

**STEPHANIE SARRON**

**ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'HUILE  
DE TEREBENTHINE EN  $\alpha$ -TERPINEOL**

**Mémoire  
présenté  
à la Faculté des études supérieures  
de l'Université Laval  
pour l'obtention  
du grade de maître ès sciences (M.Sc.)**

**Département de Génie Chimique  
FACULTÉ DES SCIENCES ET GÉNIE  
UNIVERSITÉ LAVAL**

**JANVIER 2000**



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-47234-5

**Canada**

## **Remerciements**

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le Professeur Christian Roy, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que pour l'apport financier qu'il m'a accordé au cours de cette recherche.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements au Dr. Hooshang Pakdel pour m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience en chimie organique, pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Je remercie le Professeur René Del Villar du département de mines et métallurgie pour m'avoir facilité l'accès aux différents appareils de son laboratoire et pour m'avoir permis de mener à bien les tests de flottation.

J'aimerais également présenter ma gratitude au Dr. Xiao Lu pour les discussions intéressantes que nous avons eues tout au long de ce projet.

Un merci chaleureux à Micheline Gingras pour ses judicieux conseils, ses encouragements et sa gentillesse permanente.

Je remercie tous mes collègues de travail pour leur soutien moral et pour leur support technique.

Je ne peux passer sous silence l'aide précieuse que m'ont apportée Annette Schwerdtfeger et Joanne Lagacé tout au long de l'élaboration de cet ouvrage.

Je voudrais présenter un merci tout particulier à ceux qui, dans mon entourage personnel, ont su, de près ou de très loin, m'encourager et m'aider de part leur présence et leur optimisme.

Finalement les correcteurs et juges de ce mémoire sont sincèrement remerciés pour leur temps et leur patience.

## **Résumé**

L' $\alpha$ -pinène est le composé majoritaire de l'huile de térébenthine, rejets des usines de pâtes et papiers. L'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène commercial mène essentiellement à l' $\alpha$ -terpinéol avec un rendement en poids d'environ 68 %, après 4 heures de chauffage. Les mêmes tests d'hydrolyse effectués sur l'huile de térébenthine engendrent un rendement en poids de 77 %. Nous avons pu mettre en évidence que d'autres produits contenus dans l'huile de térébenthine, en particulier le  $\beta$ -pinène, menaient à cet alcool.

L' $\alpha$ -terpinéol est utilisé en tant qu'agent moussant dans l'industrie minière. Des tests de flottation ont été conduits sur le mélange d'huile de térébenthine après hydrolyse, et fournissent des résultats encourageants en comparaison de deux solutions témoins (MIBC et  $\alpha$ -terpinéol commercial).

Des composés de type terpène sont également présents dans la fraction d'huile pyrolytique légère issue de la biomasse. Par contre, étant donné le grand nombre de composés présents dans cette huile, leur hydrolyse s'avère plus complexe, et la recherche des conditions optimales a nécessité l'élaboration d'un plan d'expériences. L'analyse quantitative des résultats n'a pas été réalisée, mais l'étude qualitative des chromatogrammes laisse présager la présence d' $\alpha$ -terpinéol.

## Table des matières

Avant-propos	
Résumé .....	i
Table des matières .....	ii
Liste des tableaux .....	v
Liste des figures .....	viii

### **Chapitre 1 : Introduction**

<b>1-1 Problématique</b> .....	<b>1</b>
<b>1-2 Objectifs</b> .....	<b>2</b>
<b>1-3 Revue de littérature</b> .....	<b>3</b>
1-3-1 La pyrolyse de la biomasse .....	4
1-3-2 L'hydrolyse des alcènes .....	4
1-3-3 L'huile de térébenthine .....	8
1-3-4 Les tensioactifs .....	9
1-3-4-1 Définition générale .....	9
1-3-4-2 La flottation .....	11

### **Chapitre 2 : Equipements et procédures expérimentales**

<b>2-1 Huile de térébenthine</b> .....	<b>17</b>
2-1-1 Spécification de l'échantillon .....	17
2-1-2 Analyse GC/MS détaillée .....	18
<b>2-2 Hydrolyse</b> .....	<b>20</b>

<b>2-3 Huile pyrolytique</b> .....	<b>22</b>
2-3-1 Spécification de l'échantillon .....	22
2-3-2 Extraction de la phase d'huile légère .....	22
2-3-3 Analyse du mélange .....	27
<b>2-4 Analyse en chromatographie gazeuse couplée avec un spectrophotomètre de masse</b> .....	<b>33</b>
2-4-1 Principe de la méthode .....	33
2-4-2 Analyse quantitative .....	34
2-4-3 Appareillage utilisé.....	36
<b>2-5 Analyse par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à photométrie de flamme</b> .....	<b>36</b>
2-5-1 Principe de la méthode .....	36
2-5-2 Analyse quantitative .....	37
2-5-3 Appareillage .....	38
2-5-4 Méthode complémentaire de quantification des espèces sulfurées .....	38

### **Chapitre 3 : Résultats et discussions**

<b>3-1 Hydrolyse de l'<math>\alpha</math>-pinène commercial</b> .....	<b>40</b>
3-1-1 Hydrolyse en l'absence d'agent émulsifiant .....	40
3-1-2 Hydrolyse avec excès d'acétone .....	41
3-1-3 Hydrolyse en présence d'émulsifiant .....	50
<b>3-2 Purification de l'huile de térébenthine</b> .....	<b>57</b>
<b>3-3 Hydrolyse de l'huile de térébenthine</b> .....	<b>64</b>
3-3-1 Hydrolyse de l'huile de térébenthine en l'absence d'agent émulsifiant .....	64
3-3-2 Hydrolyse de l'huile de térébenthine avec excès d'acétone .....	65
3-3-3 Hydrolyse de l'huile de térébenthine en présence d'un agent émulsifiant .....	73
<b>3-4 Hydrolyse d'une huile pyrolytique légère</b> .....	<b>75</b>

## **Chapitre 4 : Utilisation des hydrolysats de térébenthine comme agents moussants**

<b>4-1 Tests en flottation .....</b>	<b>81</b>
<b>4-2 Tests en présence d'un collecteur .....</b>	<b>84</b>

## **Chapitre 5 : Conclusions et recommandations**

<b>5-1 Conclusions .....</b>	<b>86</b>
<b>5-2 Recommandations .....</b>	<b>88</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>90</b>
<b>Annexe A .....</b>	<b>94</b>
<b>Annexe B .....</b>	<b>114</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1-1 :</b>	Exemples d'action du tensioactif suivant les milieux mis en jeu .....	10
<b>Tableau 1-2 :</b>	Quelques exemples de régulateurs .....	13
<b>Tableau 1-3 :</b>	Agents moussants typiques et les quantités nécessaires .....	14
<b>Tableau 1-4 :</b>	Types et exemples d'agents moussants .....	16
<b>Tableau 2-1 :</b>	Analyse par GC/MS de l'huile de térébenthine .....	19
<b>Tableau 2-2 :</b>	Résultats de la distillation du mélange huile pyrolytique et phase aqueuse .....	25
<b>Tableau 2-3 :</b>	Analyse GC/MS de la fraction d'huile légère de l'huile pyrolytique de la biomasse .....	29
<b>Tableau 3-1 :</b>	Sommaire des rendements obtenus en $\alpha$ -terpinéol en nombre de moles et en poids pour différentes essais d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène en fonction du temps de chauffage.....	43
<b>Tableau 3-2 :</b>	Rendement de chaque produit en nombre de moles et en poids en fonction du temps de chauffage .....	46
<b>Tableau 3-3 :</b>	Rendement en $\alpha$ -terpinéol en fonction du temps de chauffage pour une hydrolyse avec émulsifiant .....	53
<b>Tableau 3-4 :</b>	Comparaison des rendements en $\alpha$ -terpinéol pour une hydrolyse avec et sans agent émulsifiant pour une durée de 4 heures .....	55
<b>Tableau 3-5 :</b>	Température d'ébullition de certains composés de l'huile de térébenthine .....	57
<b>Tableau 3-6 :</b>	Analyse GC/MS du distillat final .....	59
<b>Tableau 3-7 :</b>	Analyse GC/MS de l'huile de térébenthine après distillation à 130 °C..	61

<b>Tableau 3-8 :</b> Résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine avec la méthode de Bibicheva <i>et al.</i> ....	65
<b>Tableau 3-9 :</b> Résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine par la méthode avec excès d'acétone .....	66
<b>Tableau 3-10 :</b> Analyse par GC/MS des produits issus de l'hydrolyse de l'huile de térébenthine durant 4 heures .....	67
<b>Tableau 3-11 :</b> Comparaison du rendement en alcools pour les essais d'hydrolyse, durant 4 heures, de l'huile de térébenthine et de l' $\alpha$ -pinène commercial	70
<b>Tableau 3-12 :</b> Rendement en $\alpha$ -terpinéol pour les essais d'hydrolyse, durant 4 heures, de l'huile de térébenthine et de l' $\alpha$ -pinène .....	71
<b>Tableau 3-13 :</b> Résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine en tenant compte de l' $\alpha$ - et du $\beta$ -pinène contenus dans cette huile .....	72
<b>Tableau 3-14 :</b> Rendement en $\alpha$ -terpinéol pour les essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine en présence d'un agent émulsifiant, durant 20 heures ....	73
<b>Tableau 3-15 :</b> Comparaison des rendements en $\alpha$ -terpinéol pour les essais d'hydrolyse, durant 4 heures, de l'huile de térébenthine avec et sans agent émulsifiant .....	74
<b>Tableau 3-16 :</b> Les facteurs et leurs niveaux intervenant dans le plan d'expérimentation .....	75
<b>Tableau 3-17 :</b> Plan d'expérimentation pour la phase légère de l'huile pyrolytique ....	76
<b>Tableau 4-1 :</b> Solubilité dans l'eau de certains monoterpènes .....	81

## **Annexe A**

<b>Tableau A7a :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la première fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	103
<b>Tableau A7b :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	107
<b>Tableau A7c :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	110
<b>Tableau A7d :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	113

## **Annexe B**

<b>Tableau B1a :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la première fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	120
<b>Tableau B1b :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	125
<b>Tableau B1c :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	130
<b>Tableau B1d :</b> Analyse GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	134

## Liste des figures

<b>Figure 1-1 :</b> Les différents produits et isomères issus de la réaction d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène .....	5
<b>Figure 1-2 :</b> Représentation générale d'un tensioactif .....	10
<b>Figure 2-1 :</b> Chromatogramme de l'huile de térébenthine .....	18
<b>Figure 2-2 :</b> Organigramme de traitement du mélange avec excès d'acétone après hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène .....	21
<b>Figure 2-3 :</b> Schéma du montage expérimental de la pyrolyse sous vide .....	23
<b>Figure 2-4 :</b> Schéma du montage de distillation .....	24
<b>Figure 2-5 :</b> Organigramme représentant les différentes fractions issues de la pyrolyse sous vide des écorces de bois mous .....	26
<b>Figure 2-6 :</b> Chromatogramme TIC de l'huile pyrolytique légère .....	28
<b>Figure 3-1 :</b> Rendement en $\alpha$ -terpinéol en fonction du temps de chauffage .....	44
<b>Figure 3-2 :</b> Spectre GC/MS des produits après hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène durant 16 heures .....	45
<b>Figure 3-3 :</b> Quantité du 1,8-terpine en fonction du temps de chauffage .....	50
<b>Figure 3-4 :</b> Organigramme de travail par la méthode de Charwath .....	52
<b>Figure 3-5 :</b> Résultats des essais d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène avec un agent émulsifiant .....	54
<b>Figure 3-6 :</b> Spectre GC/MS de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène durant 4 heures .....	56
<b>Figure 3-7 :</b> Spectre GC/MS de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène durant 4 heures en présence d'un agent émulsifiant .....	56

<b>Figure 3-8 : Spectre GC/MS du distillat de l'huile de térébenthine .....</b>	<b>57</b>
<b>Figure 3-9 : Spectre GC/MS des composés restants après distillation de l'huile de térébenthine .....</b>	<b>57</b>
<b>Figure 3-10 : Analyse GC/FPD de l'huile de térébenthine avant la distillation .....</b>	<b>61</b>
<b>Figure 3-11 : Analyse GC/FPD de l'huile de térébenthine après la distillation .....</b>	<b>62</b>
<b>Figure 3-12 : Graphique représentant les résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine réalisés par la méthode utilisant un excès d'acétone .....</b>	<b>66</b>
<b>Figure 3-13 : Spectre GC/MS après l'hydrolyse de l'huile de térébenthine durant 4 heures .....</b>	<b>67</b>
<b>Figure 3-14 : Organigramme des séparations réalisées sur l'huile pyrolytique .....</b>	<b>78</b>

## **Annexe A**

<b>Figure A1 : Spectre GC/MS de la première hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique .....</b>	<b>95</b>
<b>Figure A2 : Spectre GC/MS de la deuxième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique .....</b>	<b>96</b>
<b>Figure A3 : Spectre GC/MS de la troisième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique .....</b>	<b>97</b>
<b>Figure A4 : Spectre GC/MS de la quatrième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique .....</b>	<b>98</b>
<b>Figure A6 : Spectre GC/MS de la sixième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique .....</b>	<b>99</b>

<b>Figure A7a</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la première fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	100
<b>Figure A7b</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	104
<b>Figure A7c</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	108
<b>Figure A7d</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	111
<b>Figure A8</b> : Spectre GC/MS de la huitième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique .....	114

## **Annexe B**

<b>Figure B1a</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la première fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	116
<b>Figure B1b</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	121
<b>Figure B1c</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	126
<b>Figure B1d</b> : Spectre GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique .....	131

# **CHAPITRE 1**

## **Introduction**

### **1-1 Problématique**

Les industries forestières produisent toutes sortes de déchets, comme des écorces, des lignines du bois, des lignosulfonates. Actuellement, tous ces déchets peuvent servir comme terre de remplissage, être incinérés ou bien brûlés comme fuel bon marché. Or nous savons que toutes ces techniques ne sont pas intéressantes ni d'un point de vue économique ni, surtout, d'un point de vue environnemental. Néanmoins le bois représente une source renouvelable et "propre" de matières premières pour la fabrication de produits chimiques et d'énergie.

