux exhaustifs menés sur l'hydratation de l' α -pinène remarquèrent que l'addition de butanol, d'alcool isoamylique, de cyclohexanol et de phényl éthanol à l'acide sulfurique, augmentait sensiblement la vitesse de réaction, et le rajout de 1,5% de sulfate d'argent doublait le rendement en terpène.

I-B Hydratation directe de l' α -pinène en terpinéols

L' α -terpinéol a été initialement préparé par Tilden [53], en 1878, et fût isolé pour la première fois par Bonchardet et Lafont [54], en 1886.

Tandis que, le β -terpinéol fût introduit au début du XX^{ème} siècle par Schimmel et Coll [57] en l'isolant d'un mélange de terpinéols. Le travail de Schimmel et Coll a été repris plus tard par Stephan et Helle [55], en 1902, qui ont isolé le β -terpinéol par la même méthode. Le γ -terpinéol a été synthétisé par Baeyer, en 1894, sa présence à l'état de traces avec les autres terpinéols a été aussi signalé par Ransal [59].

En 1937, Nenokishi [61] et Büshan [63], en 1944, ont préparé l' α -terpinéol par hydratation de l' α -pinène dans l'acide sulfurique. En revanche, Nank [62], en 1959, l'a obtenu toujours par hydratation de l' α -pinène, mais avec du HNO₃, du H₂SO₄ puis de l'acide toluène sulfonique et par passage sous un reflux d'acide carbonique dans une solution de benzène puis de sulfate d'ammonium.

Plus tard, George et Nicolas [64] ont identifié par chromatographie, la présence d'autres terpènes tels que limonène, camphène, terpinolène, β -pinène et tricyclène, et de plusieurs terpènes alcooliques tels que bornéol, endo-fenchol et cinéol 1-8.

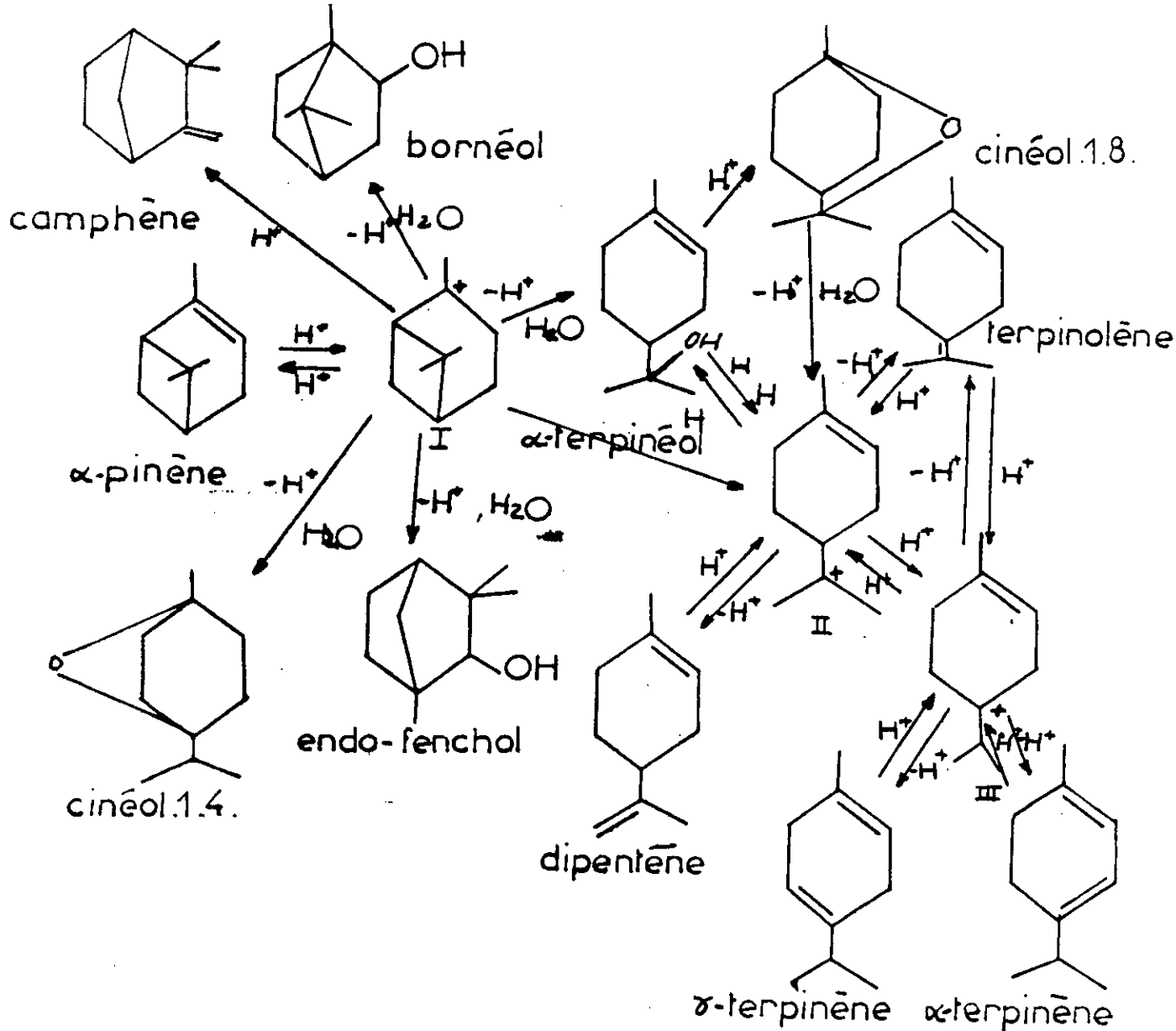
En 1956, Bukala et Burezyk [70], hydratèrent l' α -pinène, en faisant passer du SO₂ à travers un mélange porté à l'ébullition

d' α -pinène et d'eau, pris dans les rapports (1:5:1). Un bon rendement en α -terpinéol s'ensuivit.

En 1966, Morimasa [71], dans son brevet américain, obtint 66,5% d' α -terpinéol, en traitant pendant six heures et une température variant de 65 à 70°C, l' α -pinène avec un mélange complexe de $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ et CH_3COOH , dans les rapports 100:10:1.

En 1966, Sedelenikov [72] a préparé un mélange de terpinéols par traitement de l' α -pinène à l'aide d'un acide minéral, en présence d'un solvant et d'un sel ionisable.

Enfin, Koranen [74] en 1979, proposa le mécanisme de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α -pinène en présence d'acide minéral et est représenté comme suit :



II- Mécanisme de la réaction d'hydratation et d'isomérisation de l' α -pinène

L'obtention des composés mono et bicycliques de la réaction d'hydratation de l' α -pinène procède de mécanismes totalement différents. Les premiers résultent de la rupture du noyau cyclobutanique sans transposition du squelette, les seconds sont obtenus après transposition.

II-A Rupture du noyau cyclobutanique des pinènes sans transposition

La terpène ou l'hydrate de terpène, grâce à la facilité avec laquelle elle se cristallise, est connue depuis longtemps. Büchner la signala en 1820. Elle est obtenue par hydratation des pinènes des essences de térébenthine en solution alcoolique, ou en suspension aqueuse à l'aide d'acides dilués (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{HCOOH}$, etc.). Deux isomères existent, la cis et la trans-terpène. Néanmoins, seul le premier isomère fournit un hydrate bien cristallisé et facilement séparable.

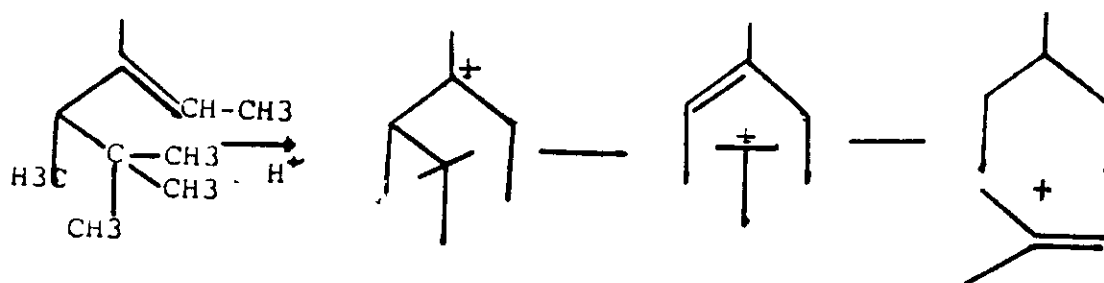
La cis et la trans-terpène, possédant un plan de symétrie, sont dépourvus d'activité optique. La déshydratation de ces produits ne peut donc conduire qu'au terpinéol racémique.

La fabrication du terpinéol à partir de la terpène a commencé en 1888. Il fût fabriqué essentiellement à partir des pinènes de l'essence de térébenthine. De nos jours des quantités importantes de terpinéol sont encore produites par cette méthode.

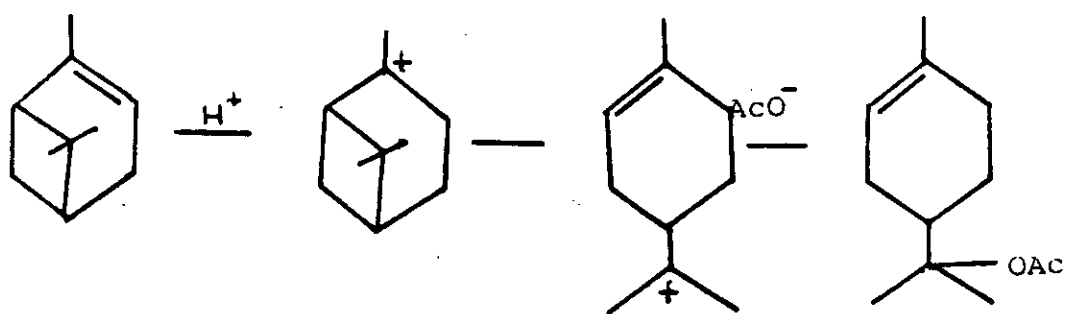
L'essence de térébenthine traitée par un acide organique anhydre, tel que l'acide acétique glacial, en présence de petites quantités d'acide minéral comme catalyseur, suit la réaction de Bertram-Wauburn. Dans ces conditions, on obtient l'acétate de terpenyle brut que l'on peut purifier par rectification. La saponification de cet acétate fournit l' α -terpinéol dont l'activité optique est de même signe que celui des pinènes de départ. Cette dernière remarque prouve que dans ce cas, la terpène ne constitue pas un intermédiaire de la réaction comme c'est généralement le cas, lorsqu'on opère avec un acide minéral plus ou moins dilué.

Bien que connu depuis très longtemps donc, le mécanisme de rupture du chaînon cyclobutanique n'a pu recevoir d'explication satisfaisante qu'en 1947 par Mosher, en se basant sur une réaction de

fragmentation, cette réaction de fragmentation comme décrite ci-dessous a été observée par Withmore et Stahly lors du traitement du tétraméthyl-2,2,3,4 Hexène-4 par l'acide chloronaphtalène sulfonique qui fournit le méthyl-3 pentène-2 d'une part, et l'isobutane d'autre part.

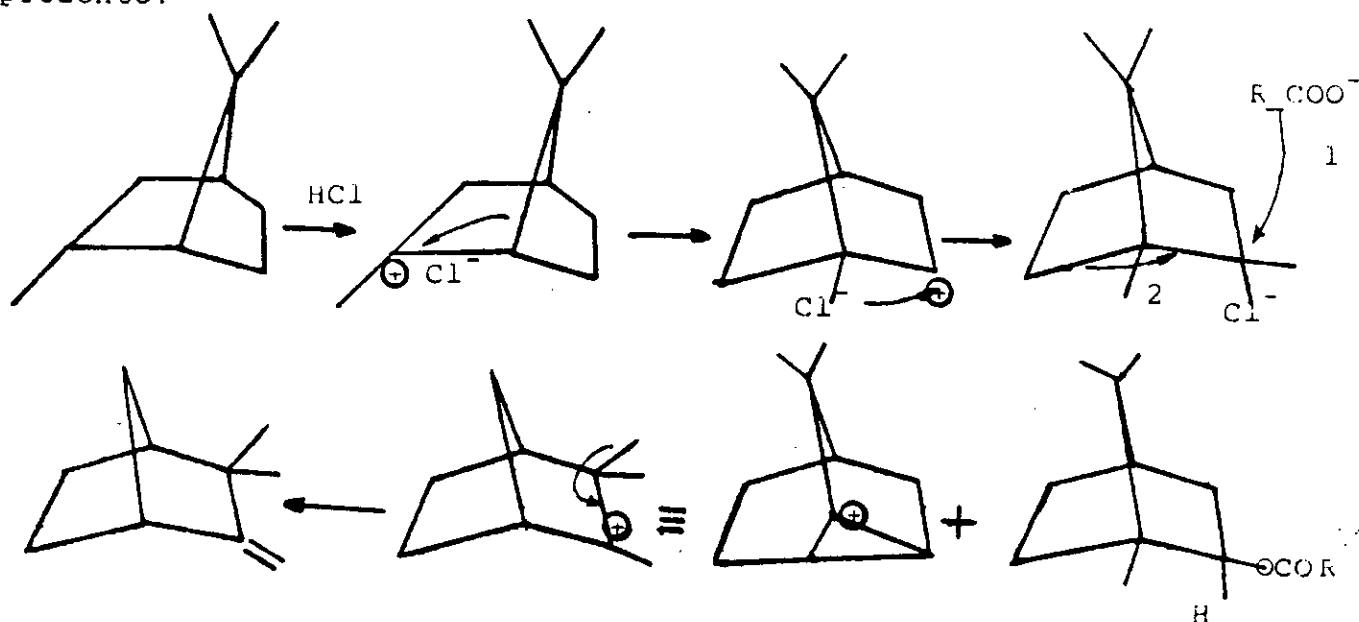


Mosher, remarquant l'analogie qui existe entre l'exemple ci-dessus et les pinènes, admet l'ouverture suivante du noyau cyclobutanique.



II-B Rupture du noyau cyclobutanique avec transposition

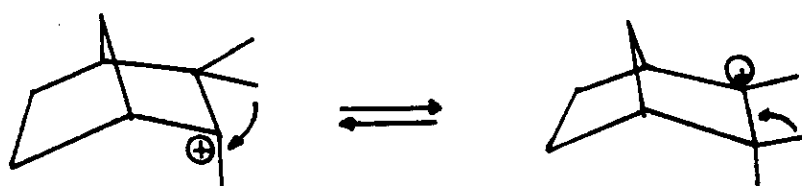
Si, au lieu d'utiliser des acides minéraux aqueux, nous utilisons des acides minéraux anhydres, et tous particulièrement l'acide chlorhydrique sec, les réactions chimiques des pinènes sont totalement différentes, comme indiquées dans le mécanisme ci-dessous présenté.



L' α - et le β -pinènes fixent l'acide chlorhydrique sec pour fournir le chlorhydrate de pinène constitué par une paire d'ions intimes dont le carbocation subit une transposition de Wagner-Merwein, avec formation stéréosélective de chlorure de bornyle.

Ce dernier hydrocarbure peut devenir le produit principal lorsque le chlorure de bornyle est traité par l'oléate ou le phénate de plomb.

Toutefois, les réactions impliquant le camphène conduisent généralement à des produits fortement racémisés. Cette racémisation a été expliquée plus tard, en faisant intervenir le réarrangement de Nametkin. En effet, le cation camphénylique est susceptible de subir le réarrangement suivant, faisant intervenir la migration d'un méthyl^{1,2}.



Les deux cations ci-dessus sont antipodaux. En laissant l'équilibre s'établir, la concentration de chacun d'eux sera égale à 50%. Le mélange obtenu sera alors racémique.

L'action des diacides, tel que l'acide oxalique, phtalique ou tetrachlorophtalique sur les pinènes conduit aux esters acides ou neutres de bornyle, et de sorte que l'hydrolyse de ces esters permet d'obtenir un bornéol fortement actif.

CHAPITRE DEUXIEME

Mise en oeuvre en milieu homogène de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine riche à 87% en α -pinène

Pour mener à bien la mise en oeuvre de la réaction, nous nous sommes au préalable intéressés à la détermination des conditions opératoires pour la production d' α -terpinéol, à l'aide de paramètres aisément accessibles expérimentalement. C'est ainsi que notre choix s'est porté sur la concentration et la nature de l'acide : minéral ou organique, la température et la polarité du milieu solvant. Cependant, avant d'aborder cette étude, nous présenterons succinctement l'appareillage utilisé pour cette réaction, tout en précisant le protocole opératoire.