Aujourd'hui, nous savons que la pyrolyse sous vide d'une telle biomasse engendre trois phases distinctes : du charbon de bois, une phase liquide et des gaz. La pyrolyse sous vide se définit comme une décomposition thermique sous pression réduite, dans une atmosphère pauvre en oxygène. Cette technique permet de préserver les huiles naturelles des produits, et ce, grâce à la transformation en huiles de grandes quantités de déchets ; c'est-à-dire que cette technologie permet la transformation de la matière première en produits chimiques spécialisés de grande valeur (Fagernäs, 1995).

Le charbon de bois possède une bonne valeur commerciale sous ses différentes formes. En effet, il peut être transformé en charbon actif qui possède un prix assez élevé sur le marché. La

phase liquide, est constituée d'eau et d'huile pyrolytiques. L'huile pyrolytique est séparée, lors du procédé, selon les propriétés physiques des constituants, en deux phases (que l'on appelle souvent douche 1 et 2). Dans la douche n°1, les huiles les plus lourdes sont récupérées, alors que dans la deuxième, les huiles plus légères sont recueillies. Cette composition dépend des constituants initiaux de la biomasse, c'est à dire de la matière première initiale, et également des conditions opératoires à l'intérieur du réacteur (Pakdel et al., 1987; Pakdel et al., 1988; Roy et al., 1990).

## **1-2 Objectifs**

La pyrolyse sous vide des écorces de bois mous fournit une huile riche en phénols, mais également en alcènes linéaires et cycliques. Or nous savons, d'après la littérature, que les alcools correspondants à ces alcènes cycliques (et particulièrement l' $\alpha$ -terpinéol) sont très utilisés dans l'industrie minière en tant qu'agents moussants pour extraire les minerais de la roche.

D'autre part, nous savons, toujours d'après la littérature, que l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène mène majoritairement à l' $\alpha$ -terpinéol. Donc, notre objectif est d'hydrolyser la fraction de l'huile pyrolytique contenant les alcènes type terpène, pour obtenir un mélange d'alcools. Cependant, la fraction de l'huile de pyrolyse des écorces de bois mous est un mélange de très nombreux composés, et effectuer une hydrolyse de cette huile s'avère relativement difficile pour une première étape.

C'est pourquoi nous avons choisi de travailler en premier lieu, sur une huile qui se compose majoritairement de composés terpéniques (ceux contenus dans les huiles de pins), mais dont le nombre total de composés est bien moins élevé que pour l'huile pyrolytique. Cette huile est issue des eaux de rejets des usines de pâtes et papiers, lors de l'utilisation du procédé Kraft (i.e. utilisant du sulfure de sodium,  $\text{NaS}_2$ ) pour la délignification.

Notre deuxième objectif est d'utiliser le mélange d'alcools cycliques comme agents moussants dans l'industrie minière. Ensuite, il nous faudra vérifier chaque étape pour arriver à la meilleure qualité, sans toutefois négliger l'aspect quantitatif des alcools en tant qu'agents moussants.

### **1-3 Revue de littérature**

#### **1-3-1 La pyrolyse de la biomasse**

La pyrolyse de la biomasse est un vaste sujet. En effet la composition chimique de l'huile pyrolytique diffère d'une expérience à l'autre. De nombreux facteurs influent sur celle-ci : la variété des arbres, leur âge, leur localisation, la période de coupe, les intempéries des saisons passées.

Plusieurs expériences ont été réalisées en utilisant diverses matières premières initiales. Une attention particulière a été portée sur les composés phénoliques des huiles pyrolytiques (Pakdel et al., 1996; Pakdel et al., 1997; Amen-Cheng et al., 1997), à leur identification et à leur quantification. En effet, les phénols ont une bonne valeur commerciale, de part leurs nombreuses applications : comme arômes dans la nourriture, comme intermédiaires dans les synthèses chimiques et également dans l'industrie pharmaceutique.

Halchini (1990) s'est tout particulièrement intéressée à la caractérisation chimique de l'huile dérivée de la pyrolyse sous vide des écorces de bois. L'auteure a mis en évidence le grand nombre de composés contenus dans l'huile, mais également la possibilité de valorisation de cette huile.

Une étude (Pakdel et al., 1994) de pyrolyse sous vide des écorces puis des boues provenant de "Daishowa Inc" (usine de pâtes et papiers du Québec) a déterminé les différentes proportions des produits pyrolytiques des écorces et des boues. Cette étude a également mis en évidence la présence dans ces huiles, de plusieurs constituants naturels de la biomasse, comme le  $\alpha$ -limonène, le  $\beta$ -pinène, des acides carboxyliques et leurs esters méthylés, ainsi que de nombreux composés phénoliques. Quelques hydrocarbures aromatiques

polycycliques, produits par des réactions de recondensation durant la pyrolyse, et un grand nombre d'acides gras ont également été identifiés dans ces huiles.

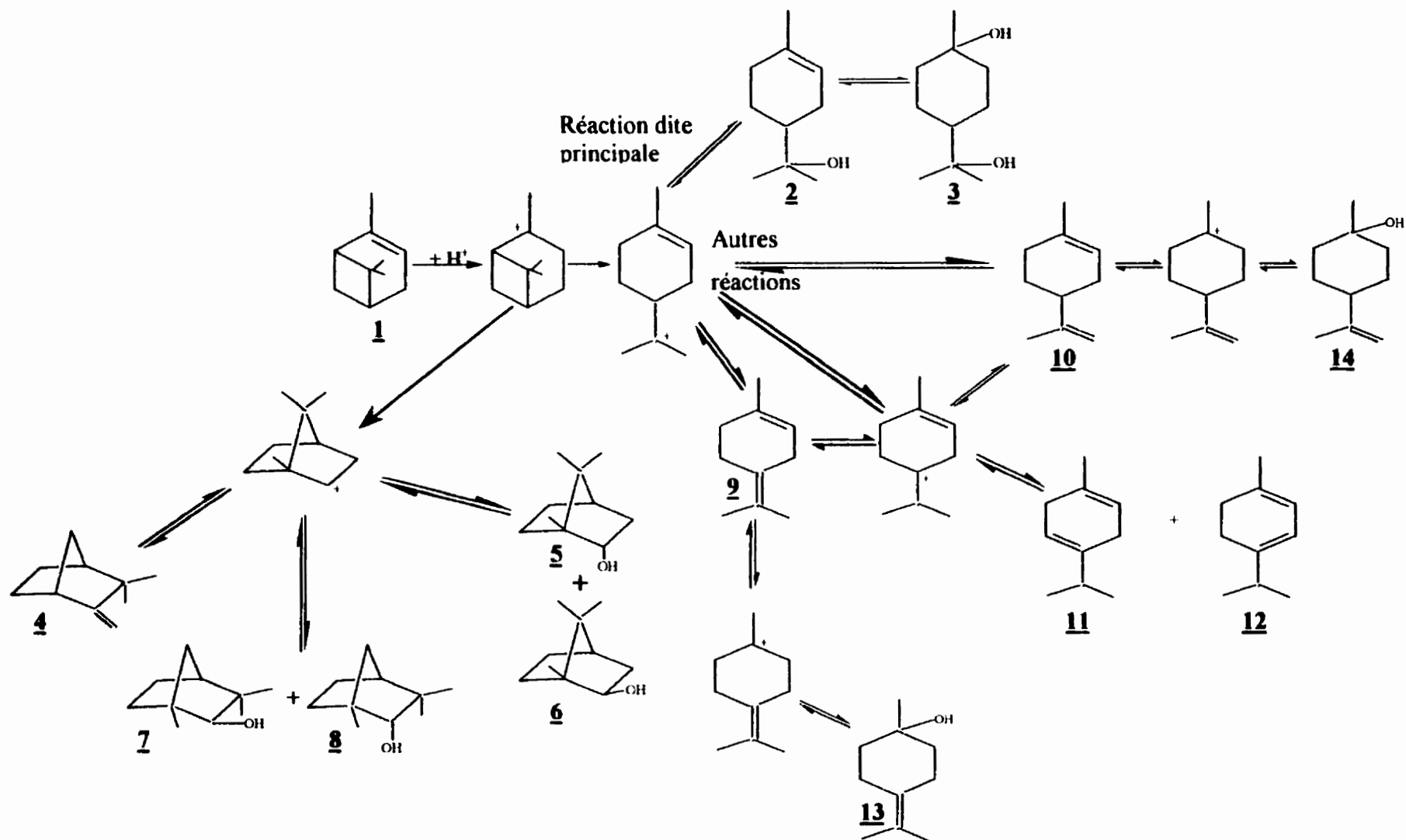
Amen-Cheng (1995) a porté une attention particulière à la mise en valeur de composés économiquement viables issus de l'huile pyrolytique du bois. Cette étude a permis de proposer un schéma de séparation des phénols, ceux ayant un haut point d'ébullition (e.g. catechol et syringol) et ceux dont le point d'ébullition est plus faible (e.g. phénol, crésol et guaiacol).

Brossard Perez et Cortez (1997) ont démontré qu'il était possible de valoriser industriellement les goudrons pyrolytiques, issus de la pyrolyse de la bagasse, en les utilisant en tant qu'agents moussants. Les expériences de flottation ont été conduites dans la mine "Mina Grande El Cobre" à Santiago de Cuba, où le minerai de cuivre sulfuré est enrichi au moyen d'un procédé de flottation qui utilise l'amyl xanthate de potassium comme collecteur et l'huile de pin comme agent moussant. Pour leurs expériences, ils ont remplacé l'huile de pin par une solution alcaline de goudron pyrolytique (nommée ATS dans le texte original). Les résultats obtenus sont une récupération moyenne du cuivre quasiment similaire avec les deux sortes d'agents moussants, mais le pourcentage de cuivre dans le minerai extrait à la fin tend à être plus faible avec l'ATS. Le dosage de l'huile de pin est plus bas que pour l'ATS, mais son prix est environ six fois le coût estimé pour la production de ce dernier.

Ceci nous prouve que la flottation est une possibilité d'avenir pour la valorisation des huiles issues de la pyrolyse de la biomasse.

### **1-3-2 L'hydrolyse des alcènes**

Il est bien connu depuis plusieurs années que l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène, lorsque traité par des acides minéraux dilués, produit un mélange complexe de monoterpènes, d'alcools et d'hydrocarbures (Amstrong et Tilden, 1879 ; Valkanas et Inconomou, 1963 ; Williams et Whittaker, 1971 ; et Albert et al., 1989), dont les principaux produits sont représentés en figure 1-1.



**Figure 1-1** : Les différents produits issus de la réaction d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène (Valkanas et Inconomou, 1963 ; Williams et Whittaker, 1971 ; et Albert et *al.*, 1989),

1  $\alpha$ -pinène ; 2  $\alpha$ -terpinéol ; 3 1,8-terpine ; 4 camphène ; 5 bornéol ; 6 isobornéol ; 7  $\alpha$ -fenchol ; 8  $\beta$ -fenchol ; 9 terpinolène ; 10 limonène ; 11  $\gamma$ -terpinène ; 12  $\alpha$ -terpinène ; 13  $\gamma$ -terpinéol ; 14  $\beta$ -terpinéol

Les monoterpènes sont produits en grande majorité naturellement par de nombreux types de plantes. Ils ont été détectés à la fois dans des environnements aquatiques et dans certains sols. Par exemple, le limonène, l' $\alpha$ -pinène et le  $\beta$ -pinène ont été détectés dans les sols provenant de l'écosystème du pin Ponderosa (White, 1986), et des monoterpènes ont été trouvés dans les effluents rejetés par les usines de pâtes et papiers (Hrutfiord et al., 1975; Keith, 1976).

De nombreux auteurs se sont intéressés à la transformation des terpènes en leurs alcools correspondants. Certains ont étudié les mécanismes de réaction de tous les produits formés, d'autres se sont concentrés sur certains d'entre eux pour leurs propriétés odoriférantes.

Mosher (1947) a étudié les différents produits formés à partir de la réaction d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène catalysée par un acide. L'auteur a mis en évidence, lors du traitement de l' $\alpha$ -pinène par le 1-chloro-4-naphtalène sulfonique acide, la formation des produits suivants : le  $\beta$ -pinène, le limonène, le terpinolène et l' $\alpha$ -terpinène parmi bien d'autres.