I- Conception, réalisation de l'appareillage et protocole opératoire

Toute installation et équipement pour une réaction chimique nécessite, au préalable, de définir la taille et le type de réacteur. Or, parmi les réacteurs les plus largement utilisés à l'échelle laboratoire, le réacteur fermé parfaitement agité reste le plus usité. Celui-ci offre plusieurs avantages entre autres, il permet un suivi direct de la cinétique de réaction et ne nécessite pas de grandes quantités de matière première, ni d'accessoires sophistiqués tels que pompes, conduites, débitmètres, etc

Aussi, avons-nous choisi de concevoir et réaliser une installation à l'échelle laboratoire utilisant le réacteur fermé et parfaitement agité. Celle-ci est schématisée sur la figure 13.

$$r = - \frac{d[\text{pinène}]}{dt} = + K' [\text{H}^+] [\text{pinène}]^\alpha$$

Enfin, en posant $K'[\text{H}^+]=K$, la vitesse "r" de disparition de l' α -pinène s'écrira:

$$r = - \frac{d[\text{pinène}]}{dt} = K [\text{pinène}]^\alpha \quad (14)$$

aussi en choisissant une méthode intégrale de calcul de la constante de vitesse, l'équation (14) se simplifie comme suit:

$$K = \frac{1}{t} \lg\left(\frac{97,2}{x}\right) \quad (15)$$

ou "x" est le pourcentage en aire en α -pinène donné par l'intégrateur du chromatographe.

Les valeurs des constantes de vitesses sont présentées dans le tableau IXX suivant

TABLEAU IXX: Calcul de la constante de vitesse de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine.

- Concentration d'acide perchlorique: 0,06N
- Volume de l'essence térébenthine : 65,4 cm³
- Volume du solvant: 145 cm³ (95% pourcentage de solvants dans l'eau)
- Température du mélange réactionnel : 75°C

Temps (min)	Taux de conversion de l' α -pinène (%)	Constante de vitesse $k \cdot 10^5$ (sec)
64	27,6	8,92
101	41,5	9,70
164	54,7	9,70
321	81,8	9,80
404	87,9	9,85

L'examen de ces valeurs montre de légers écarts entre elles. Aussi, pouvons-nous conclure que l'ordre de la réaction est égale à l'unité.

IV Etude de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine en milieu homogène aqueux d'acides organiques faibles (CH₃COOH, CH₂ClCOOH, CHCl₂COOH, CCl₃COOH)

Dans des conditions opératoires similaires à celles déjà établies, lors de la réaction d'hydratation par un acide minéral fort HClO₄, nous avons entrepris l'étude de cette même réaction catalysée à présent par des acides organiques faibles, en l'occurrence l'acide acétique et ses dérivés organiques chlorés, les acides mono, di et trichloroacétique. Ces derniers ont été choisis en raison de leurs constantes d'acidité relativement élevées par rapport à celle de l'acide acétique. L'influence des quantités d'acide et d'eau exprimées en moles, sur le rendement de la réaction en α -terpinéol menée à température de 22°C, a été précisée.

IV-A Réaction d'hydratation catalysée par l'acide acétique

Nous avons résumé dans le tableau XX ci dessous, les résultats obtenus en évaluant le taux de conversion en α -pinène et la sélectivité globale en α -terpinéol, en acétate de terpenyle, en cinéol 1-8 et en terpinolène.

TABLEAU XX: Evolution de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine, en milieu aqueux d'acide acétique, conduite dans les conditions suivantes:

-Quantité d'essence de térébenthine : 0,4 mole, soit un volume de 65,4 cm³

-Température de réaction : 22°C

Essai N°	Temps réact (h)	Quant d'eau (mole)	Quantité d'acide acétique (mole)	taux de convers de l' α -pinène (%)	Sélectivité globale en produits %			
					acétate de terpényl	α -terpinéol	cinéol 1-8	terpinolène
1	17	0,2	0,4	43,1	29,6	57,6	0,8	1,0
2	17	0,4	0,4	62,2	14,3	55,7	1,0	1,2
3	17	0,6	0,4	80,3	15,4	56,0	1,1	1,3
4	17	0,8	0,4	77,3	8,4	56,5	1,3	1,1
5	17	1,2	0,4	65,4	6,0	60,7	1,5	1,0
6	17	2,4	0,4	31,1	3,8	38,9	1,5	1,3
7	17	0,4	0,2	30,3	7,6	41,5	1,3	1,0
8	17	0,4	0,6	69,5	17,4	40,6	1,0	1,3
9	24	0,4	0,4	66,7	10,6	55,1	0,8	1,2
10	48	0,2	0,4	52,7	25,7	45,0	1,0	1,3
11	48	0,3	0,5	77,5	7,4	40,3	1,1	1,3
12	48	0,4	0,4	95,8	8,9	48,3	1,0	1,3

L'examen des valeurs du tableau XX montre tout d'abord que l' α -terpinéol obtenu est mélangé non seulement à des monoterpènes et à des alcools et éthersoxydes monoterpéniques, comme dans le cas de la réaction par l'acide minéral fort, mais aussi à son ester, à savoir l'acétate de terpényle. De plus, nous remarquons que les proportions d'acétate de terpényle et d' α -terpinéol diminuent avec le temps de réaction, tandis que le taux de conversion de l' α -pinène ne cesse d'augmenter. Ceci laisse supposer l'apparition et la formation d'autres produits confirmés d'ailleurs par les valeurs du tableau XX

en monoterpènes, en alcools et en étheroxydes. Par ailleurs, l'influence de la quantité d'eau et d'acide s'établit comme suit:

-une faible quantité d'eau (cas des réactions 1 et 10), empêche l'hydratation de se poursuivre

-une quantité croissante d'acide à pour effet d'augmenter le taux de conversion en α -pinène et la production d'acétate de terpényle, en revanche l' α -terpinéol passe par une valeur maximale (réactions 7,2 et 8)

-une quantité croissante d'eau augmentant la polarité du milieu, à pour effet de diminuer la teneur en acétate de terpényle, le taux de conversion en α -pinène et de favoriser la formation d' α -terpinol jusqu'à une valeur optimale (réactions n°4 et 5).

Aussi, les conditions opératoires optimales de production d' α -terpinéol, par réaction d'hydratation catalysée par l'acide acétique de l'essence de térébenthine, semblent être les suivantes:

-mélange équimolaire d' α -pinène de l'essence de térébenthine et d'acide acétique glacial

-rapport molaire d'eau équivalent à 1 fois et demi celui de l'acide ou d' α -pinène.

IV-B Réaction d'hydratation catalysée par les acides, monodi et trichloroacétiques

Les résultats forts encourageant obtenus avec l'acide acétique, nous ont permis de poursuivre nos investigations, en utilisant les dérivés halogènes de cet acide, à savoir les acides mono, di et trichloroacétiques. Ce choix a été motivé par les valeurs plus élevées des constantes d'acidité de ces dérivés augmentant ainsi la polarité du milieu. Nous présentons donc les valeurs des résultats obtenus dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI: Evolution de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine en milieu aqueux d'acides mono, di et trichloroacétiques, dans les conditions suivantes :

-Température de réaction : 25°C

- Quantité d'essence de térébenthine : 16,3 cm³ soit 0,1 mole

- Quantité d'acides halogènes: 0,1 mole

Catégorie d'acides halogènes	Quant d'eau (mole)	Temps de réaction (h)	Taux de conver de l' α pinène (%)	Sélectivité globale en produits (%)		
				cinéol 1-8	barnéol	α -terpinéol
acide mono-chloroacétique (CH ₂ ClCOOH)	0,05	21	43	traces	traces	80,1
	0,10	17	16	traces	traces	89,9
acide di-chloroacétique (CHCl ₂ COOH)	0,05	11	76	2	2	70,2
	0,10	7	73	2	traces	90,5
	0,15	23	67	traces	traces	99,9
acide tri-chloroacétique (CCl ₃ COOH)	0,05	8	81	traces	10	59,1
	0,10	8	80	4	1	78,8
	0,15	8	41	traces	traces	99,9

Les résultats du tableau XXI confirment nos présomptions. En effet, la réaction d'hydratation est favorisée, la sélectivité en α -terpinéol avoisine les 100%, lorsqu'on travaille avec un mélange équimolaire d' α -pinène et d'acide organique halogéné relativement polaire, tel que l'acide dichloroacétique ou trichloroacétique, et un rapport molaire d'eau équivalent à une fois et demi celui de l'acide correspondant.

IV-C Analyse de l' α -terpinéol obtenu par réaction d'hydratation catalysée par les acides di et trichloroacétiques

L'étude analytique de l' α -terpinéol pratiquement pur comme produit final de la réaction a consisté en une analyse de son

pouvoir rotatoire dénotant son activité optique d'une part, et une analyse par spectroscopie I.R et par C.G/S.M d'autre part.

IV-C-1 Analyse de l'activité optique

Le produit de la réaction d'hydratation a été soumis à une analyse de son pouvoir rotatoire, en utilisant un polarimètre OGAWA-SEIKI CO,LTD dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Lampe à vapeur de sodium
- Cellule thermostatée de longueur 10cm
- Solvant éthanol
- Concentration du produit dans l'éthanol 5%

Le résultats obtenus sur ces essais montre une forte densité optique avec un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25}$ de $+98^\circ$ et un pourcentage énantiomère évalué par le rapport des $[\alpha]_D^{25}$ de l' α -terpinéol pur (106,5) et du produit, de l'ordre de 92%. Ceci dénote que la réaction est stéréosélective et suit le mécanisme de Bertram-Waulbaur tel que représenté sur la figure 16 ci-dessous.

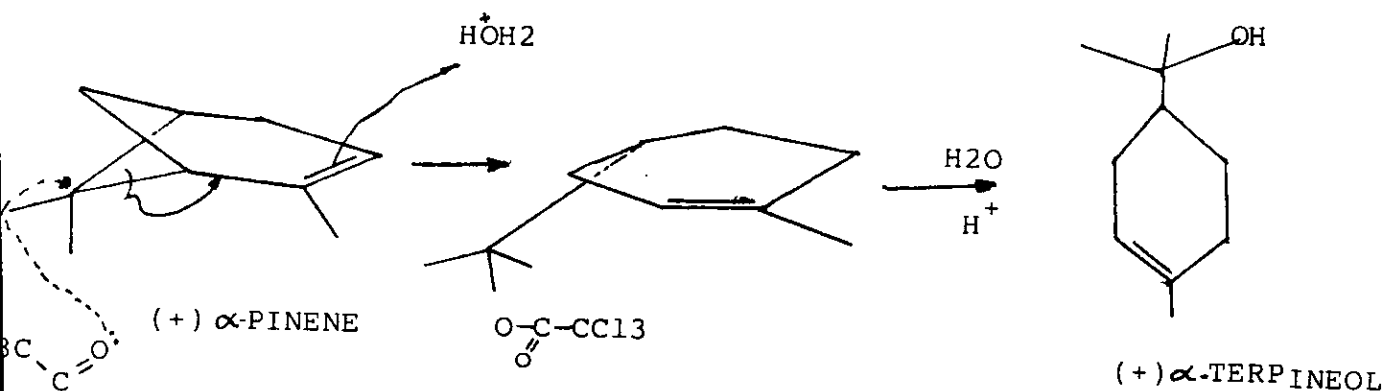


Figure 16: Mécanisme de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l' α -pinène en présence d'acide organique

Nous remarquons par ailleurs, que l' α -pinène ne passe plus par la terpène ou para-menthène 1.8, intermédiaires de la réaction catalysée par les acides forts et conduisant en tout état de cause à un α -terpinéol racémique.

menée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer type 983G. L'échantillon a été déposé, sous forme d'un film mince liquide, sur une pastille de KBr. L'intervalle du domaine d'absorption a été choisi entre 4000 et 300 cm^{-1} . Le spectre type enregistré est représenté sur la figure 17 ci-dessous.

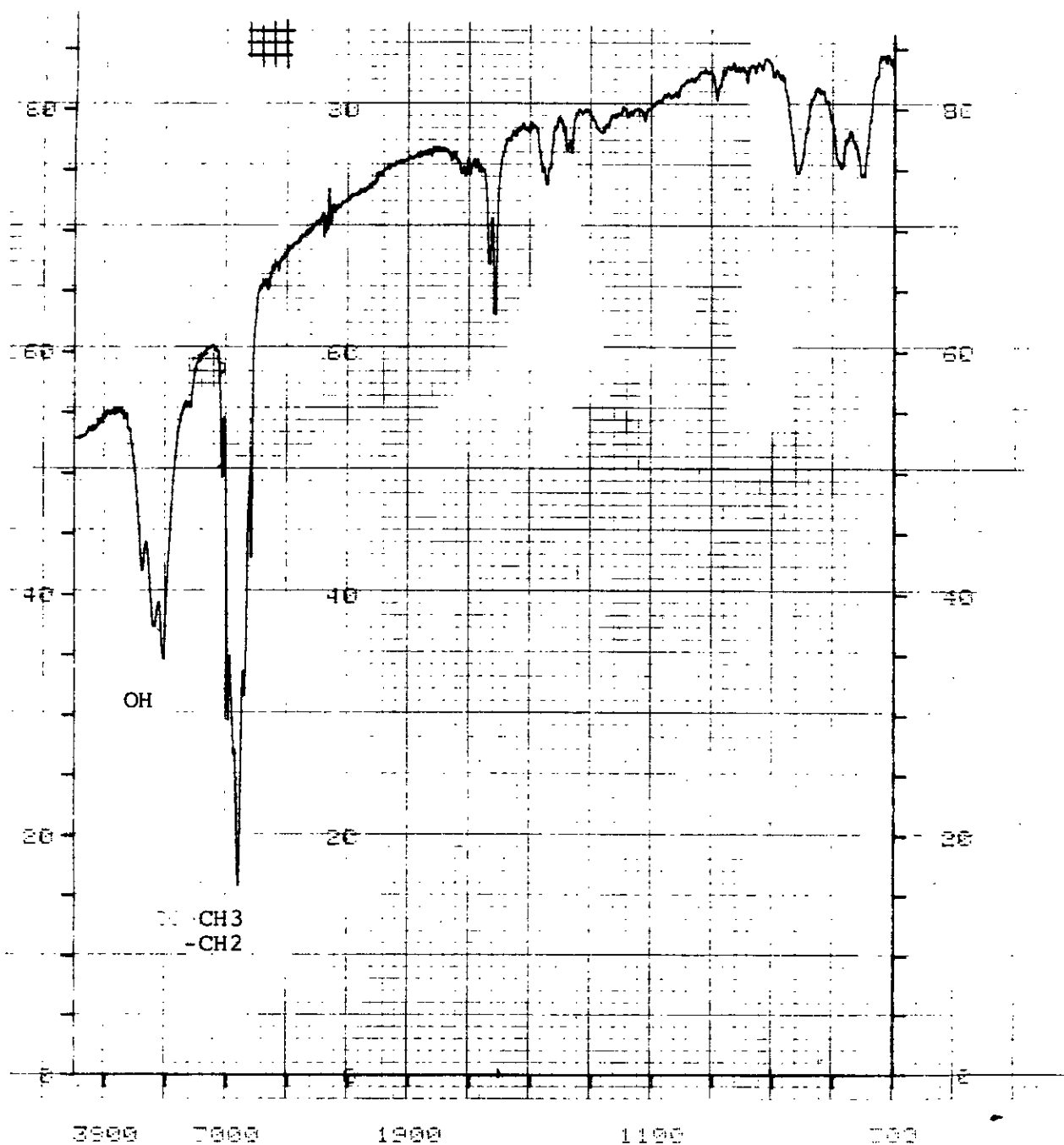


Figure 17: Spectre infra-rouge de l' α -terpinéol obtenu

Ce spectre montre plusieurs bandes d'absorption caractéristiques de l' α -terpinéol:

- une bande comprise entre 3550 et 3420 cm^{-1} attribuée au groupement OH

- deux bandes d'absorption situées de 1450 cm^{-1} attribuées aux liaisons des groupes $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$

- et enfin une bande d'absorption vers 1640 cm^{-1} attribuée à la double liaison

IV-C-3 Analyse par C.G/S.M de l' α -terpinéol

Dans les conditions opératoires identiques à celles précédemment établies, lors de l'analyse de l'essence de térébenthine, nous avons soumis le produit de la réaction obtenu à une analyse par C.G/S.M.