Quelques années plus tard, Williams et Whittaker (1971) ont basé leur étude sur les réarrangements des produits catalysés en milieu acide, de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène dans l'acide acétique aqueux et dans l'acide acétique anhydre. Les auteurs ont comparé les produits intermédiaires lors de la réaction de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -pinène avec de l'acide perchlorique (0.0947N dans 10% d'acide acétique aqueux) à 25°C avec ceux formés lorsque traités avec de l'acide sulfurique (0.0982N dans 10% d'acide acétique aqueux) à 25°C. Par comparaison de la composition des produits réarrangés dans les deux cas, des différences notables ont pu être remarquées. Le rendement maximum de l' $\alpha$ -terpinéol est obtenu au bout de 6 heures dans les deux cas, mais il est de 55% avec de l'acide perchlorique alors qu'il n'est que de 34% avec l'acide sulfurique.

Les auteurs ont montré que la constante de vitesse, pour la disparition de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -pinène, dans l'acide acétique aqueux à 10%, contenant 0.0982N d'acide sulfurique, à 25°C, est plus faible pour ce dernier. Ils en ont conclu que l'acide acétique aqueux semble être un meilleur solvant pour l'ionisation et qu'il favorise mieux la dissociation de l'acide catalysant.

Une autre possibilité est l'utilisation des zéolites lors de l'hydrolyse. La taille cinétique de la molécule d' $\alpha$ -pinène restreint l'utilisation des zéolites à des composés ayant des grands "pores" (i.e. un cycle à 12 atomes avec un diamètre pour le pore de 7 à 7.5Å) comme les Y, béta et mordenite. Deux travaux impliquent l'utilisation des zéolites dans l'hydrolyse et/ou l'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène. Nomura et al. (1992) ont utilisé plusieurs zéolites (Ca-Y, US-Y, Na-X, ferrierite) pour l'hydrolyse de solutions aqueuses très diluées de l' $\alpha$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol. La plus haute sélectivité envers l' $\alpha$ -terpinéol a été obtenue avec le ferrierite (rendement de 69%, pour 117h à 90-110°C). Une hydrolyse sélective de l' $\alpha$ -pinène en bornéol et camphène, en utilisant un système à trois phases (eau, terpène et un zéolite non spécifié) a été reportée par Chen et al. (1991). Aucun rendement ni conversion n'est spécifié, mais dans les deux cas, un temps de réaction relativement long est nécessaire pour une meilleure conversion de l' $\alpha$ -pinène.

Van der Waal et al. (1996) ont utilisé un nouveau zéolite, nommé H-béta, comme un catalyseur pour l'hydratation et/ou l'isomérisation du pinène. Cette réaction est rapide et conduit principalement aux terpènes monocycliques et à des alcools, avec l' $\alpha$ -terpinéol comme produit principal (plus de 48%). La H-béta diffère de l'acide sulfurique en produisant une plus grande quantité de terpènes bicycliques et notamment du camphène.

Les auteurs, à propos de l'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène dans ces cétones pures (acétone, butanone ou cyclohexanone) ont rapporté la formation d'un nouveau produit : un couplage C-C entre l' $\alpha$ -pinène et la cétone. Ils ont nommé ce produit  $\alpha$ -terpiny-acétone. Ce couplage semble être une réaction générale entre l' $\alpha$ -pinène et une cétone, et est catalysée exclusivement par la zéolite béta.

Dans une nouvelle publication Vital et al. (1992) ont déterminé des données cinétiques de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène en terpène dans une solution eau-isobutanol. Ils ont démontré que la réaction chimique a lieu seulement dans la phase aqueuse et que le volume peut changer au cours d'une réaction.

Une autre publication implique l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène, en particulier sans la présence d'un agent émulsifiant. Bibicheva et al. (1984) ont concentré leur attention sur une méthode de synthèse de l' $\alpha$ -terpinéol en une seule étape. Dans cette méthode, la réaction est réalisée avec de l'acide sulfurique, de l'acétone et de l'eau. Mais les rendements, pour l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène, sont relativement faibles : 21 à 26 % pour l' $\alpha$ -terpineol, de 1 à 2% pour le  $\beta$ -terpinéol et de 2 à 4 % pour le  $\gamma$ -terpinéol (ces données concernent les produits principaux uniquement). Il est important de noter que l'objectif visé par l'auteur était d'obtenir un produit extrêmement pur, puisque destiné à être utilisé pour ses propriétés parfumantes.

Charwath (1980) a étudié la préparation de l' $\alpha$ -terpinéol par hydrolyse directe de l' $\alpha$ - ou du  $\beta$ -pinène en présence d'un émulsifiant. Il a pu démontrer que non seulement la nature de l'émulsifiant est importante mais également sa concentration par rapport à la quantité d' $\alpha$ - ou de  $\beta$ -pinène de départ. Pour ses expériences, l'auteur a utilisé l'acide phosphorique (en concentration de 20 à 60%). Suivant la température d'hydrolyse et la concentration en acide, les temps d'hydrolyse varient de 2 à 30 heures, pour arriver à des rendements d'environ 55% par rapport à l' $\alpha$ - ou au  $\beta$ -pinène qui a réagit.

### **1-3-3 Les tensioactifs**

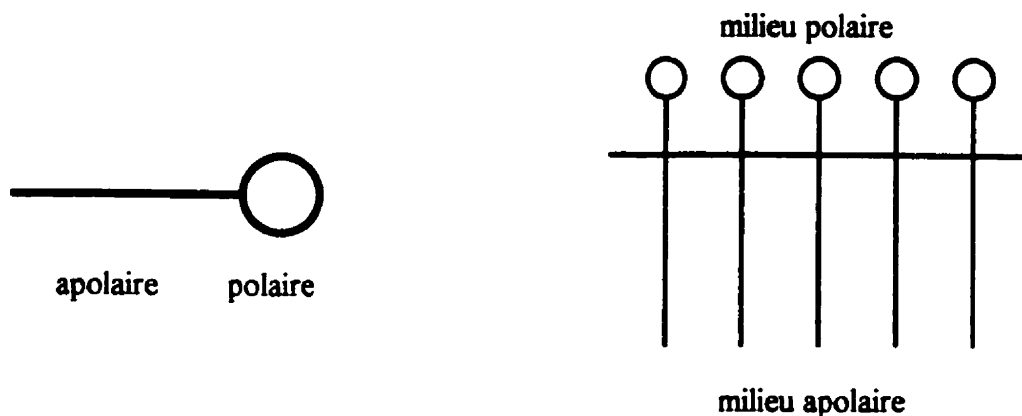
#### **1-3-3-1 Définition générale**

La production annuelle de tensioactifs en Amérique du nord augmente au taux de 2,4% et devrait atteindre quelque 600 millions de kg vers l'an 2005. Le Canada utilise environ 12% de cette production. En plus de leur action nettoyante, les tensioactifs modernes sont maintenant utilisés dans un grand nombre d'activités industrielles, commerciales et médicales comme agents mouillants, émulsifiants ou solubilisants. Leurs applications vont des produits de beauté aux adoucisseurs de tissus, en passant par l'extraction des minerais et la catalyse organique.

Par leur nature à la fois polaire et non-polaire, ces produits ont la propriété de se placer de préférence à l'interface entre deux phases, d'abaisser la tension interfaciale et ainsi rendre les différentes phases ou microphases plus compatibles.

Les tensioactifs sont des produits chimiques utilisés depuis la préhistoire. Cependant, depuis l'époque où nos ancêtres préparaient des savons en faisant bouillir des graisses avec des cendres, le champ d'activité des tensioactifs a pris un essor spectaculaire. Selon leur utilisation, nous les connaissons sous différents noms tels que détergents, émulsifiants, agents mouillants, solubilisants, surfactants, surfactifs. L'industrie, toujours à la recherche de produits moins coûteux et plus efficaces, varie beaucoup plus les types de tensioactifs qu'elle utilise, qu'il y a quinze à vingt ans. Le marché est aussi guidé par le souci de l'environnement, puisqu'une partie importante de ces produits se retrouve éventuellement dans les eaux usées.

Les tensioactifs forment une classe de produits chimiques qui se distinguent par leur caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'ils ont une affinité pour deux milieux différents. Généralement, une partie est polaire alors que l'autre est apolaire comme le montre la figure 1-2.



**Figure 1-2 : Représentation générale d'un tensioactif**

Selon les applications envisagées, la structure de ces composés peut être très complexe. La partie polaire peut être ionique (cationique, anionique, amphotérique) ou non-ionique alors que la partie apolaire est généralement une chaîne aliphatique ou aromatique. Cette chaîne est soit linéaire, soit ramifiée et il est aussi possible d'avoir plus d'une chaîne apolaire liée à la même tête polaire ou plus d'une tête polaire sur la même chaîne.

Selon la nature des interfaces en jeu, l'action du tensioactif sur les phases ou microphases peut porter plusieurs noms.

Phases en jeu	Action du tensioactif
liquide dans un liquide	action détersive, solubilisation ou émulsification
liquide sur un solide	mouillage, imperméabilisation ou adoucissement de tissus
solide dans un liquide	dispersion
gaz dans un liquide	moussage

**Tableau 1-1 : Exemples d'actions du tensioactif suivant les milieux mis en jeu**

### **1-3-3-2 La flottation**

La flottation est un procédé de séparation solide-liquide ou liquide-liquide qui s'applique à des particules dont la masse volumique est inférieure à celle du liquide qui les contient. Il existe plusieurs sortes de flottation. La flottation assistée consiste en une insufflation de bulles d'air au sein de la masse liquide pour améliorer la séparation des particules naturellement flottables. Lorsque la taille des bulles insufflées mesure de 0.2 à 2 mm de diamètre, on parle de flottation mécanique. Ce procédé est particulièrement utilisé pour la séparation et la concentration de pulpes de minerais. Il s'agit de minerai broyé, de taille souvent inférieure à 0.2 mm, qui est mis en suspension avec des bulles d'air. Ce procédé utilise un grand nombre de cellules en série et requiert beaucoup d'énergie.

L'autre méthode est la flottation provoquée. Dans ce cas, la masse volumique de la particule est, au départ, supérieure à celle du liquide. Elle est artificiellement réduite grâce à des bulles de gaz (l'air en général). En effet, certaines particules solides ou liquides peuvent s'unir à des bulles pour former des attelages "particule-bulle" moins dense que le liquide. La qualité de la flottation provoquée dépend surtout des interactions physico-chimiques entre les trois phases solide, liquide et gaz.

La flottation est un procédé utilisé pour séparer les minerais, en suspension dans un liquide, en les liant à des bulles de gaz pour arriver à une lévitation sélective des particules solides. Ce procédé est le moins cher et le plus intensément utilisé pour la séparation de minéraux chimiquement similaires, et la concentration de minerais pour une extraction économique.

Les minéraux flottants peuvent être classés en deux types, polaire et non-polaire, d'après Wills (1988). La différence entre ces deux types de minéraux est basée sur leur liaison de surface. La surface des minéraux non-polaires possède des liaisons moléculaires relativement faibles, difficiles à hydrater, et par conséquent de tels minéraux sont hydrophobes. Les minéraux polaires possèdent de fortes liaisons covalentes ou des liaisons de surface ioniques, et présentent de grandes énergies libres à ces surfaces. De plus, l'hydratation à la surface est rapide grâce à une forte liaison avec les molécules d'eau qui s'agglomèrent autour du minéral. Donc, ces espèces sont hydrophiles.

Les réactifs employés dans la flottation des minéraux peuvent être grossièrement classés en trois types nommés collecteurs, régulateurs et agents moussants (King, 1982; Crozier, 1992). Ces réactifs peuvent être employés suivant leurs propriétés seuls ou en combinaison.

### ↳ **Les collecteurs**

Ce sont des réactifs qui chargent ou qui réagissent avec les surfaces des minéraux pour les rendre hydrophobes. Ils possèdent généralement une surface active, bien que la plupart d'entre eux (spécialement les composés thiol à courte chaîne) n'ont pas une surface active à l'interface air-eau. Ils comprennent un groupe polaire fonctionnel, de caractère hydrophile par l'intermédiaire duquel ils attaquent le minéral, ainsi qu'une portion hydrophobe non-polaire à travers laquelle ils attaquent les bulles. La queue hydrophobe est habituellement un hydrocarbure, mais des groupements fluorocarbonés et sililés ont été testés plus récemment.

### ↳ **Les régulateurs**

Fréquemment lors de la flottation, le collecteur ne s'attache pas de façon adéquate au minéral de valeur. Les régulateurs, par conséquent, sont les réactifs qui assurent le flottement des bonnes particules uniquement. Ils peuvent être divisés en 3 groupes :

- les activateurs, qui augmentent l'attachement du collecteur au minéral de valeur (ce sont essentiellement des composés inorganiques);
- les désactivants, qui s'assurent que les minéraux autre que celui ayant de la valeur ne vont pas flotter, ils augmentent donc le caractère hydrophile de la gangue. Cette classe inclue une variété de matériels décrits comme étant des dispersants, bien que la dispersion soit associée à une augmentation du caractère hydrophile, il est souvent difficile de distinguer la désactivation de la dispersion;
- les modificateurs de pH, qui, comme leur nom l'indique, modifient le pH de la pulpe pour que les conditions optimales de collecte, d'activation ou de désactivation soient réunies.

Quelques exemples de chacun des trois types de régulateurs cités précédemment sont résumés dans le tableau suivant :

Type de régulateurs	Exemples	Applications
Les activateurs	CuSO <sub>4</sub>	produit des ions Cu <sup>2+</sup> pour l'activation de ZnS, FeS <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> et FeAsS
	NaS <sub>2</sub> et NaSH	pour l'activation des minéraux oxydés et carbonatés par sulfuration.
Les désactivants	Inorganiques - NaCN, CaCN  - Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	- utilisés pour ZnSO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> , AgSO <sub>4</sub> , CdSO <sub>4</sub> et NiSO <sub>4</sub> - les boues de la gangue de silice
	Organiques - éthers polyglycols R(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> OH - polysaccharides  - polyphénols	- sont aussi utilisés comme agents moussants - pour les minéraux silicatés et le talc - calcite, saphir fluor ou scheelite
Les modificateurs de pH	- CaO, Ca(OH) <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - NaOH - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- pyrite et autres ions sulfurés - boues de la gangue

**Tableau 1-2 : Quelques exemples de régulateurs**

### ↳ Les agents moussants

Les agents moussants sont des réactifs de surface active, habituellement non-ioniques, qui se concentrent de façon prédominante à l'interface air/eau. Ils ont pour but de fournir une grande interface air-eau d'une stabilité suffisante pour assurer le flottage du complexe. Ils ont également une influence sur la cinétique d'attachement entre les particules et les bulles.

Les agents moussants sont des composés hétéropolaires qui diminuent la tension de surface des mélanges, d'où une augmentation de la dispersion des bulles et de la stabilité de la mousse. Comme ces réactifs ont une grande affinité avec l'interface air/eau, ils s'associent facilement à la mousse. Les résultats expérimentaux indiquent que les molécules d'agents moussants sont adsorbées à la surface des minéraux chargés par un collecteur. Des agents moussants typiques et leur quantité relative nécessaire ont été étudiés par M. Crozier, 1992 et sont indiqués dans le tableau suivant :

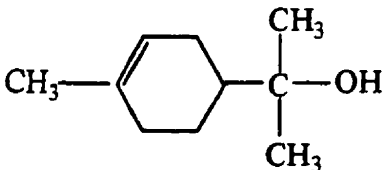
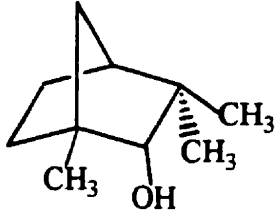
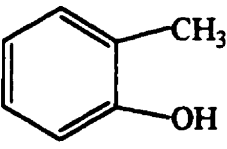
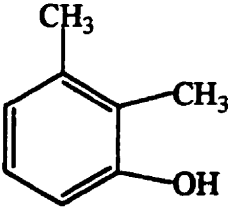
Agent moussant	Quantité (lb/ton)
Huile de pin	0.010-0.31
Acide crésilic	0.010-0.36
Méthyl-isobutyl carbinol (MIBC)	0.005-0.05
Autres alcools	0.003-0.10
Type polyglycol	0.007-0.26
Triethoxybutane	0.020-0.13

**Tableau 1-3 : Agents moussants typiques et les quantités nécessaires**

Tout comme les collecteurs, les agents moussants peuvent être divisés en deux groupes dépendamment du type de molécule. Cependant, contrairement aux collecteurs, il est particulièrement difficile d'associer un certain type d'agent moussant avec un groupe de minéraux particulier. La chimie du procédé de flottation est particulièrement complexe et il serait naïf de penser que l'action du collecteur, celle du régulateur et celle de l'agent moussant sont indépendantes les unes des autres. Ainsi le type de mousse produit par un

**certain agent moussant va dépendre de la nature du collecteur, du type et de la taille de la particule du minéral et de la gangue devant subir la flottation, mais aussi de la présence d'autres espèces organiques ou inorganiques dans la solution, et également du type d'agent moussant utilisé. Des facteurs mécaniques, comme le type, la taille et l'aération de la cellule de flottation sont également importants.**

**Les agents moussants ayant une valeur commerciale peuvent être grossièrement divisés en trois groupes, comme montrés dans le tableau 1-4.**

Type d'agents moussants	Exemples	Propriétés
Alcools aliphatiques ROH	<p>- méthyle isobutyle carbinol</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ <p>- 2-éthyle hexanol</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$	- frugalement solubles dans l'eau, mais sont facilement dispersés
Alcools cycliques	<p>- <math>\alpha</math>-terpinéol</p>  <p>- fenchyl alcool</p> 	- très populaire pour certaines applications: l'huile de pin est utilisée pour concentrer 30% du Cu mondial
Alcools aromatiques	<p>- o-crésol</p>  <p>- 2,3-xylénol</p> 	- non solubles dans l'eau et sont additionnés non-dilués

**Tableau 1-4 : Types et exemples d'agents moussants**

## **CHAPITRE 2**

### **Equipement et procédure expérimentale**

#### **2-1 L'huile de térébenthine**

##### **2-1-1 Spécification de l'échantillon**

Lors de la première partie, nous avons utilisé un résidu des industries de pâtes et papiers, appelée huile de térébenthine dans le reste du document. Comme nous l'avons dit dans le premier chapitre cette huile est issue de la délignification du bois par le procédé Kraft.

Le résidu utilisé pour faire nos expériences provient de l'usine de Donohue située dans la région de Jonquière et date de mars 1999.

Le type de biomasse utilisée lors de ce traitement est un mélange de plusieurs types de biomasse, essentiellement du pin gris et de l'épinette. C'est pourquoi la proportion d' $\alpha$ -pinène est assez importante dans cette huile. Ceci explique notre choix de focaliser nos travaux plus particulièrement sur cette huile.

### 2-1-2 Analyse GC/MS détaillée

Avant de commencer toute réaction sur cet échantillon, nous avons réalisé au préalable une analyse qualitative et quantitative détaillée de cette huile.

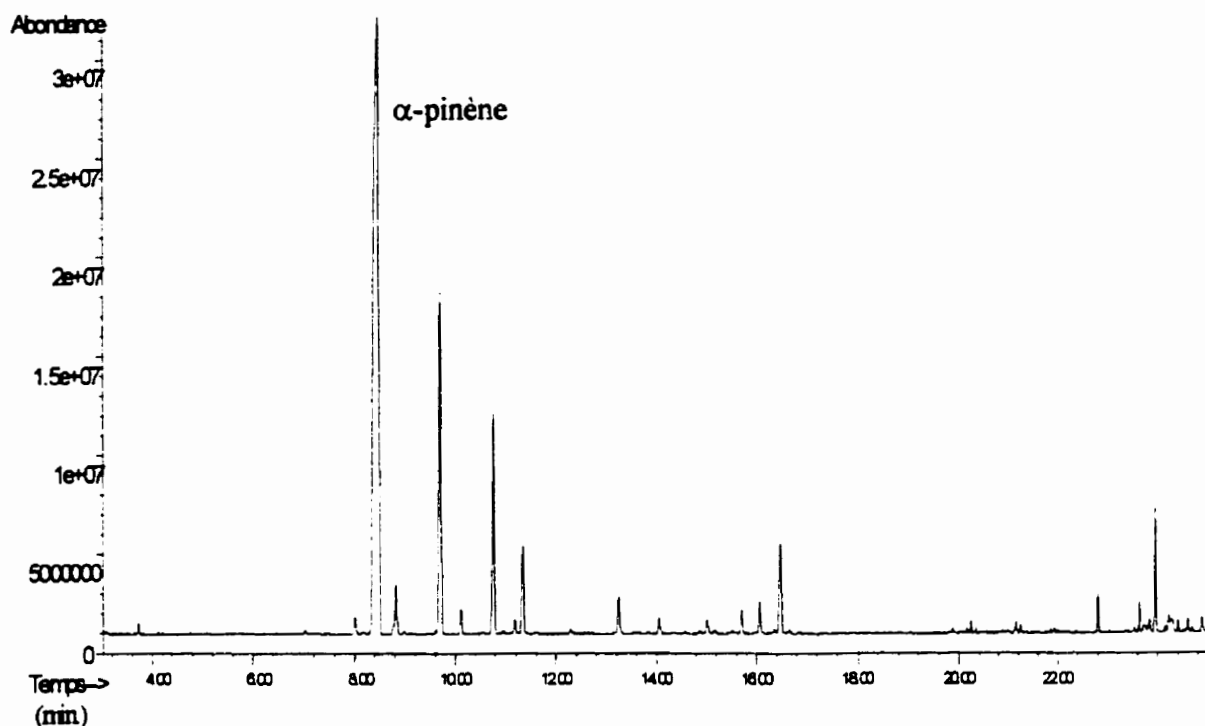


Figure 2-1 : Chromatogramme de l'huile de térébenthine

L'analyse par GC/MS de l'huile de térébenthine a permis de quantifier 80.4% des produits contenus dans cette huile. Les 19.6% manquant proviennent soit de produits détectés par la GC/MS mais dont la quantification n'a pas été réalisée (quantité trop faible ou manque de facteurs de réponse), soit de produits en quantité si négligeable qu'ils n'ont pu être détectés par la GC/MS, soit enfin de produits trop volatils pour être détectés par la CG/MS.

Temps rétention (min)	Pourcentage en poids	Nom
1,7	nc	méthanethiol
3,68	nc	diméthyl sulfure
7,02	0,2	1,7,7-triméthyl-tricyclo[2.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]heptane
7,449	52,0	$\alpha$ -pinène
7,796	0,8	camphène
8,676	11,4	$\beta$ -pinène
9,083	0,6	$\beta$ -myrcène
9,685	4,2	3-carène
10,103	0,3	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
10,260	3,3	limonène
11,192	0,1	$\alpha$ -terpinène
12,124	1,0	$\gamma$ -terpinène
12,908	0,7	fenchyl alcool
13,849	0,4	camphor
14,545	0,1	bornéol
14,899	1,4	$\beta$ -terpinéol
15,327	3,9	$\alpha$ -terpinéol
19,628	nc	[1S-(1 $\alpha$ .,3 $\alpha$ . $\beta$ .,4.,8 $\alpha$ . $\beta$ )]-décahydro-4,8,8-triméthyl-9-méthylène-1,4-méthanoazulène
19,752	nc	caryophyllène
20,701	nc	$\alpha$ -caryophyllène
22,231	nc	anthracène (témoin interne)
23,321	nc	[1S-[1 $\alpha$ (S@),4 $\alpha$ $\beta$ .,8 $\alpha$ $\alpha$ ]]- $\alpha$ -éthényldécahydro- $\alpha$ -5,5,8a-tétraméthyl-2-méthylène-1-naphtalènepropanol
Total	80,4	

**Tableau 2-1 : Analyse par GC/MS de l'huile de térébenthine**

nc: non calculé

Nous pouvons constater que cette huile est majoritairement composée d' $\alpha$ -pinène (il correspond à plus de 50 % de la composition de l'huile).

Pour réaliser notre objectif (à savoir l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol) il nous faut vérifier les conditions opératoires et le rendement obtenu à partir du produit commercial.

Nous avons donc choisi de travailler sur l' $\alpha$ -pinène, et cela pour deux raisons. Tout d'abord parce que l' $\alpha$ -pinène est le composé majoritaire de l'huile de térébenthine, mais aussi parce que, d'après la littérature, c'est le produit terpénique qui va mener le plus facilement à l' $\alpha$ -terpinéol par hydrolyse.

## **2-2 Hydrolyse**

Nous avons choisi d'effectuer nos tests sur le mélange suivant :

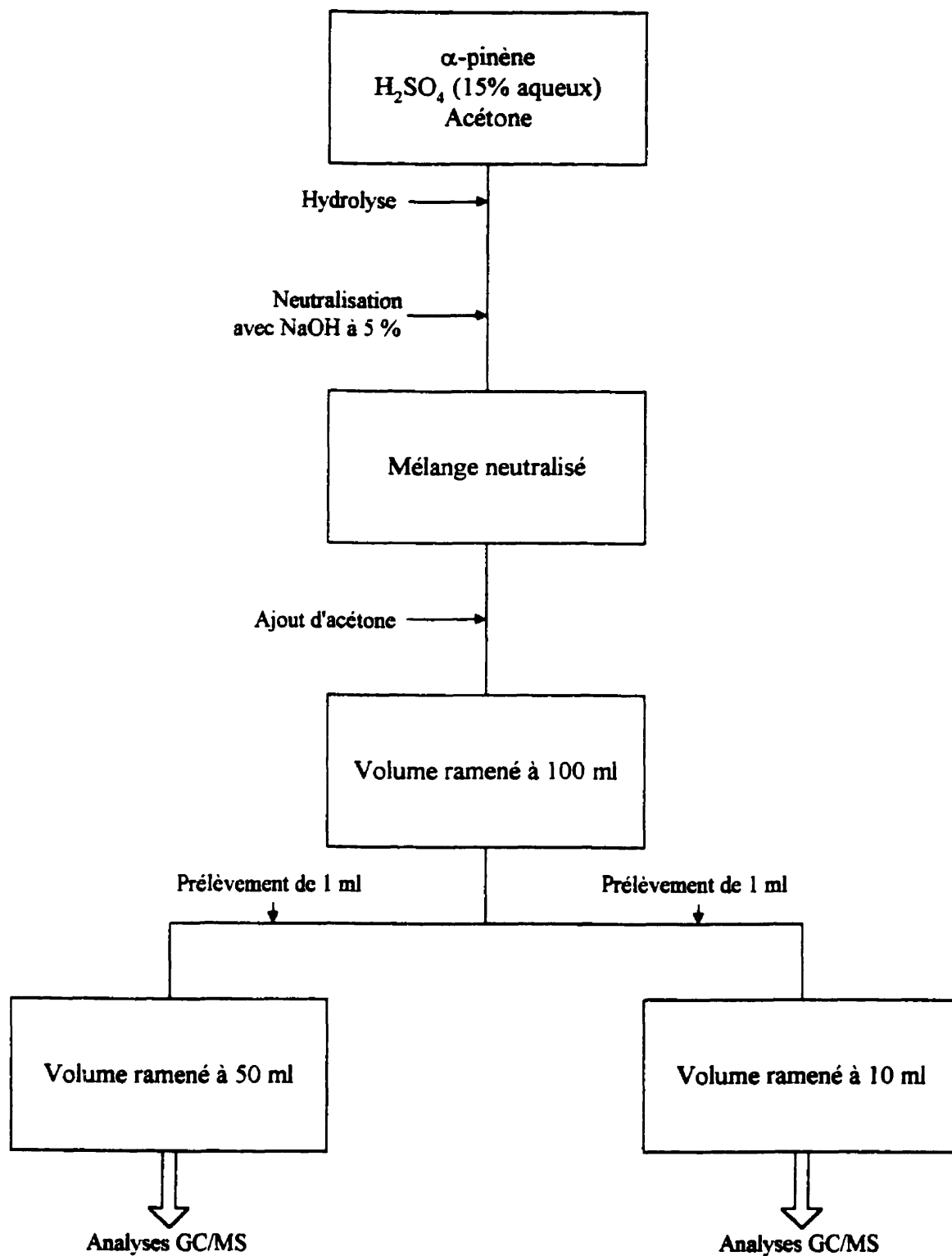
- 2 g d' $\alpha$ -pinène
- 4 ml d'acide sulfurique aqueux à 15 % v/v.