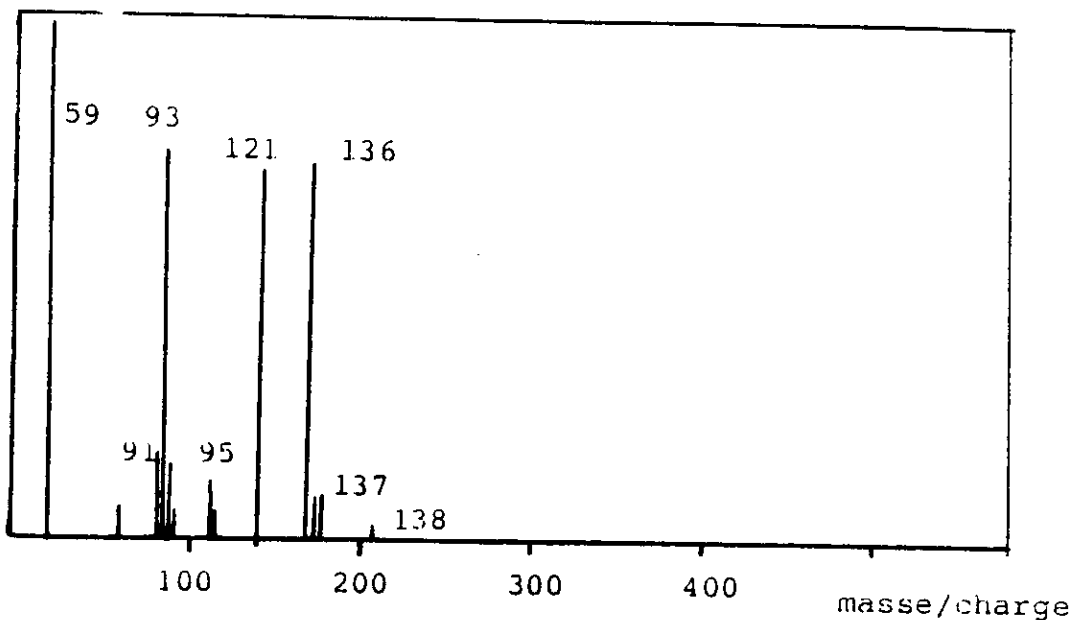


Figure 18 : Spectre C.G/S.M de l' α -terpinéol obtenu

Le spectre obtenu et représenté sur la figure 18, est caractéristique de l' α -terpinéol eu égard aux fragments les plus significatifs enregistrés à savoir aux masses respectivement de 59, 79, 91, 93, 95, 121, 136

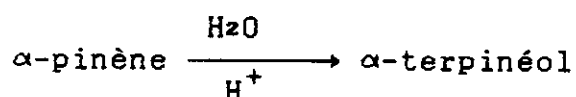
CHAPITRE TROISIEME

Mise en oeuvre, en milieu hétérogène, de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès, riche à 97% en α -pinène, sur résine échangeuse de cations.

avant de commencer cette étude, nous aborderons les critères de sélectivité ayant prévalu au choix du réacteur tubulaire, dans la mise en oeuvre de la réaction d'hydratation sur résine échangeuse de cations. Par la suite, nous traiterons dans la partie expérimentale de la cinétique de la réaction et des facteurs l'influençant. Nous terminerons par une analyse des produits de la réaction obtenus dans les conditions optimales.

I- Choix du réacteur et critère de sélectivité

Dans le cas des systèmes réactionnels complexes, c'est le plus souvent la notion de sélectivité qui sert de base au choix du type de réacteur à mettre en oeuvre. En effet, la rentabilité de la réaction est directement liée à la sélectivité de la transformation du réactif en un ou plusieurs produits recherchés. Soit la réaction d'hydratation acido-catalysée de l' α -pinène en α -terpinéol.



En affectant un indice 2 à l' α -terpinéol et 1 indice à l' α -pinène, la sélectivité globale $S_{2,1}$, dans un réacteur fermé s'écrit :

$$S_{2,1} = \frac{\Delta n_2}{\Delta n_1} \quad (16)$$

où n représente le nombre de moles de chacune des espèces 1 et 2.

Alors que la sélectivité instantanée $s_{2,1}$ est défini par la réaction :

$$s_{2,1} = \frac{dn_2}{dn_1} \quad (17)$$

Dans un réacteur tubulaire, la sélectivité instantanée $s_{2,1}$ évoluera tout au long du réacteur, au fur et à mesure que la conversion ira en augmentant. Aussi, cette dernière pourra s'écrire

en fonction des débits molaires F du réactif 1 et du produit 2.

$$s_{2,1} = \frac{\Delta F_2}{\Delta F_1} \quad (18)$$

Quant à la sélectivité globale $S_{2,1}$, elle s'exprimera par l'intégrale suivante :

$$S_{2,1} = \frac{1}{F_{1s} - F_{1e}} \int_{F_{1e}}^{F_{1s}} s_{2,1} dF_1 \quad (19)$$

où F_e et F_s désignent respectivement les débits molaires à l'entrée et la sortie du réacteur. En revanche, dans le cas d'un réacteur parfaitement agité et continu, la sélectivité globale $S_{2,1}$ est identique à la sélectivité instantanée $s_{2,1}$ et s'écrit :

$$S_{2,1} = s_{2,1} = \frac{\Delta F_2}{\Delta F_1} \quad (20)$$

Notre choix s'est donc porté sur le réacteur tubulaire du fait qu'il conduit aux mêmes performances qu'un réacteur discontinu travaillant dans les mêmes conditions. De plus, ayant déjà observé précédemment (Chapitre II) une diminution de la sélectivité instantanée $s_{2,1}$ en α -terpinéol en cours de réaction, choisir un réacteur tubulaire conduirait donc à un meilleur rendement en α -terpinéol qu'un réacteur parfaitement agité et continu, comme le montre la figure 18 ci-dessous représentant l'évolution de la sélectivité en α -terpinéol en fonction du taux de conversion de l' α -pinène.

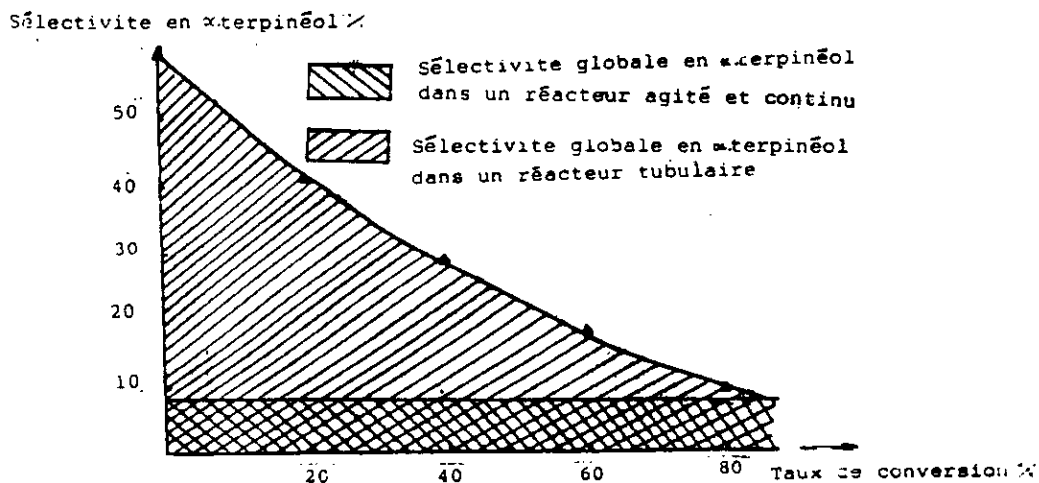


Figure 19 : Influence du type de réacteur sur la sélectivité globale en α -terpinéol

II- Mise en oeuvre, en milieu hétérogène, de la réaction d'hydratation de l'essence de terebenthine, dans un réacteur tubulaire rempli de résine échangeuse de cations.

II-A Introduction

La catalyse hétérogène par résine échangeuse d'ions suscite depuis une cinquantaine d'années un vif intérêt [77,78] marqué par le nombre sans cesse croissant de publications et brevets, et ce, en raison des multiples avantages qu'elle présente. En effet, le catalyseur est parfaitement séparé des produits de la réaction et les opérations en continu sur colonne sont possibles. De plus, le degré de pureté de produit obtenu est souvent supérieur, du fait qu'il est possible d'éliminer les réaction parasites, en jouant sur la sélectivité du catalyseur d'un point de vue porosité et réticulation.

Les pores d'une résine échangeuse d'ions en contact avec une solution, se remplissent de solvant, des solutés et de l'ion associé à la résine (dans notre cas le proton).

Ce dernier est mobile et solvaté dans des conditions en principe peu différentes de celles correspondant, à une solution homogène.

Aussi, il est vraisemblable que cet ion associé, par lequel se manifeste l'activité dans les pores de la résine, qu'en solution homogène ; ce qui revient à dire que le mécanisme réactionnel est le

même en présence de résine ou d'acide libre. Selon Helfferich [78], cette hypothèse est raisonnablement bien confirmée par les observations expérimentales qui montrent que l'ordre des réactions chimiques vraies est le même dans les deux cas et leurs énergie d'activation restent similaires.

Ainsi la catalyse des réactions chimiques, en phase liquide, par résine échangeuse de cations n'est donc pas un vrai cas de catalyse hétérogène, mais peut être décrite d'une manière plus adéquate comme une catalyse homogène dans des pores contenant la solution.

Les principales différences entre une catalyse par un acide libre et une catalyse par une résine échangeuse de cations résident dans le fait que la réaction ne se déroule que dans les pores, là où est présent le proton H^+ . Les réactifs doivent pouvoir y diffuser et les produits en ressortir. La matrice et le groupe fonctionnel de la résine échangeuse peuvent contribuer à effectuer la réaction. On conçoit dès lors, que du point de vue de la sélectivité, l'échangeur solide présente des propriétés différentes de celles de l'acide libre.

II-B Etude de la cinétique de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine sur résine échangeuse de cations

Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler d'une catalyse hétérogène, la catalyse par résine échangeuse d'ions présente dans sa mise en oeuvre des analogies avec cette dernière. On trouve en particulier, les trois étapes essentielles :

- Diffusion des réactifs et des produits à travers la couche limite qui entoure le grain de résine.
- Diffusion à l'intérieur de la particule de résine.
- Réactions sur les sites actifs en surface mais aussi en volume, dans les pores.

Saletan et White [79] ont montré que dès que le module de pénétration qui n'est autre que l'inverse du module de Thiele ϕ est supérieur à 1, le volume total de la résine participe à la réaction à des concentrations proches de la concentration de surface. Ceci est généralement le cas pour des diamètres particuliers ne dépassant pas 100 micromètres.

Les résines sont en outre, particulièrement adaptées à une

utilisation en lit fixe. Elles possèdent en effet, des propriétés de rétention aussi bien en milieu organique, par effet de solvation (les molécules polaires étant fortement retenues) qu'en milieux aqueux ou polaire où l'on observe un partage de soluté.

Dans le cas de notre réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine, le choix du solvant s'est porté sur l'acide acétique eu égard aux résultats déjà observés précédemment, en milieu homogène.

Dans ce qui suit, nous supposerons que l'essence de térébenthine est réduite au seul α -pinène et que la résistance dans la pellicule du liquide entourant le grain de catalyseur est négligeable. Ces hypothèses simplificatrices permettent donc d'admettre que les concentrations de l' α -pinène dans les grains de catalyseur et en solution sont égales et que la diffusion interne à lieu dans une pellicule de solide de faible épaisseur comparativement au diamètre du grain.

La vitesse du procédé dans ce cas peut être décrite par l'équation (21) suivante :

$$\frac{-1}{V} \frac{dN_A}{dt} = K_s \cdot a \cdot (C_{As} - C_A) \quad (21)$$

où V désigne le volume réactionnel, N_A le flux de diffusion de l' α -pinène, t le temps, K_s la constante de vitesse du système, a: surface spécifique du grain de catalyseur, C_{As} la concentration de l' α -pinène à la surface du grain et C_A la concentration de l' α -pinène en solution.

Cette équation est valable dans la pellicule du solide appelée zone de réaction, où la concentration C_A décroît pour atteindre zéro.

Aussi, l'équation (21) peut s'écrire :

$$\frac{-1}{V} \frac{dV_A}{dt} = K_s \cdot a \cdot C_{As} \quad (22)$$

Boyd, Adamson et Meyers [81] ont défini un coefficient de transfert de matière dans le solide par la relation (23)

$$K_s \cdot a = \frac{D_A \cdot \pi^2}{r^2}$$

où D_A désigne le coefficient de diffusion de l' α -pinène, r le rayon du grain.

Comme le coefficient de diffusion interne est difficile à évaluer, quantitativement, Welers [81] proposa un module géométrique tandis que Thiele [82] une méthode simplifiée applicables aux réactions du premier ordre. Aussi, dans le cas d'une particule sphérique, si nous considérons la réaction $A \longrightarrow B$ du 1er ordre et irréversible, le bilan de matière, dans le grain de catalyseur, conduit aux équations (24) et (25) suivantes :

- pour le reactif A :

$$\frac{\delta C_A}{\delta t} = D_A \frac{\delta^2 C_A}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta C_A}{\delta r} - k C_A \quad (24)$$

- pour le produit B :

$$\frac{\delta C_B}{\delta t} = D_B \frac{\delta^2 C_A}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta C_B}{\delta r} - k C_B \quad (25)$$

La résolution des équation (24) et (25) ne peut se faire qu'en admettant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} t > 0 ; C_A &= C_{AS} \quad \text{quand} \quad r = r_p \\ C_B &= C_{BS} \quad \quad \quad r = r_p \end{aligned}$$

où r_p rayon des particules solides.

Ainsi, en régime permanent, la solution de l'équation (24) s'écrit:

$$C_A = C_{AS} \frac{r_p - \sinh r \sqrt{\frac{k}{D_A}}}{r \sinh r_p \sqrt{\frac{k}{D_A}}} \quad (26)$$

avec un module de Thiele ϕ définie par la relation (27)

$$\phi = r_p \sqrt{\frac{k}{D_A}} \quad (27)$$

La vitesse de la réaction chimique avec diffusion dans un grain de catalyseur s'écrira donc :

$$v = K_s \cdot C_A \text{ moy} \quad (28)$$

K_s constante de vitesse du système peut être définie par la relation:

$$K_s = \lambda \cdot K_e \cdot C_e \quad (29)$$

où λ désigne le coefficient d'absorption, défini par la quantité du

réactif A dans la résine gonflée rapportée à celle dans la solution externe.

La vitesse maximale v_{max} atteinte lorsque toute la surface de la résine a réagi s'exprimerait par la relation (30)

$$v_{max} = K_s \cdot CAs \quad (30)$$

Le rapport de la vitesse de la réaction chimique avec diffusion v à la vitesse maximale v_{max} , nommé par Thiele coefficient d'efficacité η_e s'écrit :

$$\eta_e = \frac{v}{v_{max}} = \frac{C_{moy}}{CAS} \quad (31)$$

Ainsi la vitesse v de la réaction chimique s'écrirait :

$$v = K_s \cdot CAS \cdot \eta_e \quad (32)$$

Plusieurs auteurs [83 à 86] ont déterminé le module de Thiele ϕ à partir de la relation (33) ci-dessous :

$$\eta_e = \frac{3}{\phi} \left(\frac{3}{\operatorname{tgh}\phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (33)$$

La variation du coefficient d'efficacité η_e en fonction du module de Thiele est représenté par la figure 21.

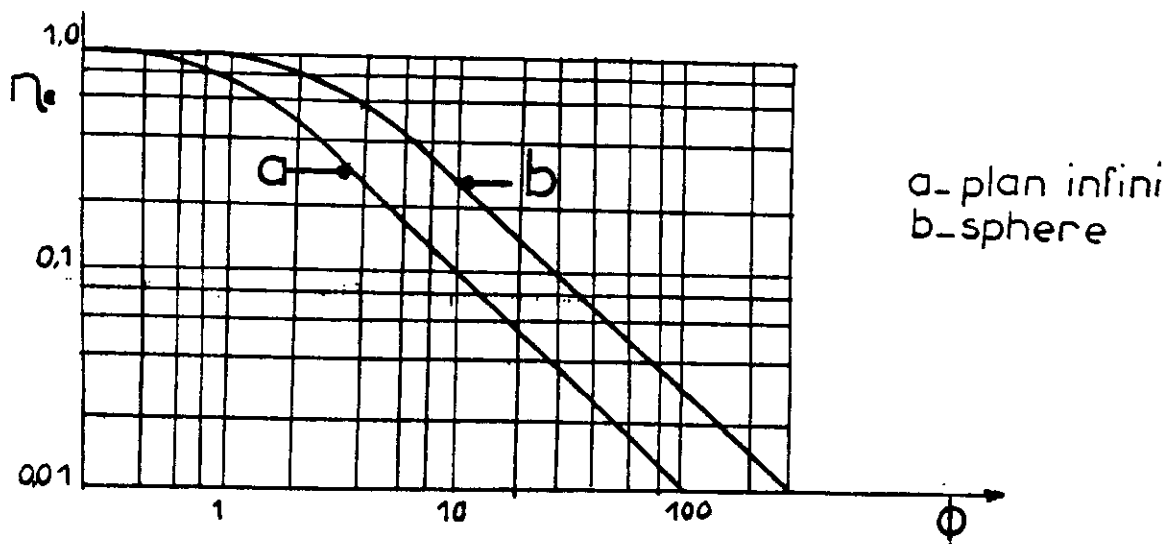


Figure 21 : Influence du module de Thiele sur le coefficient d'efficacité

Par ailleurs, Helfrich [78] dressa un tableau de valeurs des efficacités η_e obtenues pour des modules ϕ variant entre 0,1 et 100. Nous avons pu remarquer que pour des valeurs de ϕ comprises entre 1

et 10, l'efficacité η_e avoisine l'unité et la vitesse de réaction v ne varie plus, avec le diamètre des grains, du catalyseur et que pour des valeurs de ϕ supérieur à 15, l'équation (33) se réduit à l'expression (34)

$$\eta_e = 3/\phi \quad (34)$$

III-C Partie expérimentale de la mise en oeuvre de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine, en milieu hétérogène, sur lit de résine échangeuse de cations.

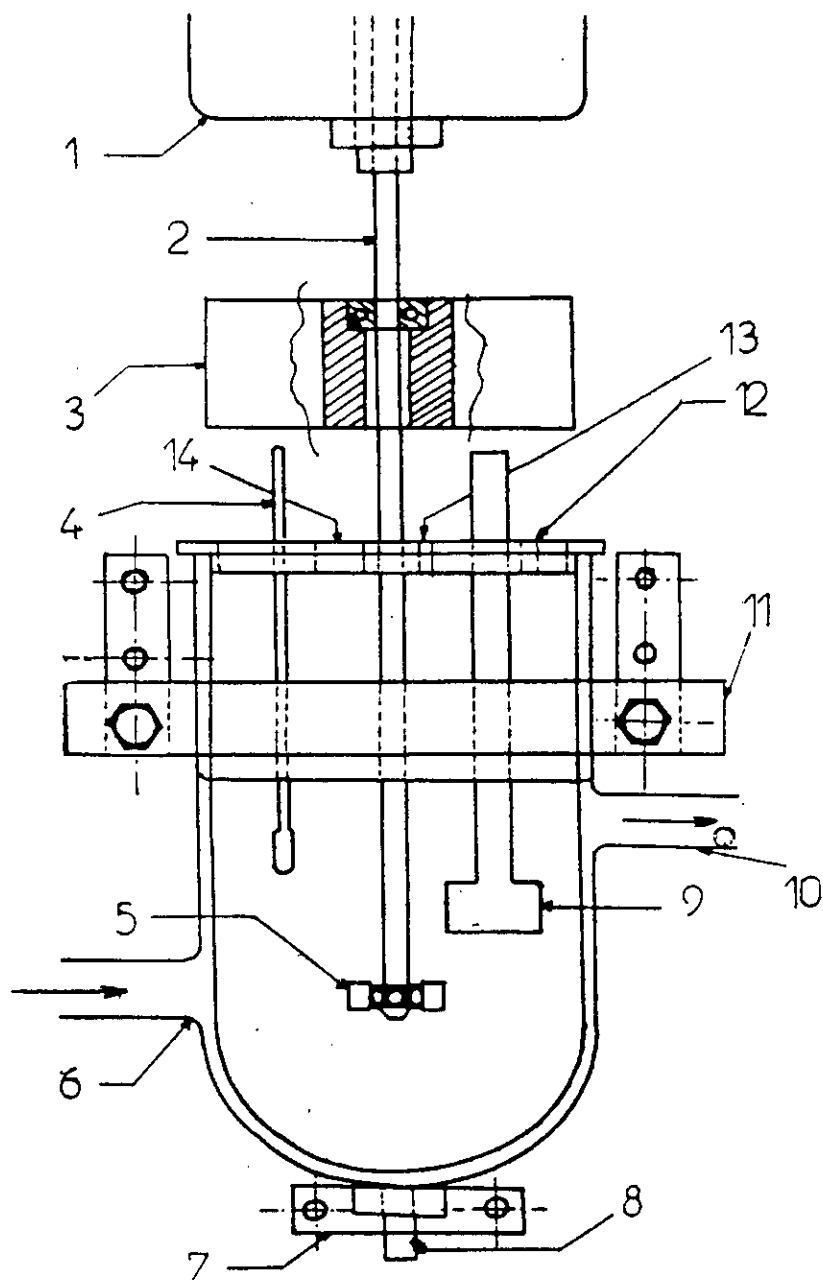
Pour mener à bien la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine, en milieu hétérogène, l'étude de transfert de matière accompagnant celle-ci s'avère nécessaire. Aussi pour déterminer les conditions opératoires optimales, favorisant la réaction chimique d'hydratation, nous avons été amené à évaluer les énergies d'activation, le module de Thiele, le facteur d'efficacité et le coefficient de diffusion de l' α -pinène dans la résine.

Cependant, avant d'aborder ces aspects de mise en oeuvre de la réaction, nous présenterons dans le paragraphe suivant l'influence de la concentration de la résine sur la cinétique de la réaction.

II-C-1 Influence de la concentration massique de résine sur la cinétique de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine en milieu hétérogène.

Pour déterminer l'influence de la concentration de résine sur la cinétique de la réaction, nous avons eu recours au même réacteur fermé utilisé lors de la mise en oeuvre de la réaction, en milieu homogène. Aussi, nous fait varier la masse d'une résine de type IRC50 (Prolabo) faiblement cationique et macroporeuse tout en laissant constants les autres paramètres à savoir des particules de résine de diamètre 40 μ m, un volume de solution (essence de térébenthine, acide acétique et eau distillée) de 100cm³ et une température de 50°C.

La résine IRC50 dont les caractéristiques sont resumées ci-dessous, est au préalable séchée à l'étuve à 105°C, puis tamisée afin de ne retenir que les fractions granulométriques de notre choix.



Légende

- 1- moteur électrique.
- 2- arbre d'agitation.
- 3- roulement à bille.
- 4- thermomètre.
- 5- agitateur à palettes (04 palettes).
- 6- entrée d'eau de chauffage.
- 7- support de réacteur.
- 8- conduite de vidange.
- 9- chicane.
- 10- sortie d'eau de chauffage.
- 11- bride métallique de serrage.
- 12- couvercle.
- 13- entrée d'azote.
- 14- orifice de prélèvement d'échantillons.

Echelle:1/2

Figure 13 : Schéma du Montage expérimental

En respectant les normes Holland-Chapman, le réacteur d'un volume de $662,7 \text{ cm}^3$, se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 7,5cm et de hauteur 10cm. Cette hauteur prend en considération toute élévation du niveau du liquide, pendant l'agitation. Le réacteur se termine à sa partie inférieure, par une hémisphère de diamètre égale à celui du réacteur. Cette forme a pour effet de diminuer le phénomène de Vortex qui se forme lors de l'agitation. Le corps du réacteur est en verre pyrex d'épaisseur 2mm. Celui-ci offre l'avantage d'être transparent et d'accepter tout réactif et produits corrosifs.

Un agitateur à quatre palettes de diamètre 2cm, assure l'agitation du mélange réactionnel. Celui-ci est monté sur un moteur électrique, d'une puissance de 110 Watts, alimenté en 220 Volts et muni de plusieurs vitesses d'agitation.

Le réacteur se ferme à l'aide d'un couvercle amovible possédant deux ouvertures, l'une pour le prélèvement des échantillons et l'autre pour assurer un barbotage au moyen d'un courant d'azote, afin d'éviter toute réaction secondaire d'oxydation. L'étanchéité du réacteur est assurée par un bride de serrage. Enfin, le réacteur est muni d'une deuxième paroi en verre pyrex, servant d'enveloppe et dans laquelle circule de l'eau thermostatée permettant de rechauffer le mélange réactionnel et de travailler dans des conditions parfaitement isothermes.

Le protocole opératoire mis en oeuvre, pour l'étude de la réaction en milieu homogène d'acide perchlorique et de solvant, est le suivant.

Dans le réacteur sont versés 0,4 mole d' α -pinène correspondant à un volume de 65,4ml d'essence de térébenthine extraite à partir de la gemme de pin d'Alep, et un volume de 145 ml d'une solution aqueuse d'un solvant organique (acétone, méthyl-éthyl cétone, méthanol, dioxane) pour homogénéiser le système. A ce mélange, est additionné une quantité d'acide perchlorique, versée goutte à goutte. Le tout est balayé par un courant d'azote. Des prélèvements de 5ml de mélange réactionnel sont effectués à des intervalles de temps réguliers, auxquels sont ajoutés 5 ml d'éther diéthylique afin de séparer la phase organique de la phase aqueuse. La partie organique est reprise

et soumise à une distillation sous pression réduite pour éliminer l'acétone et l'éther. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, dans les conditions opératoires précédemment établies. Cette analyse chromatographique offre l'avantage de suivre simultanément l'évolution des réactifs et des produits en cours de réaction.

II- Etude de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine en milieu aqueux de solvant et d'acide perchlorique

Pour mener à bien cette étude, nous nous sommes fixés à déterminer les conditions optimales de mise en oeuvre de la réaction, à l'aide de paramètres aisément accessibles expérimentalement. C'est ainsi que nous étudierons les influences respectivement, de la concentration d'acide perchlorique et du temps de la réaction, de la température et enfin de la nature du solvant organique en milieu aqueux.

II-A Influence de la concentration d'acide perchlorique et du temps de réaction sur le rendement en α -terpinéol, lors de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès

L'intérêt de cette étude réside dans l'établissement des courbes cinétiques de sélectivités ou rendement en α -terpinéol obtenus pour différentes concentrations d'acide perchlorique. Nous avons donc effectué la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine avec trois concentrations différentes d'acide 0,05; 0,06; 0,065N et ce, en maintenant constants les autres paramètres opératoires:

- un volume de 65,4 cm³ d'essence de térébenthine correspondant à 0,4 mole d' α -pinène;

- un volume de 144 cm³ d'une solution aqueuse d'acétone comme solvant (95% d'acétone dans l'eau).

- température du mélange réactionnel : 75°C.

Ces réactions d'hydratation ont été suivies en évaluant par chromatographie en phase gazeuse, les constituants suivants: α -pinène (1), α -terpinéol (2), bornéol (3), endo-fenchol (4), cinéol 1-8 (5), cinéol 1-4 (6), camphène (7), β -pinène(8), Δ 3-carène (9), α -terpinène (10), γ -terpinène (11), terpinolène (12)

et $C_{20}H_{32}$, susceptibles d'être présents dans les prélèvements effectués à des intervalles de temps réguliers. Aussi, dans les tableaux suivants, XV a, XV b et XV c nous avons réuni les valeurs de sélectivité instantanée en produits, obtenues, lors de ces réactions d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine, avec les trois concentrations d'acide perchlorique 0,05; 0,06 et 0,065N.

Tableau XV: Influence de la concentration d'acide perchlorique sur la réaction d'hydratation acide-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep, menée dans les conditions suivantes:

- Volume d'essence de térébenthine : 65,4 cm³
- Volume de solvant (95% d'acétone dans l'eau) : 145 cm³
- Température de mélange réactionnel: 75°C.

-a-Concentration d'acide perchlorique 0,05 N

Temps (min)	sélectivité instantanée en produits exprimée en (%)												
	α -pinène (1)	α -terpinéol (2)	bornéol (3)	endo-fenchol (4)	cinéol 1-8 (5)	cinéol 1-4 (6)	camphène (7)	β -pinène (8)	Δ^3 -arène (9)	α -terpinène (10)	γ -terpinène (11)	terpinolène (12)	$C_{20}H_{32}$
0	97,2	-	-	-	-	-	-	1,1	1,0	-	-	-	-
5	95,3	61,2	2,8	2,3	1,4	-	0,8	0,9	0,8	5,2	1,7	10,7	-
50	81,6	60,3	3,0	2,2	1,8	-	1,3	1,1	1,0	6,1	2,0	10,7	-
102	68,8	60,2	2,9	2,4	2,2	0,5	1,2	1,3	0,9	4,2	2,4	19,0	-
150	57,8	60,0	2,7	3,0	1,7	0,8	1,4	1,4	0,9	7,2	3,1	19,4	-
300	34,5	57,3	2,8	2,9	1,9	1,8	-	-	0,9	9,8	4,3	19,8	2,0
600	12,5	55,2	2,8	3,0	1,9	3,0	- v	-	0,9	10,1	4,7	20,1	3,0

-b-Concentration d'acide perchlorique 0,06 N

Temps (min)	Sélectivité instantanée en produits exprimée en (%)												
	α-pinène (%) (1)	α-terpinéol (2)	borneol (3)	endo-fenchol (4)	cinéol 1-8 (5)	cinéol 1-4 (6)	camphène (7)	β-pinène (8)	Δ3-arsène (9)	α-terpinène (10)	γ-terpinène (11)	terpinolène (12)	C ₂₀ H ₃₂
0	97,2	-	-	-	-	-	-	1,0	1,1	-	-	-	-
5	94,0	62,2	3,0	3,1	-	2,6	2,6	1,2	0,6	-	-	11,3	-
64	70,4	60,1	3,0	3,3	-	2,2	2,2	1,6	0,6	2,0	-	12,0	-
101	55,5	57,5	3,1	3,6	-	2,5	2,6	1,3	0,7	4,0	0,8	12,6	-
164	42,3	54,8	2,9	3,2	0,8	2,6	2,9	1,1	0,7	6,8	1,4	14,2	1,1
321	15,2	52,7	3,0	3,8	1,0	3,0	3,7	1,0	0,8	7,3	2,6	14,2	2,0
404	9,15	51,6	3,0	3,9	2,2	3,0	3,5	0,8	0,7	8,2	2,8	15,4	2,5

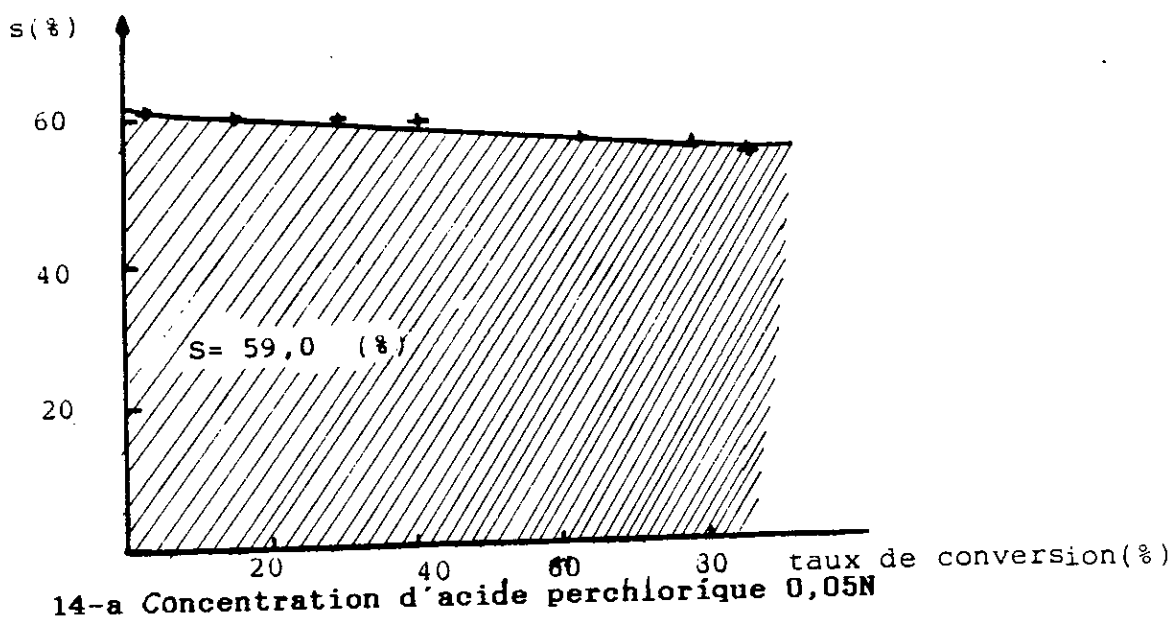
-c-concentration d'acide perchlorique 0,065 N