Dans un premier temps, nous avons déterminé la quantité d'acétone nécessaire pour totalement homogénéiser le mélange. Pour cela nous avons ajouté de l'acétone au mélange précédent jusqu'à obtenir une solution parfaitement homogène et nous avons noté ce volume. Cette quantité est de 25 ml..

Après hydrolyse, le mélange est neutralisé à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH à 5 %). Il est bien important de veiller à atteindre un pH proche de 7. Ensuite le volume est complété à 100 ml avec de l'acétone. Cette dernière étape est réalisée dans le seul but de faciliter les calculs.

Toutes les étapes décrites ci-dessus sont résumées dans l'organigramme présenté ci-dessous.

Deux analyses ont été réalisées pour chaque hydrolyse, une première afin de déterminer de façon relativement précise la quantité d' $\alpha$ -terpinéol formée, et l'autre afin d'identifier les différents produits issus de la réaction d'hydrolyse.



**Figure 2-2 :** Organigramme de traitement du mélange avec excès d'acétone après hydrolyse de l'α-pinène

## **2-3 L'huile pyrolytique**

### **2-3-1 Spécification de l'échantillon**

Lors de la dernière partie du présent travail, nous avons utilisé un produit dérivé de la pyrolyse de la biomasse.

La fraction d'huile pyrolytique utilisée est issue des écorces de bois mous fournies par la compagnie de pâtes et papiers Daishowa Inc. 206.15 kg d'écorces ayant un pourcentage d'humidité de 16 % ont été pyrolysés à 491 °C durant 6 heures, température maintenue par un système de sels fondus chauffés à 529 °C (essai H 52). Le schéma de principe de la pyrolyse sous vide est montré à la Figure 2-3. La pression totale moyenne à l'intérieur du réacteur est de 20 kPa, et le débit de biomasse alimentée est de 34 kg.h<sup>-1</sup>.

Les rendements massiques, en pourcentage, de cette pyrolyse ont été :

- 27.51 % d'eau (humidité + eau de pyrolyse)
- 33.63 % d'huiles pyrolytiques
- 16.80 % de gaz incondensables
- 23.13 % de charbons de bois
- 1.07 % de pertes

### **2-3-2 Extraction de la phase d'huile légère**

A partir d'un mélange d'huile pyrolytique et de phase aqueuse, nous avons extrait, au moyen d'une distillation à 110 °C durant 3 à 4 heures, une phase nommée phase d'huile légère dans le reste de ce document. Le schéma du montage utilisé est présenté à la Figure 2-4.

Afin de récolter assez de produit initial pour pouvoir par la suite effectuer toutes nos expériences, nous avons répété 5 fois la distillation. Le bilan de ces 5 distillations est résumé au Tableau 2-2.

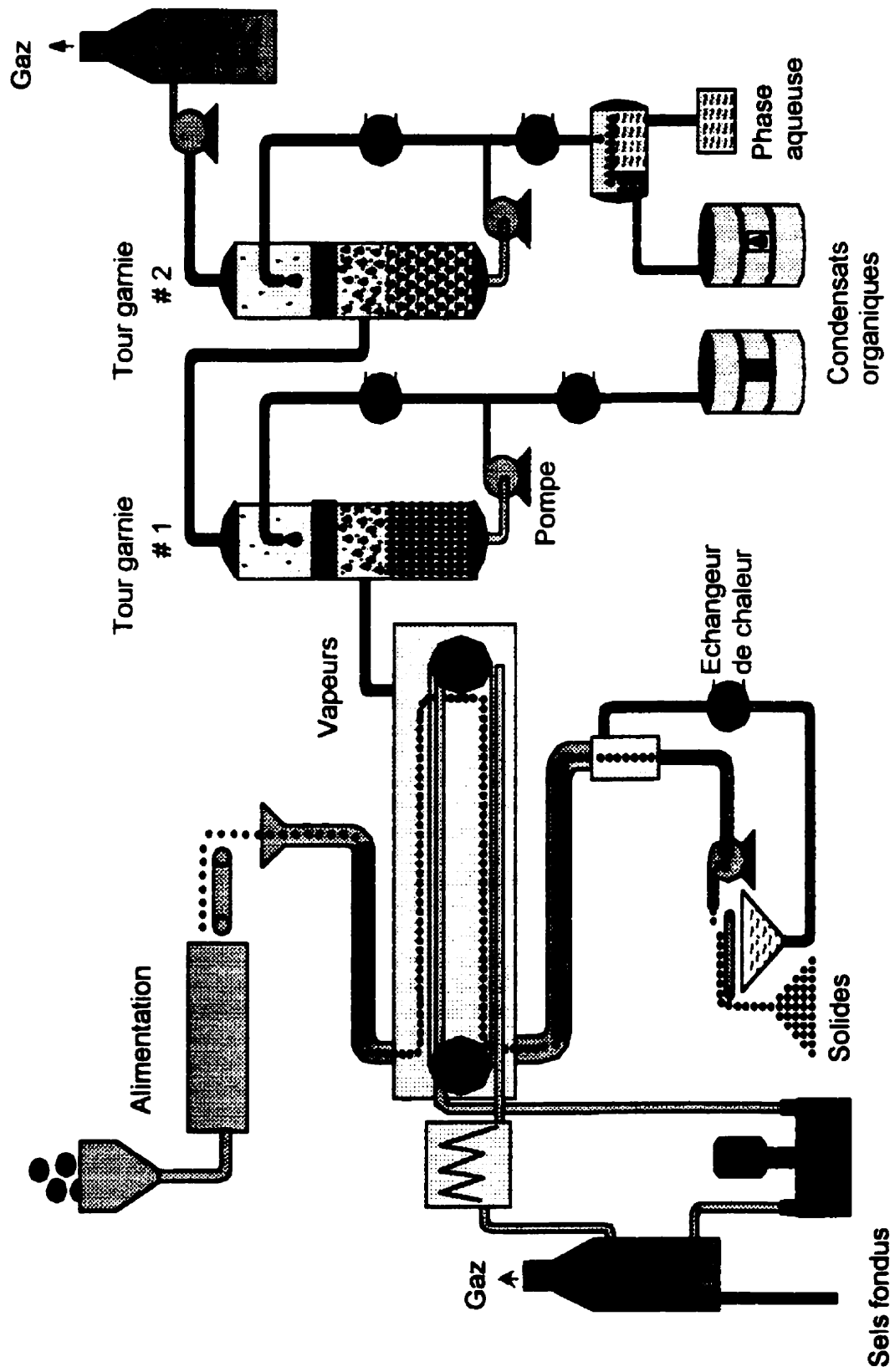
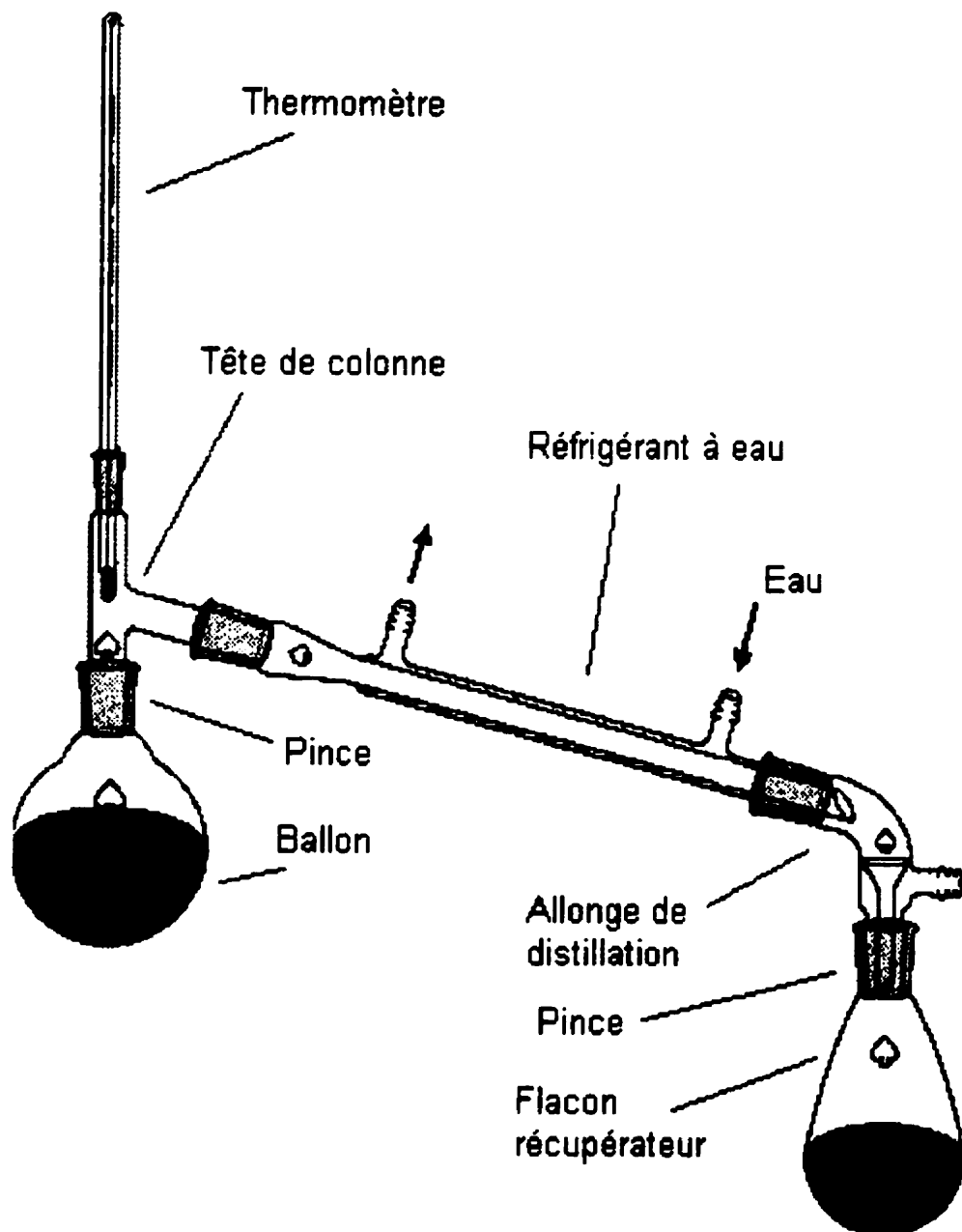