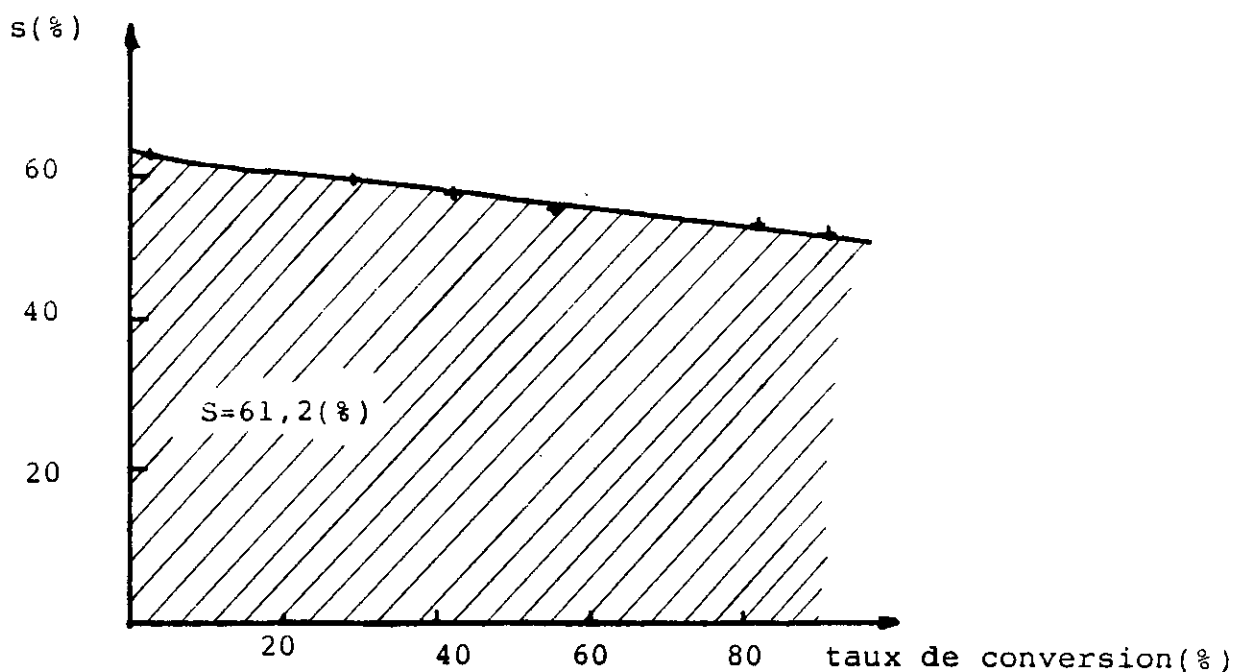
Temps (min)	Sélectivité instantanée en produits exprimée en (%)												
	α-pinène (%) (1)	α-terpinéol (2)	borneol (3)	endo-fenchol (4)	cinéol 1-8 (5)	cinéol 1-4 (6)	camphène (7)	β-pinène (8)	Δ3-arsène (9)	α-terpinène (10)	γ-terpinène (11)	terpinolène (12)	C ₂₀ H ₃₂
0	97,2	-	-	-	-	-	-	1,0	1,1	-	-	-	-
5	79,7	62,8	3,0	3,1	-	2,0	2,8	2,2	0,4	2,0	10,9	-	-
10	65,3	62,2	3,2	3,8	-	2,1	2,5	1,5	0,4	3,6	11,1	-	-
15	53,5	62,6	3,1	3,6	-	2,2	2,6	1,7	0,5	4,0	10,3	-	-
25	35,3	59,8	3,3	3,0	-	1,6	3,7	2,7	0,4	5,0	10,7	2,1	-
51	12,7	52,2	3,4	3,4	-	2,0	4,1	2,1	0,5	6,1	16,2	2,6	-
151	3,5	47,5	3,5	3,1	-	2,1	4,9	2,0	0,5	7,2	18,6	3,1	2,0
218	0,8	46,4	3,0	2,8	1,0	2,2	1,6	1,4	0,6	10,1	18,9	3,6	3,6
520	-	45,0	3,0	3,0	3,0	3,9	-	-	0,5	11,2	21,0	4,7	5,5
2000	-	21,1	1,3	1,2	3,9	1,0	-	-	0,5	14,0	16,5	4,5	30,5

L'examen de ces tableaux XV-a, XV-b et XV-c montre que la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine, en milieu homogène d'acide perchlorique et d'acétone aqueux est rapide et donne lieu à des conversions de l'ordre de 90% de l' α -pinène de cette essence. C'est ainsi que nous notons qu'environ 30% de l' α -pinène sont convertis en produits monoterpéniques: α et α -terpinènes, terpinolène, camphène, β -pinène et limonène. En revanche, la fraction restante est convertie en alcools et éthersoxydes des monoterpéniques tels que : α -terpinéol avec une sélectivité dépassant 50%, bornéol, endo-fenchol, cinéol 1-8 et cinéol 1-4. En outre, nous constatons que si la sélectivité en α -terpinéol est maximale en début de réaction celle-ci diminue progressivement au cours de réaction en faveur d'autres produits. Ceci laisse supposer que le α -terpinéol joue le rôle d'un intermédiaire de réaction dans le mécanisme réactionnel. En effet, dès sa formation en début de réaction, l' α -terpinéol commence à disparaître et à se transformer, soit par isomérisation, en d'autres produits oxygénés tels que cinéol 1-4, cinéol 1-8, endo-fenchol ou bornéol, soit par élimination d'une molécule d'eau, en produits monoterpéniques tels que α et γ -terpinènes, terpinolène, camphène, β -pinène et limonène.

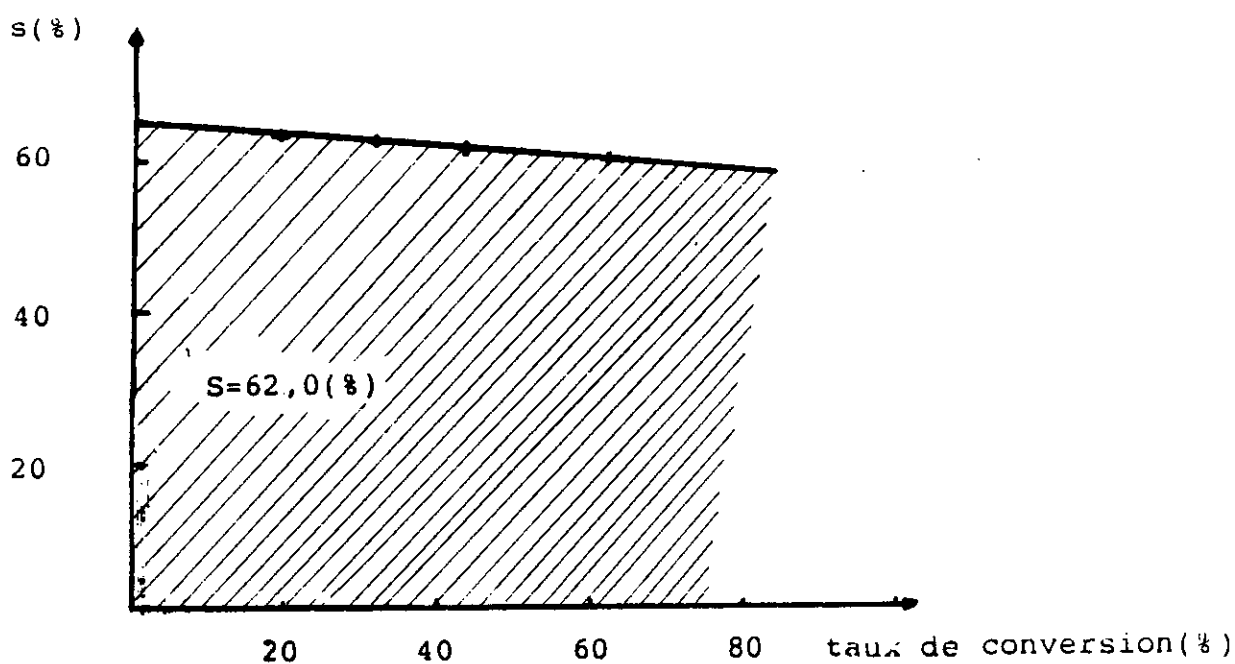
Enfin nous remarquons que l'augmentation de l'acide perchlorique active non seulement la vitesse de réaction mais favorise également le rendement en α -terpinéol atteignant plus de 62%, pour une solution d'acide perchlorique titrant 0,065N.

Nous avons également présenté sur la figure 14a, 14b et 14c les profils des courbes cinétiques de sélectivité en α -terpinéol.





14-b Concentration d'acide perchlorique 0,06N



14-c Concentration d'acide perchlorique 0,065N

Figure 14: Profils des courbes cinétiques de sélectivité en α -terpinéol

- Volume de l'essence de térébenthine : $65,4 \text{ cm}^3$
- Volume du solvant : 145 cm^3
- Température de réaction : 75°C

A partir de ces courbes cinétiques nous avons pu déduire pour, chacune de ces concentrations d'acide perchlorique, un temps optimal de la réaction d'hydratation et une sélectivité globale en α -terpinéol évaluée par l'aire hachurée.

II-B Influence de la température de réaction sur le rendement en α -terpinéol, lors de la réaction acide-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès

Nous avons estimé nécessaire de rechercher la température optimale du mélange réactionnel donnant le meilleur rendement en α -terpinéol. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la température en faisant varier celle du bain thermostaté. Toutefois, la température du chauffage ne doit pas excéder le seuil toléré par la construction du réacteur en verre. Les multiples essais effectués ont permis de regrouper dans le tableau XVI l'ensemble des valeurs de rendement en produits obtenus à différentes températures.

Tableau XVI: Influence de la température sur la réaction d'hydratation acide-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès menée dans les conditions suivantes:

- Volume d'essence de térébenthine : 65,4 cm³
- Solution d'acide perchlorique à 0,065N
- Volume de solvant (95% d'acétone dans l'eau): 145 cm³
- Temps de réaction fixé à 4 heures

Température en °C	Sélectivité globale en produits exprimée en %										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
25	57,6	3,6	3,9	1,8	2,3	2,8	0,8	1,1	7,2	3,3	12,4
50	59,0	3,0	2,8	2,1	1,4	2,9	1,1	1,3	8,1	3,5	12,8
75	62,0	3,1	3,3	1,8	1,5	2,2	1,5	1,3	8,5	3,5	13,8

Les valeurs de ce tableau montrent que l'augmentation de la température favorise la formation d' α -terpinéol. En effet, lorsque la température passe de 25 à 75°C, le rendement en α -terpinéol passe de 57,6 à 62,0%, la réaction d'addition de l'eau sur l' α -pinène, dans cet intervalle de températures, l'emporte sur les réactions d'élimination ou d'isomérisation. Au delà de 75°C les réactions d'élimination et d'isomérisation de l' α -terpinéol deviennent prépondérantes du fait qu'elles sont favorisées aux températures élevées. Nous retiendrons donc une température de 75°C, comme température optimale de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine.

II-C Influence de la teneur et de la nature du solvant dans la solution aqueuse, sur le rendement en α -terpinéol, lors de la réaction acido-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès

Dans le but d'évaluer le rôle du solvant dans la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine, nous avons testé, en plus de l'acétone, plusieurs solvants de différente polarité. Notre choix s'est porté sur les solvants suivants, classés dans l'ordre de leur polarité décroissante, méthyl éthyl cétone, méthanol et dioxane.

Dans un premier temps, en nous plaçant dans les conditions opératoires optimales précédemment établies (HClO_4 : 0,065 N, temps de réaction : 4 heures et température 75°C) et en choisissant l'acétone comme solvant, nous avons mis en oeuvre la réaction d'hydratation, en modifiant la polarité du milieu réactionnel. Pour cela, nous avons utilisé des solutions aqueuses à 50, 70 et 95% en acétone.

Les résultats exprimés de la même manière que précédemment par la sélectivité globale en produits sont rassemblés dans le tableau XVII suivant:

**TABLEAU XVII: Influence de la teneur en acétone
dans le milieu solvant (acétone-eau) sur la réaction
d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine**

- Volume d'essence de térébenthine : 65,4 cm³
- température de réaction: 75°C
- Solution d'HClO₄ à 0,065N
- Volume de solvant : 145 cm³
- Temps de réaction fixé à 4 heures

% d'acétone dans l'eau	Sélectivité globale en produits exprimée en %										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
50	62,9	3,2	3,2	2,1	1,4	2,3	1,0	1,5	10,5	3,8	14,1
70	62,5	3,4	3,4	2,4	1,8	2,5	1,3	1,8	8,5	3,7	14,0
95	62,0	3,1	3,1	1,9	1,5	2,2	1,5	1,3	8,5	3,5	13,8

L'examen du tableau XVII montre qu'une polarité croissante du milieu réactionnel favorise la formation d' α -terpinéol. En effet, en raison de la polarité plus élevée de l'eau ($\epsilon_f=78,5$) par rapport à celle de l'acétone ($\epsilon_f=20,7$), l'augmentation de la proportion d'eau dans la solution aqueuse d'acétone a pour effet d'augmenter la polarité de cette dernière. Cependant, au dessous d'une teneur en acétone de 50%, le mélange réactionnel devient biphasique et forme une solution hétérogène incompatible.

En tenant compte de ces résultats et en choisissant une teneur optimale de 50% en solvant, nous avons modifié la nature de ce dernier. C'est ainsi que dans le tableau XVIII sont reportées les sélectivités globales et instantanées en α -terpinéol obtenues avec respectivement le méthyl éthyl cétone, le méthanol et le dioxane.

**TABLEAU XVII : Evolution des paramètres cinétiques
de la réaction d'essence de térébenthine
dans différents solvants**

-Concentration d'acide perchlorique: 0,065N

-Température du mélange réactionnel: 75°C

-Volume du solvant: 145 cm³ (pourcentage de solvants dans l'eau = 50%)

-Temps de réaction fixé à 4 heures

Solvant	Temps (min)	Constante de vitesse $k \cdot 10^3$ (min ⁻¹) (%)	Sélectivité instantanée en α -terpinéol (%)	Sélectivité globale en α -terpinéol (%)	taux de conversion (%)
acétone $\epsilon_r=20,7$	60	1,216	63,4	62,9	51,4
	120		62,9		74,1
	180		62,1		91,2
	240		62,6		97,6
méthyl éthyl cétone $\epsilon_r=18,5$	60	1,226	58,5	55,6	21,9
	120		58,6		53,0
	180		55,9		64,7
	240		49,6		74,6
méthanol $\epsilon_r=32,6$	60	0,927	45,1	34,3	48,4
	120		35,0		76,8
	180		31,8		96,9
	240		25,2		97,5
Dioxane $\epsilon_r=2,2$	60	0,548	50,4	46,9	14,0
	120		47,4		26,0
	180		44,8		36,4
	240		44,9		54,3

Les valeurs de ce tableau montrent que la vitesse de réaction et le rendement en α -terpinéol augmentent avec la polarité du milieu, exception faite pour le méthanol, malgré sa polarité plus grande que celle des autres produits. Ceci laisse supposer la formation de produits supplémentaires et absents dans les autres solvants. En effet l'analyse par G.C./S.M. des produits de la réaction avec le méthanol comme solvant, a montré la présence de l'éther de methylterpényle.

En conclusion, les nombreux essais effectués ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales de mise en oeuvre en milieu homogène, de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès. Ces conditions sont respectivement un acide perchlorique titrant 0,065N, une température du mélange réactionnel de 75°C, un temps de réaction de 4 heures, et une solution aqueuse à 50% d'acétone.

Par ailleurs, cette réaction d'hydratation, en milieu homogène de l'essence de térébenthine et plus précisément de l' α -pinène, semble passer par un intermédiaire carbocationique chargé électriquement qui voit sa vitesse de réaction s'accroître avec la constante diélectrique du mélange. En effet, le complexe activé ou carbocation est plus polaire que le produit de départ et donc mieux solvaté que l' α -pinène. Par conséquent, l'enthalpie libre d'activation de la réaction d'hydratation de l' α -pinène est diminuée de celle de solvation du carbocation intermédiaire.

Ce résultat nous amène à présenter un mécanisme réactionnel probable pour cette réaction d'hydratation acido-catalysée de l' α -pinène.

III Etude du mécanisme réactionnel de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l' α -pinène de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès

La figure 15, ci-après présente le mécanisme réactionnel le plus probable de l'hydratation acido-catalysée de l' α -pinène de l'essence de térébenthine.

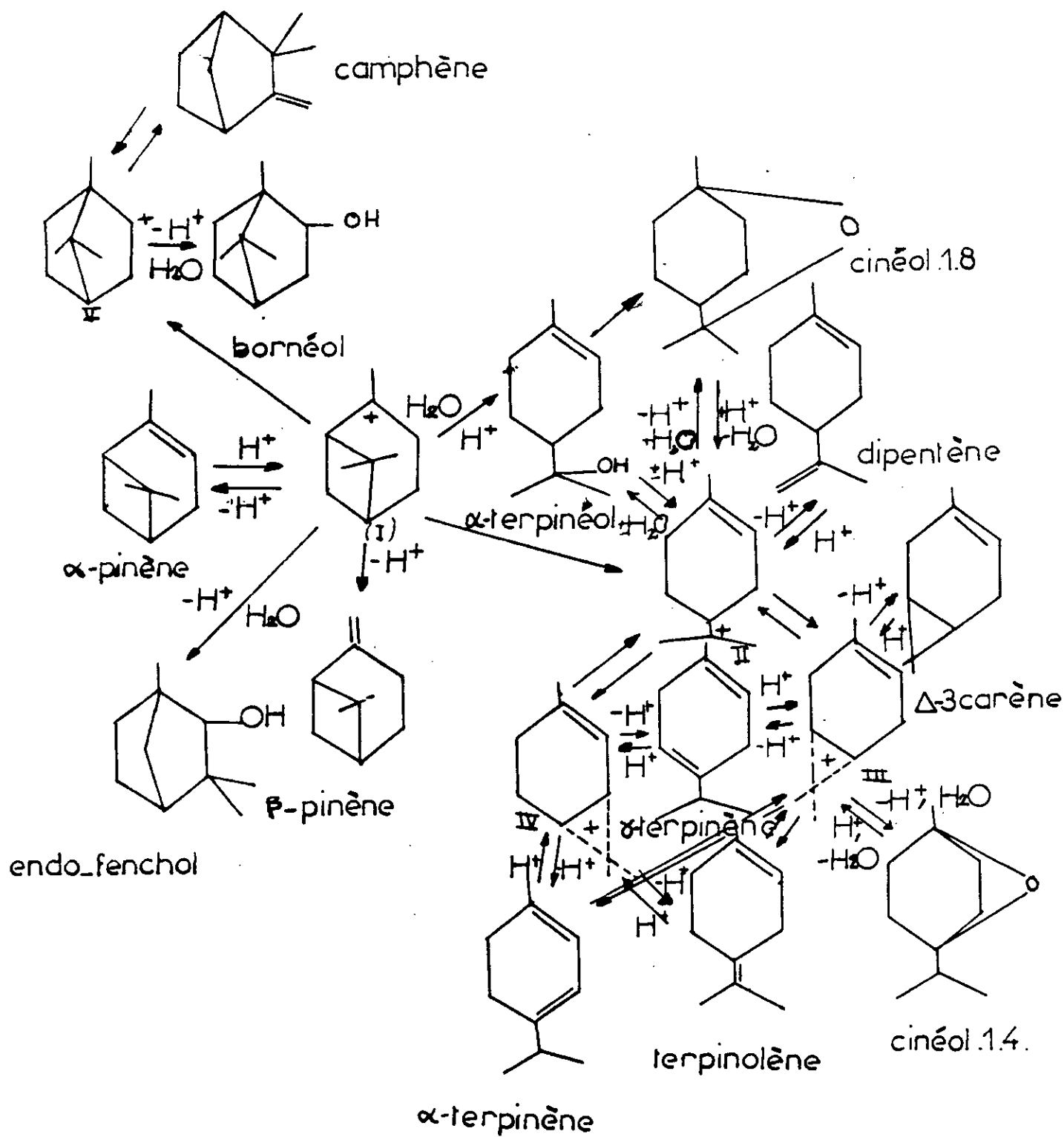
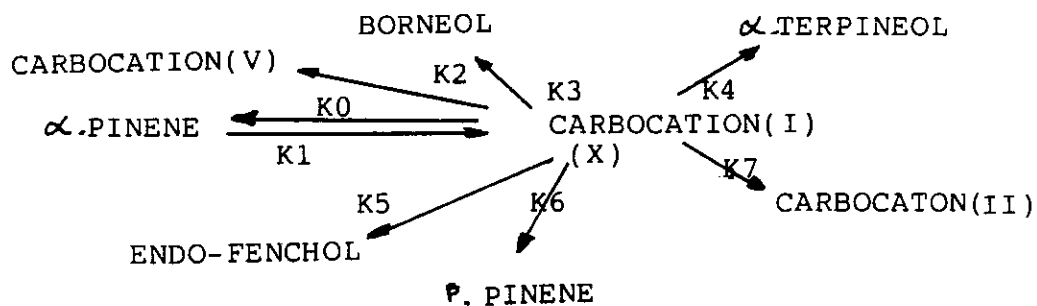


Figure 15: Mécanisme réactionnel de la réaction d'hydratation acido-catalysée de l' α -pinène.

La réaction commence par l'attaque du proton sur le centre riche en électrons, en l'occurrence la double liaison de l' α -pinène, formant ainsi, selon Markovnikov, un carbocation tertiaire (I). Cette réaction s'accompagne de l'ouverture du noyau cyclobutanique, qui par addition d'une molécule d'eau, forme l' α -terpinéol. Au delà, par isomérisation, l' α -terpinéol donnera le cinéol 1-8. En revanche, ce même carbocation peut former plusieurs autres produits tels que l' α -terpinène, le γ -terpinène, le terpinolène, le cinéol 1-4 ou le Δ^3 -carène et par réarrangement de Meerwein-Wagner l'endo-fenchol, le bornéol ou le camphène.

Pour la présente étude nous nous intéresserons essentiellement à la cinétique de production de l' α -terpinéol, en ayant recours au principe de l'état stationnaire ou méthode dite de "Bodenstein". En effet, dans toute réaction complexe, la mise en équation de la cinétique réactionnelle se complique rapidement et devient inextricable. Le principe de l'état stationnaire repose sur l'instabilité des produits intermédiaires, qui étant très réactifs, se transforment rapidement en produits. Ainsi à tout moment, leur variation reste très faible, ces hypothèses étant justifiées de la sorte, nous admettons dans notre cas que, dès le début de la réaction (I) de la figure ci-dessous est nulle et s'écrit:

$$d[x] / dt = 0$$



où $[x]$ est la concentration en centre actifs (carbocation I)

En vertu des hypothèses précitées et du mécanisme réactionnel proposé, nous pouvons établir l'équation cinétique de disparition de l' α -pinène comme suit:

$$r = - \frac{d[\text{pinène}]}{dt} = K_1 [\text{H}^+][\text{pinène}]^\alpha - K_0 [x] \quad (6)$$

avec α l'ordre de la réaction, K_i les constantes de vitesse et $[x]$ la concentration en carbocation.

Soit encore

$$\frac{d[x]}{dt} = -K_2[\text{H}_2\text{O}][x] + K_1[\text{pinène}]^\alpha[\text{H}^+] - [x][K_0 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6 + K_7] = 0 \quad (7)$$

En posant $[K_0 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6 + K_7] = K_{-1}$

nous pouvons exprimer l'équation (6) en fonction de réactifs stables:

$$[x] = \frac{K_1 [\text{pinène}]^\alpha [\text{H}^+]}{K_{-1} - K_2 [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$r = \frac{d[\text{pinène}]}{dt} = -K_1 [\text{H}^+][\text{pinène}]^\alpha - \frac{K_1 K_{-1} [\text{pinène}][\text{H}^+]}{K_{-1} - K_2 [\text{H}_2\text{O}]} \quad (10)$$

ou encore

$$r = - \frac{d[\text{pinène}]}{dt} = + K_1 [\text{H}^+][\text{pinène}]^\alpha \left(1 - \frac{K_{-1}}{K_{-1} - K_2 [\text{H}_2\text{O}]} \right) \quad (11)$$

En supposons que la variation de l'eau soit négligeable

$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 0$, il revient que

$$K_1 \left(1 - \frac{K_{-1}}{K_{-1} - K_2 [\text{H}_2\text{O}]} \right) = K' \quad (13)$$

et l'équation de vitesse s'écrira

Caracteristiques de la résine IRC50

(Prolabo)

- masse volumique apparente : $0,54\text{g/cm}^3$
- densité du squelette : 1,1
- capacité d'échange : $CE = 9,5 \text{ méq.g/g}$
- après tamisage, nous avons retenu les fractions granulométriques correspondant aux différents diamètres de grains suivants : 40 , 270 , 550 et $770\mu\text{m}$.

La fraction granulométrique correspondant à $40\mu\text{m}$ de diamètre est reprise, lavée à l'éthanol et séchée, de nouveau à l'étuve à 105°C , durant 24 heures. Dans le réacteur, nous introduisons successivement une quantité connue de cette résine et un volume de 100 cm^3 d'une solution contenant un mélange équimolaire d'acide acétique et d'essence de térébenthine évaluée en α -pinène, auquel, est ajouté une quantité d'eau distillée équivalente à une fois et demi le nombre de moles d'acide acétique anhydre (volume d'essence = $65,4 \text{ cm}^3$, masse d'acide acétique = 24g et volume d'eau = $7,2 \text{ cm}^3$).

Le mélange est alors soumis à une forte agitation à raison de 1200t/mn , à l'aide d'un agitateur à palettes et sans risque de détériorer la résine.

A intervalles de temps réguliers nous prélevons des échantillons de 5ml de solution, à l'aide d'une seringue. L'échantillon prélevé subit une saponification à l'eau et un séchage au bicarbonate de sodium, avant d'être soumis à l'analyse chromatographique. Nous présentons dans le Tableau XXI ci-après, les résultats des constantes de vitesse de la réaction d'hydratation obtenues pour différentes concentrations massiques C_r de résine IRC50 et à une température de 50°C .

Tableau XXI : Influence de la concentration massique C_r de résine IRC50 sur la cinétique de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine, à $T=50^\circ\text{C}$

$C_{ren}(\text{g/L})$	200	400	600	800	1000	-
constante de vitesse du système. $K_s \cdot 10^5$ (s-1)	6,2	6,5	6,8	7,1	7,4	

La représentation graphique telle que montrée sur la figure 22 ci-dessous, fournit une relation linéaire entre la concentration massique C_r de la résine et la constante de vitesse du système K_s , de la réaction d'hydratation.

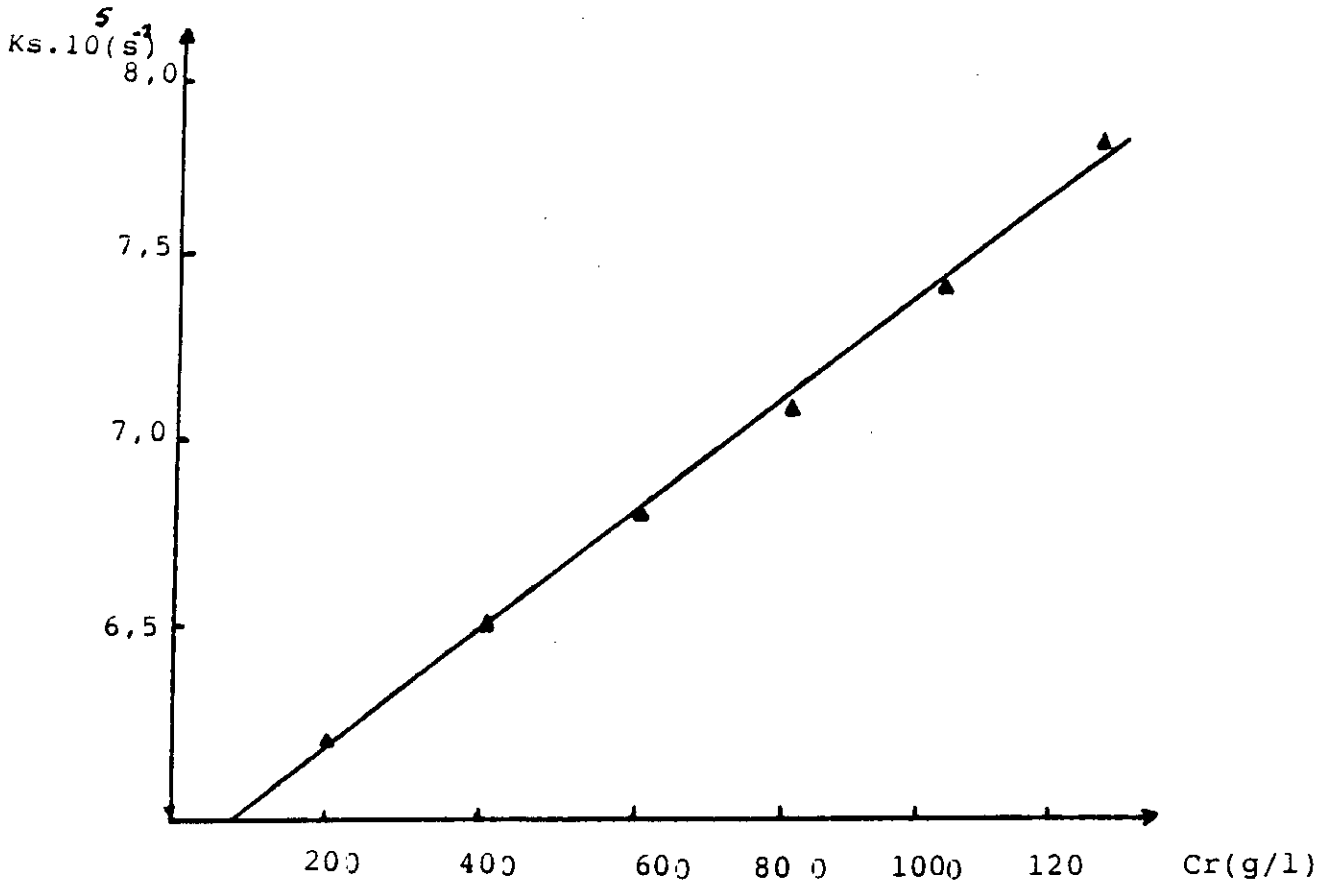


Figure 22 : Variation de la constante de Vitesse K_s de la réaction d'hydratation, avec la concentration massique C_r de résine.

Nous pouvons donc conclure que la concentration de résine n'influe que très faiblement sur la cinétique de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine.

II-C-2 Appareillage et conditions opératoires et de calcul

Le montage expérimental réalisé pour la mise en oeuvre de la réaction d'hydratation, de l'essence de terebenthine, en milieu hétérogène, est schématisé sur la figure 23.

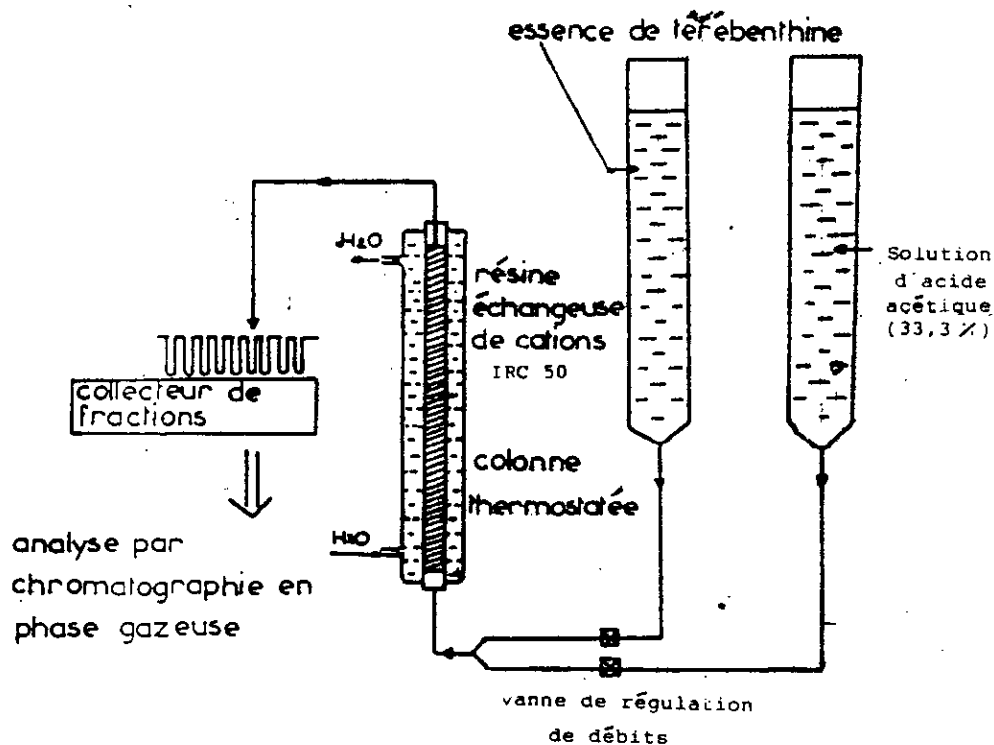


Figure 23 : Schéma du montage expérimental.

Ce montage comporte un réacteur tubulaire à lit fixe de résine IRC50, deux réservoirs contenant l'un, de l'essence de térébenthine et l'autre la solution d'acide acétique, munis de leurs vannes de régulations de débits et un collecteur de fractions.

Le réacteur tubulaire consiste en une colonne en verre pyrex de 103,5 cm de long et de 2,5 cm de diamètre intérieur avec son enveloppe sur une longueur de 100 cm dans laquelle circule de l'eau à une température constante assurée par un bain thermostaté.

Le réacteur est rempli sur une longueur de 102,5 cm, de 303,5 g de résine IRC 50 préalablement lavée et séchée à l'étuve à 110°C.

Nous ajustons un débit équimolaire d' α -pinène de l'essence de térébenthine et d'acide acétique en solution à 10,7 moles/l (équivalente à une fraction molaire en acide acétique glacial de 33,3%), de manière à établir dans le réacteur, un régime permanent d'écoulement laminaire à travers le lit fixe de résine.

En faisant l'hypothèse que le débit volumique est constant et que l'écoulement du fluide à l'intérieur du réacteur est du type piston, le temps de séjour se confondant avec le temps de passage, nous pouvons écrire la relation (35) suivante:

$$K_s = \frac{Q}{V} \text{Lg} \frac{C_{Al}}{C_{As}} \quad (35)$$

où V désigne le volume du réacteur, K_s la constante de vitesse du système, C_{Al} et C_{As} les concentrations d' α -pinène à l'entrée et à la sortie du réacteur évaluées par C.P.G et Q le débit volumique de l'alimentation.

De cette expression (35) et à l'aide des diverses relations précédemment citées, nous pouvons également atteindre l'ensemble des facteurs cinétiques tels que les énergies d'activation E_a , les modules de Thiele ϕ et les coefficients d'absorption λ et de diffusion D. Aussi, dans ce qui suit, nous avons étudié l'influence du diamètre des grains de résine IRC 50 et de la température sur les facteurs cinétiques précités.

II-D- Influence du diamètre des grains de résine IRC 50 et de la température sur les facteurs cinétiques

II-D-1 Constante de vitesse K_s (s⁻¹)

Les essais de réaction d'hydratation menés avec les différents diamètres de grains et à trois températures de réaction ont conduit aux résultats présentés dans le tableau XXII et relatifs aux constantes de vitesse apparentes du système K_s et K_e par équivalent gramme de H⁺ dans la résine.