Figure 2-3 : Schéma du montage expérimental de pyrolyse sous vide



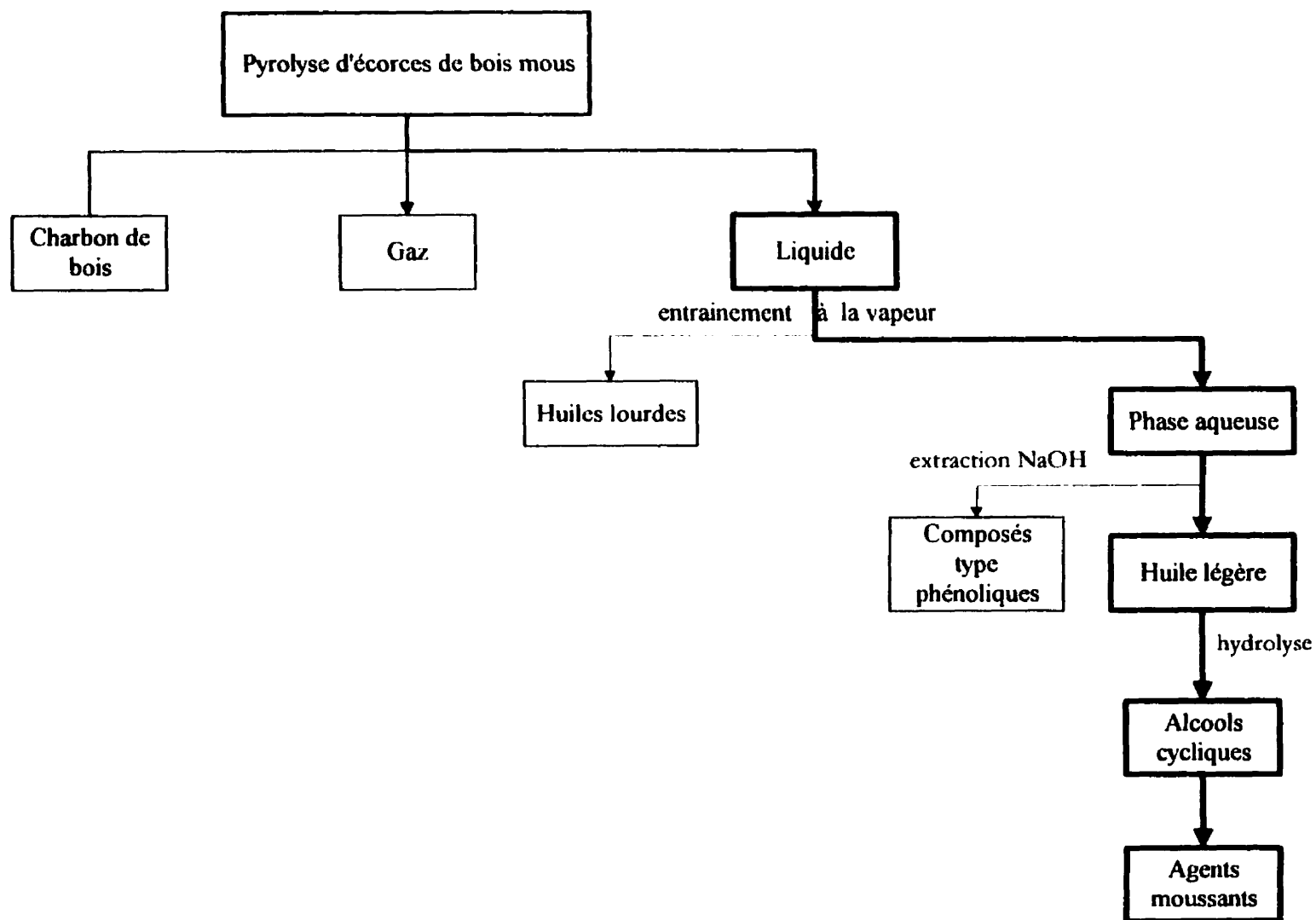
**Figure 2-4 : Schéma du montage de distillation**

Distillation numéro	Masse de l'huile (g)	Masse de la phase aqueuse (g)	Masse du distillat (g)	Rendement*
1	400.5	409.8	21.210	2.62
2	587.0	531.9	32.022	2.86
3	670.0	624.0	28.656	2.21
4	572.0	577.7	34.273	2.98
5	609.6	620.5	33.990	2.76

**Tableau 2-2 : Résultats de la distillation du mélange huile pyrolytique et phase aqueuse**  
 (\* le rendement est exprimé en poids par rapport à la masse de départ)

Le distillat a ensuite été mélangé à une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH à 10% en poids), afin de séparer la fraction contenant de nombreux phénols de celle qui nous intéresse, à savoir celle contenant majoritairement des alcènes. La fraction contenant majoritairement des alcènes (nommée par la suite fraction d'huile légère) a donc un poids de 120.79 g, ce qui représente 2.16 % en poids de la masse totale de départ.

Pour notre étude, nous n'avons utilisé qu'une fraction des phases liquides dérivées de la pyrolyse sous vide de la biomasse. Pour une meilleure compréhension, nous avons résumé ces données dans l'organigramme présenté à la Figure 2-5.



**Figure 2-5 :** Organigramme représentant les différentes fractions issues de la pyrolyse sous vide des écorces de bois mous

### **2-3-3 Analyse du mélange**

La caractérisation des nombreux composés contenus dans la phase d'huile légère a été réalisée par GC/MS et est illustré au Tableau 2-3; le spectre GC/MS est lui donné ci-dessous.

La première observation que nous pouvons extraire est le très nombre de présents dans l'huile pyrolytique. Parmi ces composés nous pouvons remarquer la présence de plusieurs produits appartenant à la famille des terpènes et en particulier l' $\alpha$ -pinène, le 3-carène et le limonène. Il est intéressant de voir que le limonène est le composé majoritaire de la fraction d'huile légère. De plus, le  $\beta$ -pinène est approximativement en même quantité que l' $\alpha$ -pinène. La pyrolyse, dans les conditions spécifiées dans la partie expérimentale, favoriserait la production d'une quantité additionnelle de limonène et de  $\beta$ -pinène. En effet, bien que la composition de l'huile essentielle extraite de la biomasse utilisée lors de la pyrolyse n'ait pas été séparée ni analysée, le limonène n'est pas attendu comme le composé majoritaire.

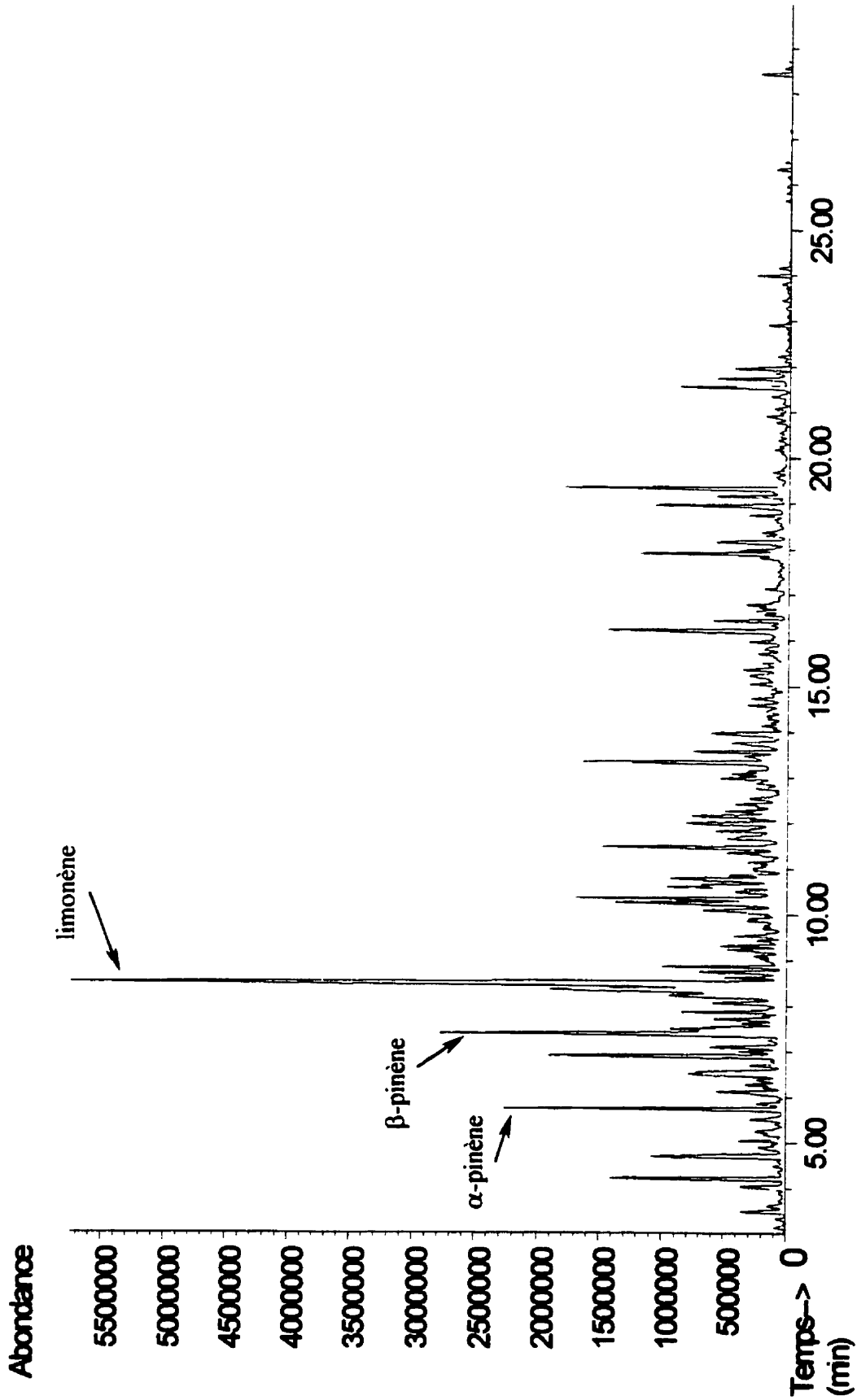


Figure 2-6 : Chromatogramme TIC (Total Ion Chromatogram) de l'huile pyrolytique légère

<b>Temps rétention</b>	<b>Nom du composé</b>
3.506	2-furancarboxaldehyde
3.621	cycloheptane
4.056	éthyl-benzène
4.228	<i>p</i> -xylène
4.716	styrène
4.910	nonane
5.062	2-méthyl-2-cyclopentèn-1-one
5.197	1-(2-furanyl)-éthanone
5.267	1,3,4,5-tétraméthyl-1,3-cyclohexadiène
5.522	1-méthyléthyl-benzène
5.764	$\alpha$ -pinène
5.875	1-méthyl-2-méthylène-cyclohexane
6.130	camphène
6.224	4-propyl-phénol
6.288	propyl-phénol
6.387	1,5-diméthyl-1,5-cyclooctadiène
6.526	1,2,4-triméthyl-benzène
6.709	1,2,3-triméthyl-benzène
6.916	$\beta$ -pinène
7.011	1-méthyléthyl-benzène
7.105	2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène
7.405	(E)-2-heptenal
7.501	benzofurane
7.621	décane
7.716	$\beta$ -phellandrène
7.880	3-carène

**Tableau 2-3 : Analyse GC/MS de la fraction d'huile légère de l'huile pyrolytique de la biomasse**

Temps rétention (min)	Nom du composé
8.080	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-1,3-cyclohexadiène
8.234	1-éthyl-3-méthyl-benzène
8.365	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
8.519	limonène
8.631	cyclopropyl-benzène
8.756	3-carène
8.868	indène
9.101	1-méthyl-3-propyl-benzène
9.238	butyl-benzène
9.328	1-éthyl-2,3-diméthyl-benzène
9.444	(2-méthyl-1-propényl)-cyclopentane
9.544	1-phényl-propanoate
9.708	1,3,3a,4,7,7a-hexahydro-2H-indèn-2-one
9.868	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
9.914	1-méthyl-2-(1-méthyléthyl)-benzène
10.050	1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-benzène ( <i>isomère</i> )
10.107	1-éthyl-1,2-diméthyl-benzène
10.268	1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-benzène ( <i>isomère</i> )
10.363	1-heptyl-2-méthyl-cyclopropane
10.502	2-méthyl-benzofurane
10.607	7-méthyl-benzofurane
10.655	2-méthyl-benzofurane ( <i>isomère</i> )
10.801	2,5-diméthylanisole
10.871	1,3,3-triméthyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-ol
10.975	1,4-diéthyl-2-méthyl-benzène
11.020	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène ( <i>isomère</i> )

**Tableau 2-3 :** Analyse GC/MS de la fraction d'huile légère de l'huile pyrolytique de la biomasse (suite)

Temps rétention (min)	Nom du composé
11.150	2,2,3-triméthyl 3-cyclopentène-1-acétaldehyde
11.356	2,6-diméthyl-(E-Z)-2,4,6-octatriène
11.488	1,2,3,4,5-pentaméthyl-1,3-cyclopentadiène
11.679	(2-méthyl-1-propényl)-benzène
11.838	3,4-diméthyl-2,4,6-octatriène
11.887	4-ter-butyltoluène
12.005	(1-méthyl-2-cyclopropen-1-yl)-benzène
12.102	1,2,3,4-tétraméthyl-benzène
12.169	1-méthyl-1H-indène
12.277	pentyl-benzène
12.430	6,6-diméthyl-bicyclo(3.3.1)heptan-3-one
12.548	1-méthyl-4-(2-méthylpropyl)-benzène
12.771	1-méthyl-2-(1-méthyléthyl)-benzène
12.886	4-méthyl-1-(1-méthyléthyl)-3-cyclohexène-1-ol
12.994	1-méthylène-1H-indène
13.086	cyclodécène
13.143	2,3-dihydro-1,3-diméthyl-1H-indène
13.349	1-dodécène
13.485	(1,1-diméthyl-2-propényl)-benzène
13.584	dodécane
13.771	3,5-dihydronaphtol
13.981	2-méthyl-3-phényl-2-propenal
14.142	2,3-dihydro-3-méthyl-1H-indène-1-one
14.594	1-isopropyl-2-méthoxy-4-méthylbenzène
14.735	2,3-diméthoxytoluène
15.065	1,2-dihydro-6-méthyl-naphthalène

**Tableau 2-3 : Analyse GC/MS de la fraction d'huile légère de l'huile pyrolytique de la biomasse (suite)**

Temps rétention (min)	Nom du composé
15.244	1,1-diméthyl-1H-indène
15.371	1,1-diméthyl-1H-indène ( <i>isomère</i> )
15.726	3,3,5-triméthyl-cyclohexène
15.985	méthylène-cyclohexane
16.230	6-tridécène
16.446	tridécane
16.579	6-tridécène ( <i>isomère</i> )
16.657	1-méthyl-naphtalène
16.734	1-(4-(1-méthyléthényl)-phényl)-éthanone
16.794	1-(1-diméthyléthyl)3-éthyl-5-benzène
17.828	2,6,6,9-tétraméthyl-tricyclo(5.4.0.02.8)undec-9-ène
17.994	1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-triméthyl-naphtalène
18.169	3,3,5-triméthyl-cyclohexène
18.374	[1S-(1.α.,2.α.,3a.β.,4.α.,8a.β.,9R@)]-décahydro-1,5,5,8a-tétraméthyl-1,2,4-méthanoazulène
18.748	1,13-tétradecadiène
18.970	1-tétradécène
19.173	tétradécane
19.352	[1S-(1.α.,3a.β.,4.α.,8a.β.)]-décahydro-4,8,8-triméthyl-9-méthylène-1,4-méthanoazulène
20.920	3-pentyl-4,5-tétraméthylène-pyrazole
21.359	(Z)-11-hexadécén-1-ol
21.561	1-pentadécène
21.745	pentadécane
21.973	2,4a,5,6,7,8,9,9a-1H-bencycloheptène
22.925	trifluoroacétyl-citronellol
24.012	1-octadécène
28.436	anthracène (standard interne ajouté)

**Tableau 2-3 :** Analyse GC/MS de la fraction d'huile légère de l'huile pyrolytique de la biomasse (suite)

Au cours des différentes expériences que nous avons effectuées, nous avons essentiellement utilisé la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pour qualifier et quantifier nos différents échantillons. Le principe de cette méthode est décrit ci dessus.

## **2-4 Analyse en chromatographie gazeuse couplée avec un spectrophotomètre de masse**

### **2-4-1 Principe de la méthode**

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse combine la séparation de haute résolution à la détection sélective et sensible.

L'effluent gazeux pur du chromatographe est dirigé vers la source d'ions. Les échantillons sont alors ionisés en produisant des ions moléculaires et/ou des fragments ioniques qui sont ensuite détectés selon leur masse. Le spectre de masse qui en résulte est représenté comme la variation graphique du rapport  $m/z$  (masse / charge ionique) en fonction de l'intensité des ions. Dans la majorité des cas, les valeurs  $m/z$  indiquent les masses des fragments ioniques. Les intensités de masse atomique sont définies en unités Dalton (u).

Le spectromètre de masse fait une série de balayages rapides de l'échelle de masse pendant que la séparation par chromatographie gazeuse progresse. Les intensités de toutes les valeurs de  $m/z$  pour chaque balayage peuvent être additionnées pour générer le chromatogramme TIC (Total Ion Current).

Par la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de spectrométrie de masse, nous pouvons obtenir un spectre de masse complet, et également, les spectres de masse des régions variées du pic comme par exemple la partie au début du pic, au cœur du pic ou à l'arrière du pic. Cette possibilité est utile pour déterminer si un pic représente un ou plusieurs composants, en plus de l'identité des composants. L'identification précise est réalisée en faisant la comparaison avec le spectre de masse du composé standard généralement conservé dans une librairie de spectres.

### 2-4-2 Analyse quantitative

Pour procéder à l'analyse quantitative d'un composé, il est nécessaire au préalable de faire une standardisation. La méthode de standardisation la plus précise est celle utilisant un standard interne. On ajoute à la solution du composé à analyser une quantité connue de standard interne. Celui-ci doit être choisi soigneusement et selon plusieurs critères. Il doit avoir un temps de rétention suffisamment différent de celui des autres composés pour ne pas interférer avec eux. De plus, il doit être stable dans les conditions d'analyse et ne pas réagir avec les composants de l'échantillon. Finalement, il faut vérifier la linéarité de la réponse en fonction de la quantité d'échantillon injecté. Notre choix s'est porté sur l'anthracène.

Le facteur de réponse,  $f_r$ , entre le composé et le standard est obtenu en analysant plusieurs solutions ayant des concentrations différentes. Nous avons choisi de travailler avec des concentrations entre le composé et le standard de 200/200 ng/ $\mu$ l, de 300/300 ng/ $\mu$ l et de 400/400 ng/ $\mu$ l. Les différentes solutions ont été faites dans l'acétate d'éthyle. Le standard interne utilisé est l'anthracène. Pour chaque mesure on a injecté 1  $\mu$ l de chaque solution. Les aires des pics sont obtenues par intégration.

Le calcul du facteur de réponse se fait alors comme suit pour un composant X dans une solution standard :

$$f_r = \frac{M_x \times A_{st}}{M_{st} \times A_x} \quad (1)$$

où -  $M_x$  et  $M_{st}$  sont respectivement la masse du composant X et celle du standard interne,  
-  $A_x$  et  $A_{st}$  sont les aires des pics du composant X et du standard interne.

Le pourcentage du composant X dans la fraction étudiée se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\%X = f_r \times \frac{M_{st} \times A_x}{M_{fr} \times A_{st}} \times 100 \quad (2)$$

où  $M_{fr}$  est la masse de la fraction étudiée.

### ↳ Préparation du témoin interne pour l'analyse en GC/MS

Dans une fiole jaugée de 50 ml, nous avons pesé 131.5 mg de notre témoin interne, l'anthracène (pureté 99.9 %, Baker Chemical Co.); le volume a été complété avec de l'acétate d'éthyle.

Lors d'une analyse GC/MS, 100 µl de cette solution seront ajoutés à chaque échantillon, donc chaque vial contient avec exactitude 0.263 mg d'anthracène.

### ↳ Calcul du facteur de réponse

Nous avons préparé des concentrations connues de chacun des échantillons, à savoir :

- 132.2 mg d'anthracène dans 50 ml d'éthyle acétate
- 137.1 mg de terpinéol (Aldrich) dans 50 ml d'éthyle acétate
- 133.4 mg de limonène (Aldrich) dans 50 ml d'éthyle acétate
- 140.7 mg de 3-carène (Aldrich) dans 50 ml d'éthyle acétate

Mais il faut tenir compte du degré de pureté de chaque produit, degré qui est de 90 % pour l' $\alpha$ -terpinéol, le limonène et le 3-carène.

Donc en réalité les poids à considérer sont les suivants :

- 132.2 mg d'anthracène dans 50 ml d'éthyle acétate
- 123.4 mg de terpinéol dans 50 ml d'éthyle acétate
- 120.1 mg de limonène dans 50 ml d'éthyle acétate
- 126.6 mg de 3-carène dans 50 ml d'éthyle acétate

Pour 3 concentrations judicieusement choisies (200 ppm, 300 ppm et 400 ppm) nous avons calculé les volumes théoriques à prélever. Nous avons mesuré avec précision le volume prélevé pour chaque concentration et nous avons réajusté nos calculs. Le volume de chaque vial est ramené à 1 ml avec de l'acétate d'éthyle.

Pour chacun des neuf échantillons, et lors de chaque analyse GC/MS, le facteur de réponse par rapport à l'anthracène de chacun des trois composés, sera calculé à l'aide de l'équation (1).

### **2-4-3 Appareillage utilisé**

Les différentes fractions ont été analysées à l'aide du chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard modèle 5890. La séparation a été réalisée sur une colonne capillaire HP-5MS de longueur 30 m et ayant un diamètre intérieur de 0.25 mm, avec un film 0.25 µm de 5% silicone de méthyle. La température de la colonne du GC est gardée à 50 °C durant 3 minutes, elle est ensuite programmée à 170 °C à 5 °C.min<sup>-1</sup>, puis jusqu'à ce que la température atteigne 290 °C, la montée en température est de 30 °C.min<sup>-1</sup>. Un plateau de 10 minutes est maintenu en fin de montée. La température de l'injecteur en mode split (1/30 ratio split) est de 290 °C. L'hélium est utilisé comme gaz porteur avec un débit d'environ 1 ml.min<sup>-1</sup>. Le bout de la colonne est directement introduite dans la source ionique du détecteur de masse qui opère en mode d'ionisation par impact électronique. Les conditions typiques du spectromètre de masse sont les suivantes : ligne de transfert à 270 °C, source ionique à 250 °C et énergie de l'électron à 70 eV. L'acquisition des données est faite à l'aide d'un logiciel HP-Chemstation et des données de la librairie des spectres de masse NBS. L'échantillon de masse m/z : 30-350 Dalton est comptabilisé toutes les 8 secondes. L'identification est évaluée manuellement pour assurer la qualité des résultats, et est basée sur l'aspect du spectre de masse et aussi en fonction des temps de rétention par rapport aux composés standards.

## **2-5 Analyse en chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à photométrie de flamme**

### **2-5-1 Principe de la méthode**

La détection des espèces par photométrie de flamme est basée sur la formation d'espèces chimiluminescentes dans une flamme riche en hydrogène.

Les détecteurs à photométrie de flamme (FPD) utilisent des flammes H<sub>2</sub>/air ou H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dont la température est inférieure à 1000 °C. Ces flammes enrichies en H<sub>2</sub> montrent des bandes d'émission lorsque des composés sulfurés sont ajoutés. Les bandes d'émission majeures sont attribuées aux espèces S<sub>2</sub><sup>\*</sup>, SO<sup>\*</sup> et SH<sup>\*</sup>. Plusieurs analystes ont conclu que les molécules

$S_2^*$  constituait la source prédominante pour la bande d'émission située à 384 et à 394 nm. Le FPD mesure l'intensité de ces émissions.

Le mécanisme de réponse du FPD comprend trois étapes (Dressler, 1986) :

1- les molécules contenant l'atome de soufre sont décomposées dans les régions chaudes de la flamme

2- les espèces produites vont former des atomes de soufre par le mécanisme suivant :

composé sulfuré directement → atomes de soufre

ou composé sulfuré →  $H_2S$

$H_2S + H \rightarrow HS + H_2$

$HS + H \rightarrow S + H_2$

3- les espèces excitées  $S_2^*$  sont formées de la façon suivante :

$S + S + M \rightarrow S_2^* + M$

$S_2^* \rightarrow S_2 + hv$

### 2-5-2 Analyse quantitative

La relation entre la réponse du FPD (désignée par le symbole A) et la concentration en soufre ([S]) est donnée par l'équation qui suit :

$$A = k \cdot [S]^n \quad (3)$$

Où : - A est l'aire du pic

- [S] est la concentration en soufre

- k est la constante caractéristique du système

- n est la constante caractéristique pour le produit sulfuré

Pour obtenir la concentration en soufre, il faut multiplier la concentration du composé sulfuré par le rapport 32/masse moléculaire du composé. Les constantes caractéristiques sont calculées à l'aide de témoins externes de concentrations connues (Pantea, 1997).

### **2-5-3 Appareillage**

Les détecteurs à photométrie de flamme se composent d'un seul ou de deux brûleurs. L'effluent de la colonne, en l'occurrence l'azote, est mélangé à l'oxygène ou à de l'air. La flamme de diffusion est située à l'intérieur du brûleur, où se trouve également le tube photomultiplicateur. Grâce à cette conception, les émissions des espèces sulfurées apparaissent au dessus de la flamme, dans la voie du photomultiplicateur. Les hydrocarbures et autres composés peuvent émettre des émissions dans la flamme, mais, théoriquement ils ne sont pas détectés par le photomultiplicateur.

Le détecteur à photométrie de flamme utilisé lors de nos expériences est le modèle Hewlett Packard 19526A. La température du détecteur est de 290 °C, et les débits de gaz sont les suivants :

- 100 ml.min<sup>-1</sup> pour l'air
- 75 ml.min<sup>-1</sup> pour l'hydrogène
- 30 ml.min<sup>-1</sup> pour le gaz auxiliaire, *i.e.* l'azote.

La colonne capillaire utilisée pour la séparation des composés sulfurés est du type Hewlett Packard 5MS, d'une longueur de 30 m et d'un diamètre intérieur de 0.25 mm. La température de la colonne a été programmée à 5 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 170 °C, puis à 30 °C.min<sup>-1</sup> de 170 °C à 290 °C. L'injection est effectuée avec un débit d'environ 2 ml.min<sup>-1</sup>, en mode split (1/30).

### **2-5-4 Méthode complémentaire de quantification des espèces sulfurées**

L'analyse du soufre total a été effectuée par la méthode de la bombe calorimétrique, suivie d'une analyse au spectrophotomètre (modèle Novaspec II, Pharmacia Biotech). Nous avons utilisé la méthode ASTM D 129-78 employant la bombe calorimétrique et la méthode YSIP 32 employant le spectrophotomètre.

Le principe de l'expérience est basé sur la transformation du soufre en sulfate (SO<sub>4</sub>) dans la bombe calorimétrique. Ensuite les sulfates sont quantifiés à l'aide du spectrophotomètre. Le test du sulfate par la méthode YSIP 32 est basé sur le principe que les sulfates réagissent avec les sels de baryum pour donner du sulfate de baryum (qui est insoluble dans l'eau), et

cela en milieu légèrement acide. Selon la concentration en sulfate, un précipité ou un léger trouble sera observé dans l'échantillon. Le degré de turbidité est proportionnel à la concentration en sulfate mesurée avec le spectrophotomètre. De ce résultat, nous pouvons déduire le pourcentage initial de soufre.