TABLEAU XXII: Influence des diamètres des grains et de température sur la cinétique de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine

T°(C) Diamètre des grains D (mm)	$K_s \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$			$\lambda K_e = \frac{K_s}{C_h} \cdot 10^4 \text{ (cm}^3\text{/eq.s)}$		
	50	60	70	50	60	70
0,040	7,3	22,5	62,5	67,1	208,9	574,9
0,270	4,9	14,4	32,5	45,0	132,5	299
0,550	3,0	7,2	17,1	27,6	66,2	157,3
0,770	2,2	4,3	13,8	20,3	39,6	126,6

On rappelle que le produit λK_s est le rapport de la constante de vitesse K_s à la capacité d'échange. Les valeurs de ce tableau montrent que la réaction d'hydratation est favorisée par une élévation de température et de faibles diamètres de grains présentant de grandes surfaces spécifiques. Le résultat est somme toute attendu. Nous avons également représenté sur la figure 24 ci-après la variation de K en fonction de l'inverse de la température.

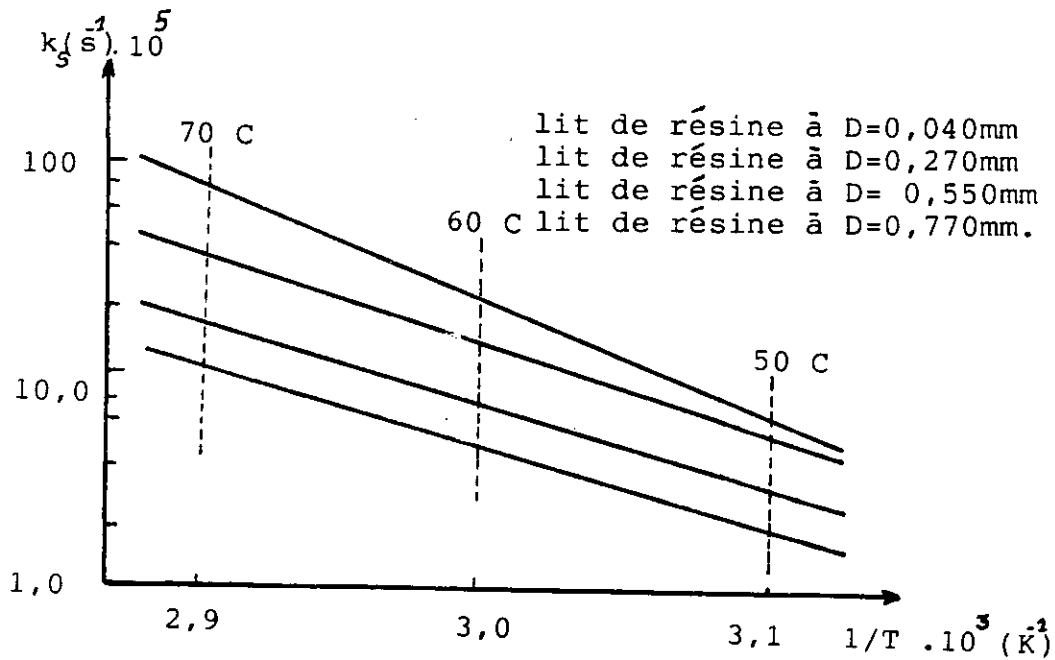


FIGURE 24: Variation de K_s en fonction de $1/T$

II-D-2 Energie d'activation Ea

Les énergies d'activation ont été évaluées à partir de la figure 24 par la méthode d'Arrhénius, dans le cas du réacteur fermé contenant une solution homogène d' α -pinène, d'eau et d'acides acétique, travaillant dans les conditions optimales et dans le cas du réacteur tubulaire à lit fixe de résine cationique de différents diamètres de grains. Les résultats sont présentés dans le tableau XXIII ci-dessous.

TABLEAU XXIII: Energies d'activation de la réaction d'hydratation, en solution homogène et sur un lit catalytique de résine de différents diamètres de grains

Type de réacteur	Nature de milieu réactionnel	Énergie d'activation (kcal/mole)
Réacteur fermé	solution homogène (essence-eau-acide)	25,5
Réacteur tubulaire à lit fixe de résine de diamètres de grains en μm	40	25,0
	270	20,1
	550	18,2
	770	18,0

L'examen du tableau XXIII montre des valeurs d'énergie d'activation proches pour une solution d'acide homogène et pour un lit catalytique dont les diamètres de grains ne dépassent pas 40 μm . Cela signifie que les processus chimiques sont identiques, par conséquent nous pouvons conclure que la réaction chimique est l'étape limitante à l'intérieur de la résine. En revanche, pour les grains de plus grands diamètres tels que 270, 550 et 770 μm , nous remarquons des valeurs d'énergies d'activation légèrement plus faibles. Ceci aurait pour origine essentielle, l'intervention du

phénomène diffusionnel au cours du processus réactionnel.

II-D-3 Module de Thiele ϕ

Le module de Thiele a été déterminé de la manière suivante:

La vitesse observée λK_e est reliée à la vitesse réelle par le coefficient d'efficacité η_e faisant intervenir le module de Thiele. Celle-ci s'écrit :

$$V_{obs} = V_{reelle} \eta_e \quad (36)$$

$$\text{où } (\lambda K_e)_{obs} = (\lambda K_e)_{reelle} \eta_e \quad (37)$$

$$\text{avec } \eta_e = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\text{tgh } \phi} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (33)$$

La figure 25 représente la courbe caractéristique de la variation du coefficient d'efficacité η_e avec le module de Thiele ϕ .

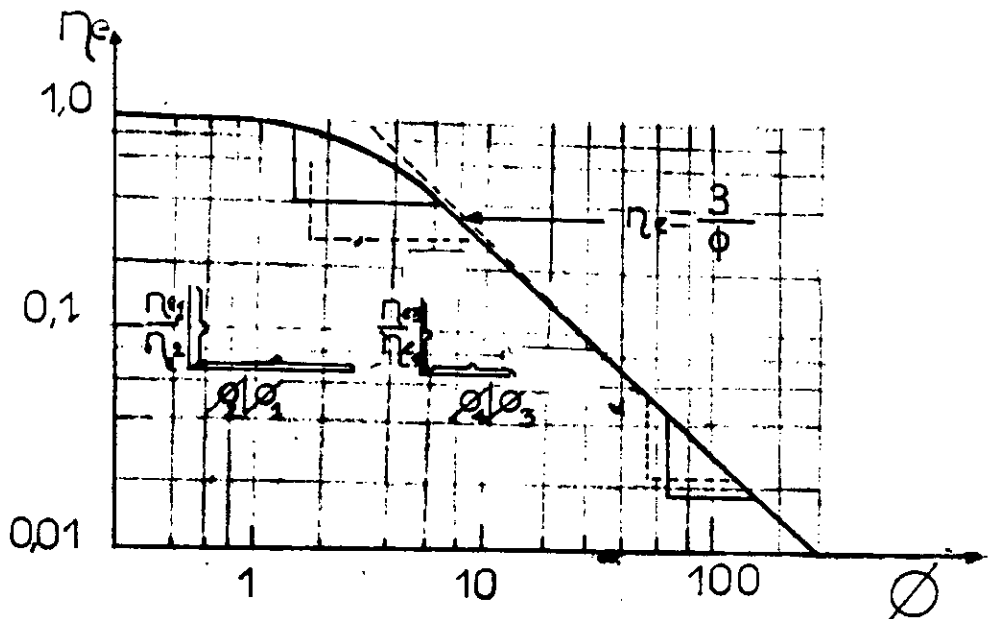


Figure 25: Courbe caractéristique de la variation du coefficient d'efficacité η_e en fonction du module de Thiele ϕ

La valeur de (λK_e) réelle étant inconnue est cependant unique. par contre, nous connaissons celles de $(\lambda K_e)_{obs}$ pour divers diamètres de grains. Nous pouvons donc calculer les rapports:

$$\frac{V_{obs1}}{V_{obs2}} = \frac{(\lambda K_e)_{obs1}}{(\lambda K_e)_{obs2}} = \frac{\eta_{e1} (\lambda K_e)_{reelle1}}{\eta_{e2} (\lambda K_e)_{reelle2}}$$

$$\frac{V_{obs1}}{V_{obs2}} = \frac{\eta_{e1}}{\eta_{e2}} \quad (38)$$

où les indices 1 et 2 correspondent à deux diamètres différents de grains. Aussi, pour calculer le module de Thiele, on peut supposer que pour les deux premiers diamètre :

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{r_1}{r_2} \quad (39)$$

Les rapports ainsi évalués par ces deux équations (38) et (39) sont représentés sur la figure 25, par des segments pris sur une échelle Lg-Lg du coefficient d'efficacité η_e en fonction du module de Thiele ϕ . Ainsi, nous déterminons toutes les valeurs du module de thiele correspondant aux différents diamètres utilisés.

Nous présentons dans le tableau XXIV ci-dessous les résultats obtenus par calculs, du coefficient d'efficacité η_e et du module de Thiele ϕ .

TABLEAU XXIV: Influence de la température et du diamètre des grains sur le module de Thiele ϕ et le coefficient d'efficacité η_e de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine.

T°(C) D(mm)	ϕ			η_e		
	50	60	70	50	60	70
0,040	0,57	0,77	1,04	0,980	0,960	0,910
0,270	3,90	4,70	5,18	0,550	0,532	0,501
0,550	7,80	8,00	8,520	0,332	0,302	0,281
0,770	10,90	11,10	23,70	0,224	0,200	0,178

Nous avons également représenté sur la figure 26 la variation du coefficient η_e en fonction du module de Thiele et ce, pour les trois températures de réactions 50, 60 et 70°C.

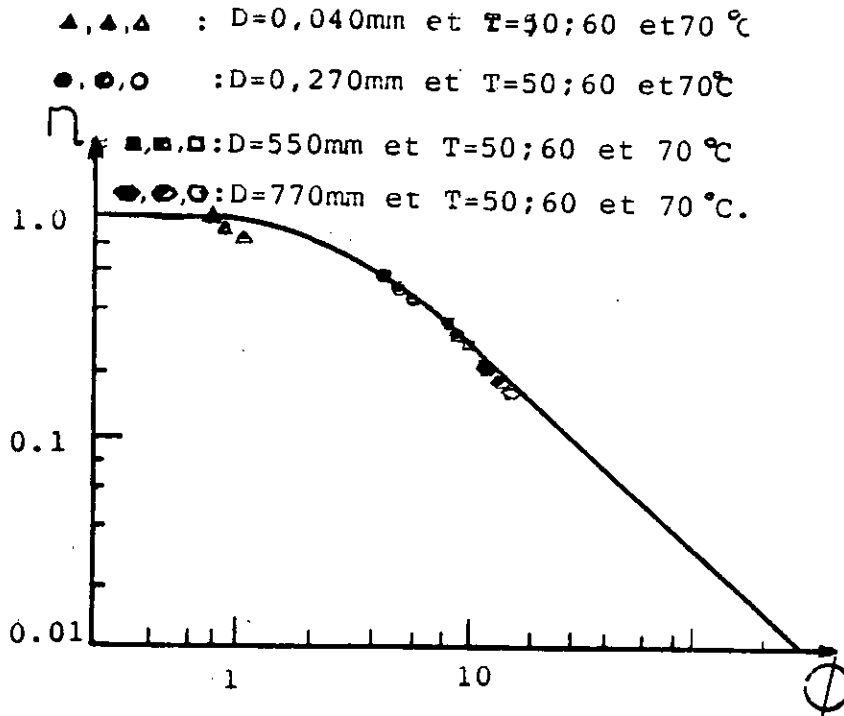


FIGURE 26: Influence de la température de réaction sur les modules de Thiele ϕ et les coefficients d'efficacité η_e

La figure 26 montre que pour les petits diamètres de grains ($40 \mu\text{m}$), le coefficient d'efficacité η_e dépasse les 90%, par conséquent, l'étape limitante du processus réactionnel est celle de la réaction chimique. En revanche, une augmentation de la température de réaction conduit à une diminution du coefficient d'efficacité et à une augmentation du module de Thiele. Ceci montre bien que le régime réactionnel est bien plus sensible à l'augmentation de la température que ne l'est le régime diffusionnel dans les pores. En effet, lorsque la température augmente, la vitesse chimique croît plus que celle de la diffusion dans les pores. Ainsi, l' α -pinène réagit dès qu'il atteint la surface de la résine et avant même qu'il ne pénètre dans les pores; ce qui a pour effet de diminuer l'efficacité de la résine.

II-D-4 Coefficient d'absorption λ

Rappelons que le coefficient d'absorption λ est défini par le rapport des quantités d' α -pinène dans la résine gonflée et dans la solution. aussi, pour étudier l'influence du diamètre de grains, la concentration initiale d' α -pinène et de la température sur ce dernier, nous avons effectué des essais en statique dans un réacteur fermé et sans agitation.

A cet effet, nous introduisons, dans un réacteur fermé, 100 cm^3 d'un mélange d'essence de térébenthine, d'acide acétique et d'eau, avec des concentrations d' α -pinène équivalentes à 125,5, 304,87 et 609,8 g/l et nous ajoutons 88g de résine préalablement séchée. Vingt quatre heures après, nous déterminons la quantité d' α -pinène absorbée par la résine, par diffusion moléculaire. Pour ce faire, nous neutralisons tout d'abord la solution par l'ajout d'eau, nous séchons par du bicarbonate de sodium et nous recueillons la phase organique pour la soumettre à une distillation sous vide. Le tableau XXV présente les valeurs du coefficient d'absorption λ obtenues pour différentes concentrations initiales d' α -pinène de l'essence de térébenthine et à différentes diamètres de grains et de températures.

TABEAU XXV: Influence de la température, de diamètre de grain et de la quantité initiale d' α -pinène sur le coefficient d'absorption λ

	T(°C)	50	60	70
	D(mm)			
Diamètre de grains à concentration initiale d'essence de térébenthine 604,7 g/l	0,040	0,128	0,125	0,127
	0,270	0,123	0,124	0,124
	0,550	0,124	0,123	0,125
	0,770	0,124	0,125	0,125
Concentration initiale de l'essence à D = 0,040 mm	152,5	0,128	0,125	0,126
	304,8	0,094	0,093	0,095
	609,8	0,065	0,064	0,065

L'examen du tableau XXV montre que le coefficient d'absorption ne dépend ni de la température ni du diamètre de grains mais plutôt de la quantité initiale d' α -pinène. Ceci aurait pour origine plusieurs facteurs intervenant dans le processus de diffusion, tel que pression de gonflement de la résine, interaction entre les particules de résine et solution. En outre, l'élévation de température n'entraîne pas de chaleur d'agitation appréciable. Ainsi le coefficient d'absorption demeure insensible à la température.

II-D-5 Coefficient de diffusion DA

Le calcul du coefficient de diffusion DA utilise les relations (27) et (40).

En effet, nous écrivons le module de Thiele ϕ de la manière suivante:

$$DA = \left(\frac{r}{\phi} \right)^2 k \quad \text{avec} \quad (27)$$

$$k = \frac{K_s}{\lambda} \quad (40)$$

Ainsi les valeurs du coefficient de diffusion D_A pour différents diamètres de grains et températures sont rassemblées dans le tableau XXVI ci-dessous.

TABEAU XXVI: Influence du diamètre de grains de résine et de la température de réaction sur le coefficient de diffusion D_A de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine

T(°C) D(mm)	$D_A \cdot 10^9$ (cm ² /s)		
	50	60	70
0,040	7,19	12,14	20,0
0,270	4,70	9,48	17,79
0,550	3,23	6,81	14,25
0,770	2,19	4,14	8,71

Les valeurs ainsi obtenues du coefficient de diffusion D_A corroborent les résultats mentionnés précédemment et leurs interprétations. En effet, nous avons remarqué que la faiblesse des diamètres de grains de résine conjuguée à la diminution de température favorisait la réaction chimique d'hydratation. Ce résultat montre des valeurs élevées du coefficient de diffusion obtenues à une température de réaction élevée indique donc, une compétition entre la réaction chimique et le régime diffusionnel et avec une sensibilité plus grande de la réaction chimique vis-à-vis de la température. Inversement, pour des lits de résine dont les diamètres de grains augmentent, la diffusion lente de l' α -pinène de l'essence de térébenthine accompagne la réaction chimique.

En conclusion, nous retiendrons de cette étude sur les facteurs cinétiques, les conclusions suivantes:

- un débit équimolaire d'essence de térébenthine, d'acide acétique glacial et un débit d'eau équivalent à une fois et demi le débit molaire d'acide ou d'eau

- une faible température de réaction de l'ordre de 50°C

- un faible diamètre de grains de l'ordre 0,040 mm

III- Evolution des produits de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine, sur résine échangeuse de cations et en milieu acide acétique et dérivés chlorés

Dans les conditions opératoires optimales de mise en oeuvre sur lit de résine, de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine en milieu acide acétique, nous avons juger utile de modifier la nature de cet acide, afin de comparer les résultats avec ceux déterminés en milieu homogène et présentés dans le tableau XX. A cet effet, les acides mono, di et trichloroacétiques ont été utilisés. Les diverses réactions ont été effectuées sur un lit de résine IRC 50 de diamètre moyen de grains présentant une surface spécifique $S_g=40 \text{ cm}^2$ et une porosité de lit ϵ_p de 0,49, à une température de 25°C en utilisant les paramètres hydrodynamiques cités précédemment. La concentration molaire d'acide en solution aqueuse est fixées à 33%. Par ailleurs, étant intéressé par l'obtention d'un taux élevé de conversion d'essence de térébenthine, il était donc nécessaire de travailler dans une gamme de débits volumiques Q suffisamment faible de l'ordre du $1 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

Les résultats obtenus en suivant l'évolution des produits de la réaction, sont regroupés dans le tableau XXVI ci-après.

**TABLEAU XXVII: Evolution des produits
de la réaction d'hydratation, en milieu
hétérogène sur résine échangeuse
de cations, d'essence de térébenthine**

Nature de l'acide	débit volumi de la soluti acide cm ³ /mn	débit volumi de l'essenc de térébe cm ³ /mn	taux de convers de l'α-pinène de l'essence de téré (%)	consta de vite ^{ss} (s ⁻¹) 10 ⁵	sélectivité des produits %			
					endo-fenchol	cinéol 1.8	bornéol	α-terpinéol
acide acétique CH ₃ COOH	0,3 - 0,4	0,6 - 0,7	78	7,3	25	25	32	18
acide chloroa-cétique CH ₂ ClCOOH	0,4 - 0,5	0,5 - 0,6	79	8,5	22	20	30	28
acide di-chloroa-cétique CHCl ₂ COOH	0,5	0,5	77	8,8	19	15	28	39
acide tri-chloroa-cétique CHCl ₃ COOH	0,5 - 0,6	0,4 - 0,5	78	9,3	9	13	9	69

Nous remarquons d'après les résultats de ce tableau, que nous aboutissons aux mêmes conclusions que celles déjà citées, en milieu homogène. En effet, la formation de l'α-terpinéol est favorisée par un milieu polaire, en l'occurrence en milieu trichloracétique, la sélectivité atteignant environ 70%, pour un taux de converison de l'ordre de 80%.

Aussi, l'étude de la mise en oeuvre, en milieu homogène et hétérogène, de la réaction d'hydratation de l'essence de térébenthine du pin d'Alep des Aurès nous permet de conclure de la manière suivante:

a- En milieu homogène:

le mécanisme réactionnel est fonction de la nature de l'acide et du solvant. Ainsi, un acide minéral conduit à la formation d'un carbocation (le paramenthène 1.8), tandis qu'un acide organique provoque une transposition concertée et suit le mécanisme de Bertram-Waulbaur et donnant un α -terpinéol dextrogyre.

- le meilleur rendement en α -terpinéol est obtenu dans un réacteur fermé, en milieu solvant polaire avec l'acide trichloroacétique. Ce dernier évalué en taux de conversion d' α -pinène atteint environ 70% avec une sélectivité totale en α -terpinéol.

b- En milieu hétérogène:

Dans le cas du réacteur continu à lit fixe, de résine échangeuse de cations, le taux de conversion de l' α -pinène est de l'ordre de 80%, en revanche la sélectivité en α -terpinéol n'atteint que 70%. Ce taux de conversion plus élevé semble être dû au rôle chromatographiant de la résine, pouvant séparer l' α -pinène des produits de la réaction et ainsi déplacer l'équilibre vers la formation de produits entre α -terpinéol.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'étude entreprise dans ce présent travail a permis d'approcher la composition de l'huile essentielle de pin d'Alep algérien de la région d'Alger et des Aurès. Extraite des différentes parties de l'arbre (aiguilles, bois, oléorésine), cette huile essentielle, elle même tributaire de plusieurs facteurs entre autres, facteurs climatiques et météorologiques et modes d'extraction, montre des différences notables de composition.

Les deux modes d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau et par solvant volatil suivi d'un entraînement à la vapeur d'eau menés sur les aiguilles et le bois, ont donné lieu à des huiles essentielles de composition très proche en constituants monoterpéniques; en revanche, un léger écart est observé dans le cas des monoterpènes oxygénés. La raison la plus probable serait due au fait que les précurseurs de réactions, présents dans les tissus végétaux et non altérés au cours de l'extraction par solvant, subissent des transformations notamment d'hydrolyse lors de l'entraînement à la vapeur d'eau.

L'opération de gemmage et de récupération de l'essence de térébenthine et de la colophane de l'oléorésine a donné lieu à des rendements élevés en ces deux produits.

L'analyse de l'essence de térébenthine extraite du pin d'Alep des Aurès, a montré une richesse et une teneur en α -pinène dextrogyne de 97% rarement égalée, ce qui laisse espérer une valorisation fort prometteuse de cette dernière citée.

C'est ainsi que nous avons envisagé, dans le cadre de cette étude, la valorisation de l'essence de térébenthine en α -terpinéol, par hydrolyse de l' α -pinène. L'étude des différents paramètres jouant un rôle dans le mécanisme réactionnel a été précisée. En effet, la réaction acido-catalysée a été mise en oeuvre d'une part, en milieu homogène aqueux d'acide minéral puis organique et d'autre part en milieu hétérogène sur résine IRC50 échangeuse de cations.

En milieu d'acide minéral (HClO_4 dilué), l'hydrolyse de l' α -pinène conduit à un α -terpinéol, intermédiaire de réaction, en passant par un carbocation, et à des isomères de l' α -pinène,

ainsiqu'à des produits oxygénés issus de réactions secondaires d'isomérisation et d'hydratation. En revanche, en milieu d'acide organique, l'hydrolyse de l' α -pinène donne lieu à un α -terpinéol suivant le mécanisme de Bertram-Waulbourn.

De meilleurs rendements ont été observés en milieu solvant organique, en présence d'acides dichloroacétique ou trichloroacétique. En effet, des taux de conversion d' α -pinène de l'ordre de 70% sont atteints avec une sélectivité totale en α -terpinéol dextrogyne. ce résultat important semble montrer que le mécanisme réactionnel met en jeu un transposition concertée conduisant à un produit de même activité optique que le réactif de départ.

Afin de palier la contrainte de conversion, la réaction a été réalisée en milieu hétérogène, sur résine échangeuse de cations, faiblement cationique (IRC 50). L'étude préliminaire et exhaustive du transfert de matière menée en évaluant la constante de vitesse, l'énergie d'activation, le module de Thiele, les facteurs d'efficacité et de diffusion, nous a permis de nous placer dans le régime réactionnel du processus de réaction chimique.

L'analyse des produits de la réaction menée dans les conditions favorables de mise en oeuvre sur lit de résine, montre des taux de conversion de l' α -pinène (80%) supérieurs à ceux obtenus en solution homogène, en revanche, une sélectivité en α -terpinéol de l'ordre de 70%. Cette baisse de sélectivité pourrait être due aux réactions secondaires favorisées entre autres par les propriétés de la résine telles que structure et degré de réticulation de celle-ci.

En revanche, cette étude mériterait d'être poursuivie et élargie* à d'autres sites de pin d'Alep d'Algérie, afin d'évaluer la production annuelle d'oléorésine récupérable et valoriser les constituants de cette dernière (essence de térébenthine et colophane), par transformation en produits à plus haute valeur économique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.ROLS, "Flore des arbres, arbustes et arbrisseaux", Maison rustique, 1, 1975.
- [2] R.ROLS, "Flore des arbres, arbustes et arbrisseaux", Maison rustique, 2, 1975.
- [3] M.COUTANCEAU, " Encyclopédie des jardins", Librairie Larousse, 1973.
- [4] B.KADIK, " Contribution à l'étude du pin d'Alep (Pinus Halepensis Mill) en Algerie, "Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix (MARSEILLE), Thèse d'état, 1983.
- [5] B.KADIK, "Localisation des provenances Algeriennes de Pin d'Alep (Pinus Halepensis Mill), Centre National de Recherche et d'Experimentation.
- [6] C.TESTU, "CONIQUES DE NOS JARDINS", Maison rustique, 1970.
- [7] Annales de la recherche forestière en Algerie, Institut National de la Recherche Forestière, 2, 1987.
- [8] G.GUITTONEAU; A.HUON, "Connaître et reconnaître la flore et la végétation méditerranéenne", Ouest-France, 1983.
- [9] H.MEDDOUR, "Contribution à l'étude de la croissance de Pinus Halepensis Mill, en relation avec les groupements végétaux dans la forêt de Baïnem", P.F.E, INA, 1983.
- [10] FLORENCE, "Séminaire sur les produits de la forêt méditerranéenne", Nations Unies : commission économique par l'Europe, Forêt méditerranéenne, Tome XI, Juillet 1989.
- [11] R.ROLS ; M.JACAMON, "Flore des arbres, arbustes et arbrisseaux", Maison rustique, 8, 1968.
- [12] A.Y.BADJAH, "Extraction des huiles essentielles de Lavande, Analyse et évaluation de la quantité", Thèse de Magister, Université d'Alger, 1978.
- [13] J.VALNET, "Aromathérapie", Edition Malaine, S.A, 1984.
- [14] TATU, "L'industrie moderne des parfums", J.B, BAILLIERE ET FILS, 1932.
- [15] F.HOFFMANN, "Huiles essentielles", Edition Schimmel et Cie, 1912.

- [16] C.VON ROCHENBERG, "Théorie der gewinning und trennungder ätherischen öldurch destillation", Selbst-Verleg Von Schimmel, (1910) 432.
- [17] E.GUENTHER, "The essential oils", Tome I, Edition R.E.KRIFGER, (1972).
- [18] J.GARNEO, Rivista Italiana, E.P.P.O.S, 58, (1976) 105.
- [19] D.V.BANTHORPE; B.V.CHARWOOD, "Chemistry of terpenes and terpenoides", edition A.A.Newman, Academic press, London and New-York, 337-374, (1972).
- [20] G.PAULY ; M.GLEIZES et C.BERNARD-DAGON, PHYTOCHEMISTRY, 1973, 2, 1935-98.
- [21] V.G.LATICH ; R.D.KOLESNIKOVA, R.I.DERJUZHKIN; IXth Congres international des huiles essentielles, Singapour, 1983.
- [22] M.Y.BOUUMGHAR, Thèse de Magister, E.N.P; Alger, 1989.
- [23] N.BEDDEK, projet de fin d'études, E.N.p, Alger, 1990.
- [24] FLUKIGER, Die pharmacognosie, 1983, 66.
- [25] BOUDY, "Guide du forestier en Afrique du Nord", Edition Larousse, 1952, 166-94.
- [26] E.RABATE, "L'industrie des résines", Edition Masson, 1902
- [27] J.VENET, "Gemmage et industrie des produits tirés de la gemme", E.N.E.R.E.F, Nancy, 1964.
- [28] VON AUFSESSES, "Enquête sur la possibilité de distillation de la gemme de Pin d'Alep dans le massif des Aurès", Ministère de l'agriculture et de la réforme agraire, 1976, 49.
- [29] J.C.BUSSY, Revue forestière française, 1971, 3, 143-50.
- [30] V.GROCO, "Le gemmage et les produits résineux en France", revue économie et forêt, 1971, 3, 377-379.
- [31] A.AOUDIN, "Le gemmage de pin en France", Edition Berger, 1938, 121.
- [32] M.YATAGAI ; T.SATO, Biochem. Syst. and Ecolog, 1986, 14 (5), 469-78
- [33] BUCHNER, Roportium, 1820, 9, 276.
- [34] VOGET, Arch des apothokvereinsd, Pharm, 1827, 23, 195.
- [35] WIGGERS, Ann, 1846, 33, 359; 1840, 57, 247.
- [36] HAMPEL, Ann, 1876, 180, 73.
- [37] TILDEN, J.chem.soc, 1904, 85, 760.
- [38] FLAVITZKY? Ber, 1879, 12, 1022 et 1406.

- [39] ASHAN, Bidr.Känn.Finl.Nat.Folk, 1918, 77, 1.
- [40] P.SHOYGIN ; I.S.KIZBER, Dushstykh; Veshchestu, Shornikstatei, 1939, 209-10 ; Khim, 1940, 4, 116.
- [40] F.F.DODGE. Am. perfum, 1940, 41, 3, 29.
- [42] P.P.KAMINKII Chem Abstract, 1931, 23, 397.
- [43] P.KOLOSOV ; F.D.ZELTZER, Chem Abstract, 1933, 31, 439.
- [44] W.RALPH. CHARTON ; R.ALLAN, Ind. Eng, 1937, 29, 92.
- [45] H.NENOKICHI, CHEM. SOC. JAPAN, 58, 213-21 ; 1937, 746-54, 1033-41; 1938, 59, 193-8.
- [46] B.BUCHAN ; K.G.GULATI ; M.L.JOSHI, J. indian. chem. soc, 1944, 7, 62-4.
- [47] TORSTEN; HASSELOTROM; BURT,L.HAMPTON, Brevet Américain, 2, 385, 572, 1945.
- [48] KING; G.ROBERT, Brevet Américain, 2, 385, 711, 1949.
- [49] K.JIRO; MINORU; K.TORN, Kogyo Kagaki Kaishi, 1957, 60, 440.
- [50] T.AMMENIYA; KATSUYA; J. chem. soc. japan, 1950, 53, 81-9; 130-2; 160-3.
- [51] T.AMMENIYA;I.MATSUBARA, J. sci Hirochima uni, 1957, séries A, 20 (3).
- [52] Y.MATSUBARA; N.ISHIGURI; WAKABAYASHI, J. chem. soc. Japan, 1953, 56, 794-6.
- [53] TILDEN, J. chem. soc, 1879, 35, 262.
- [54] L.BONCHARDET, Compt.rend, 1886, 102, 1555, 1887, 104, 996.
- [55] STEPHAN; HELL, Ber, 1902, 35, 2148.
- [56] HENSLER; F.BLAKISTOVIS, Philadelphie, 1902, 273-74.
- [57] Schimmel et Coll, Semi Annal report, 1901, 75.
- [58] J.VERGHESE; K.GULATI, J.soc.ind.Res, 1951, 10A, 3, 112.
- [59] M.RAMSAC, Bull.inst.pin, 1931, 207, 223.
- [60] WALLACH, Ann, 1900, 356, 218; 1908, 362, 269.
- [61] M.NENOKICHI, J.chem.soc.Japan, 58, 213-21; 746-54; 1937, 1033-41; 1938, 193-8.
- [62] Z.NANK, K.chem, 1959, 3, 85, 102.
- [63] K.STEPHAN; HELL, J.chem.Ber, 1902, 35, 2147.
- [64] V.GEORGE.I.NICOLAS, Helv.chim.Acta, 1963, 46, 1089-86.
- [65] GLADDEN ET COLL, Brevet Britan, 857, 456, 1960.
- [66] SCHIMMEL ET COLL, Semi Annal report, 1901, 75.
- [67] O.WALLACHI; O.RAHN, Ann, 1902, 294.

- [68] H.HERBEST; K.McELHINNEY, J.chem.soc, 1959, 1834.
- [69] R.WYDLE; J.M.TEYLON, Bull.soc.chim, 1970, 2, 758.
- [70] M.BUCALA; B.BUREZYK, Polytechnika wrochamska Katedra technologii przemysla organicznego, brevet Polonais, 50391, 1527 (Cl.07F), Nov, 20.
- [71] A.MORIMASA, brevet Américain, 3, 281, 479 (Cl.260631S), Oct, 25 (1966).
- [72] A.SEDELNIKOV; N.K.TROFIMORA; G.V.MASTYNKOVA, Brevet soviétique, 241, 423 (ClC07C), 18 Avril 1969.
- [73] Y.MATSUBARA ET COLL, Yuki Goseikagaku kyokaishi, 1974, 32, 6, 457-8.
- [74] R.KORANEN, Pan Puu publication, 1979.
- [75] P.TESSIERE, La chimie des parfums, Actualités chimiques, 1ère partie, Octobre 1977, 7-19.
- [76] TRAMBOUZE, "Conception et réalisation des réacteurs chimiques", 1984, édition technip.
- [77] S.SUSMAN, Ind.Eng.chem, 1946, 12, 1228.
- [78] C.L.LEVESQUE; A.GRAIG, Ind.Eng.Chem, 1948, 40, 1, 96.
- [79] I.D.SALETAN; R.WHITE, J.AICHE, 1952, 48, 59-74.
- [80] G.E.BOYD; A.W.ADAMSON; L.S.MYERS, J. Amer chem. soc, 1974, 69, 2836.
- [81] A.WHEELER; ADVAN, CATALYSIS, 1951, 3, 298.
- [82] E.W.THIELE, Ind . Eng. chem, 1939, 31, 916.
- [83] C.CZV; O.A.HOUGEN, Chzm. Eng.Sci, 1962, 17, 167.
- [84] J.HOOGSCHAGEN, Ind. Eng. chem, 1955, 47, 906.
- [85] O.A.HOUGEN, Ind. Eng. Chem, 1961, 53, 509.
- [86] K.KRASUK; J.M.SMITH, Ind.Eng.chem, 1965, 4, 102.