## CHAPITRE 3

### Résultats et discussions

#### 3-1 Hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène commercial

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes notre but est la transformation des produits de type terpène contenus dans l'huile de térébenthine en  $\alpha$ -terpinéol. Or, comme montré dans la section expérimentale, cette huile est majoritairement composée d' $\alpha$ -pinène. C'est pourquoi nous allons, dans une première étape, tenter d'optimiser la méthode d'hydrolyse en utilisant le produit commercial correspondant, à savoir l' $\alpha$ -pinène (Aldrich, CAS n° 80-56-8, dont le degré de pureté est de 98 %).

##### 3-1-1 Hydrolyse en l'absence d'un agent émulsifiant

Plusieurs expériences d'hydrolyse ont été menées sur un mélange comprenant 3 g d' $\alpha$ -pinène, 2.6 ml de  $H_2SO_4$ , 3.3 ml d'acétone et 5 ml d'eau, en utilisant les conditions opératoires données par Bibicheva *et al.* (1984). Notre choix s'est porté sur cette méthode car à notre connaissance c'est la méthode la plus récente qui traite de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène dans les conditions expérimentales précisées ci-dessus.

Cette méthode d'hydrolyse n'est pas très concluante car non seulement les rendements sont relativement faibles (~ 20 %), mais les temps d'hydrolyse sont longs (supérieurs à 40 heures)

avant d'atteindre cette valeur. Un autre problème que nous avons rencontré lors de la réalisation de ces diverses expériences est une importante disparité des résultats. Nous avons pensé que cette mauvaise reproductibilité des résultats était due à la non homogénéité du mélange à hydrolyser. C'est pourquoi lors d'une autre série de tests nous avons augmenté la quantité d'acétone dans le mélange, et nous avons alors pu constater que les écarts entre chaque expérience, effectuée dans les mêmes conditions opératoires, étaient moindres. De ces expériences nous avons pu en conclure qu'une bonne homogénéisation du mélange avant hydrolyse était importante et qu'à cet effet l'acétone jouait un rôle non négligeable lors de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène.

### **3-1-2 Hydrolyse avec excès d'acétone**

Plusieurs hydrolyses ont été effectuées sur le type de mélange décrit à la section 2-2 de cet ouvrage, pour des temps de chauffage variant de 30 minutes à 16 heures.

Par l'étude des spectres GC/MS des différentes réactions d'hydrolyse, nous avons pu constater une évolution évidente de l'allure des spectres tout au long de la rampe de température.

La première constatation effectuée est la diminution de l' $\alpha$ -pinène entre 30 minutes et 3 heures, pour ensuite arriver à une décomposition complète qui a lieu après 4 heures de chauffage. Par contre au cours de nos différentes expériences nous avons pu remarquer que la vitesse de décomposition de l' $\alpha$ -pinène est liée à celle du reflux (qui est elle-même reliée à la température du bain d'huile). En effet pour un bain à environ 70-75 °C la décomposition de l' $\alpha$ -pinène est nettement inférieure à celle intervenant dans un bain de 80-85 °C. Il est donc important de garder une température du bain (*i.e.* de l'huile) relativement constante au cours d'une même expérience, et pour toute la série d'expériences.

Maintenant si nous regardons le produit auquel nous nous intéressons (*i.e.* l' $\alpha$ -terpinéol) ainsi que sa vitesse de formation, nous pouvons voir, à l'allure générale des spectres de GC/MS que ce produit est issu de la réaction dite principale, comme prévu dans la

littérature. A l'aide d'un témoin interne, l'anthracène, nous avons pu déterminer la quantité exacte d' $\alpha$ -terpinéol formée au cours de chaque expérience, donc nous avons pu calculer le rendement,  $\eta$ , de conversion de l' $\alpha$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol :

- si le rendement est exprimé en pourcentage par rapport au nombre de moles :

$$\eta = \frac{\text{nombre moles finales d}'\alpha\text{-terpinéol}}{\text{nombre moles initiales d}'\alpha\text{-pinène}} \times 100$$

- si le rendement est exprimé en pourcentage en poids :

$$\eta = \frac{\text{masse finale d}'\alpha\text{-terpinéol}}{\text{masse initiale d}'\alpha\text{-pinène}} \times 100$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3-1.

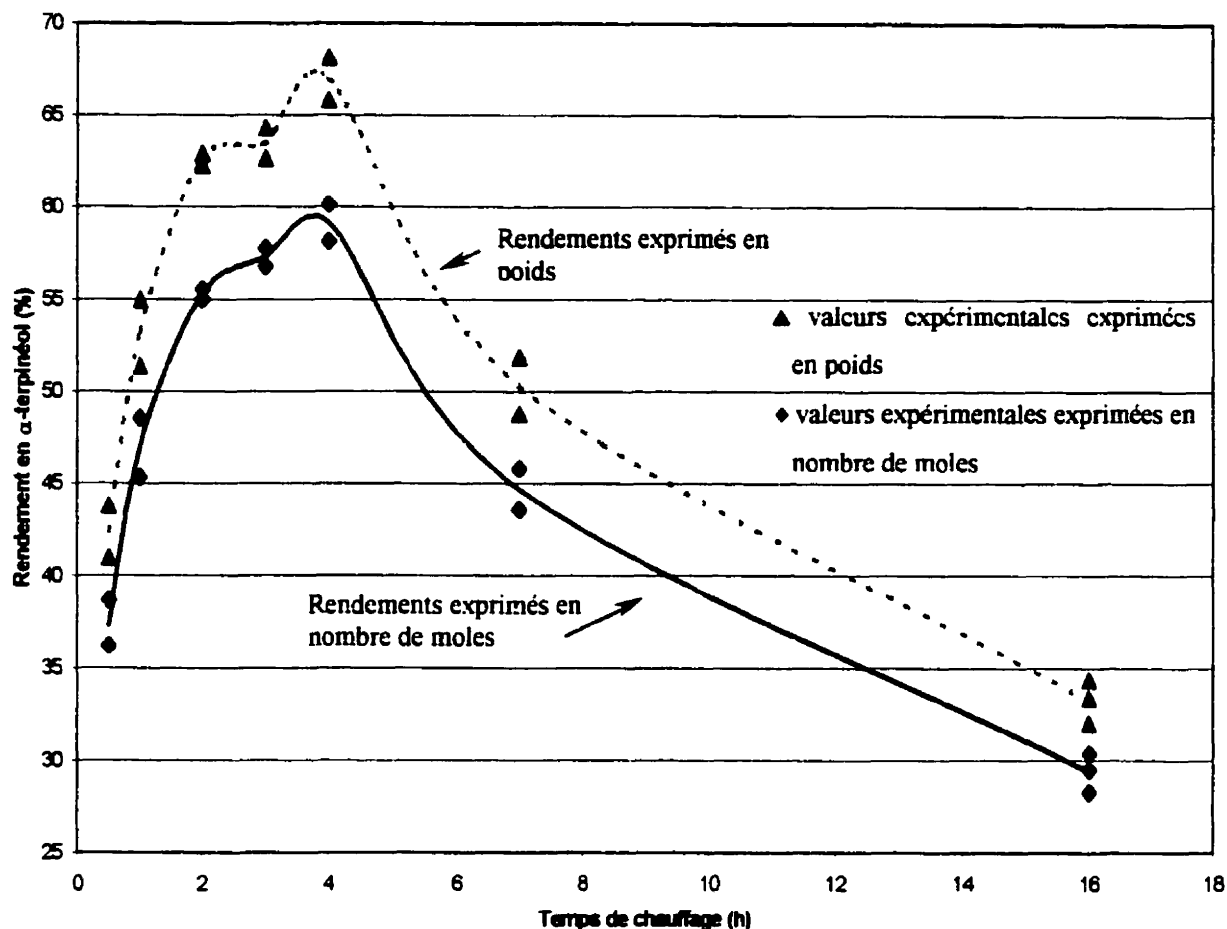
Dans le Tableau 3-1, les rendements sont calculés par deux méthodes différentes :

- dans un premier cas, par rapport au nombre de moles, car nous avons besoin de ces résultats pour faire un bilan massique des différentes hydrolyses,
- dans un deuxième cas, ils sont exprimés en poids. En effet il faut que nous soyons capable de faire des comparaisons avec les rendements obtenus lors de l'hydrolyse de l'huile de térébenthine.

Si nous traçons la courbe de rendement de conversion de l' $\alpha$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol en fonction du temps de chauffage (Figure 3-1) nous pouvons tout de suite remarquer que ce taux passe par un maximum pour un temps de chauffage de 4 heures. Ceci semble logique puisque ce temps (comme nous l'avons précisé plus haut) correspond à la décomposition totale de l' $\alpha$ -pinène, et puisque l' $\alpha$ -terpinéol est uniquement issu de l' $\alpha$ -pinène.

Temps de chauffage (h)	Rendement en $\alpha$ -terpinéol (base d' $\alpha$ -pinène initial)	
	% en moles	% en poids
0.5	36.2	41.0
	38.7	43.8
1	45.4	51.4
	48.6	55.0
2	55.0	62.3
	55.6	62.9
3	56.8	62.7
	57.8	63.4
4	58.2	65.8
	60.2	68.1
7	43.6	48.8
	45.8	51.9
16	28.3	32.0
	29.5	33.4
	30.4	34.4

**Tableau 3-1 :** Sommaire des rendements obtenus en  $\alpha$ -terpinéol en nombre de moles et en poids pour différents essais d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène en fonction du temps de chauffage



**Figure 3-1** : Rendement en  $\alpha$ -terpinéol en fonction du temps de chauffage

Les autres expériences, celles dont le temps de chauffage est supérieur à 4 heures, ont été réalisées afin de vérifier l'évolution de l' $\alpha$ -terpinéol ainsi que des autres produits de la réaction.

Pour permettre une meilleure compréhension de l'évolution de la réaction d'hydrolyse, nous avons rassemblé dans le Tableau 3-2 les taux de conversion (exprimés à l'aide des deux méthodes de calculs citées précédemment) de chaque produit formé, en fonction du temps d'hydrolyse. Afin de visualiser les pics d'un maximum de produits nous avons intégré comme exemple en Figure 3-2, le spectre GC/MS d'une hydrolyse ayant duré 16 heures.

Par l'étude du Tableau 3-2, nous pouvons noter, qu'après 4 heures d'hydrolyse, il y a une augmentation du nombre de composés.

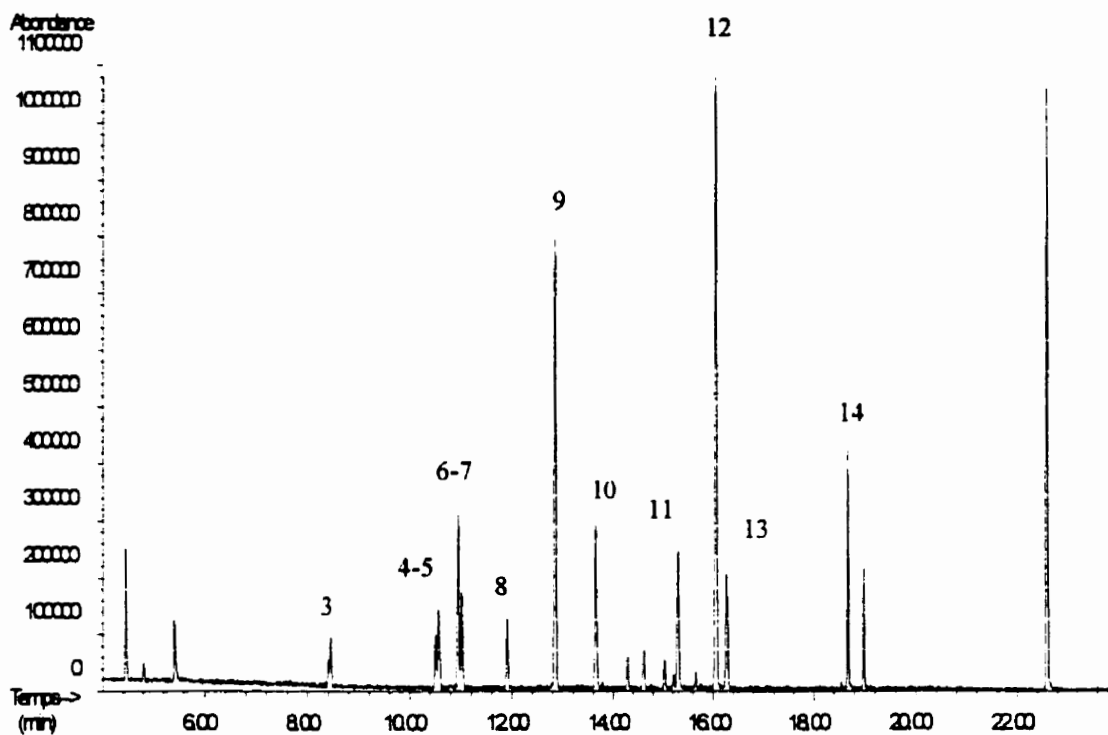


Figure 3-2 : Spectre GC/MS des produits après hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène durant 16 heures

Pic n°	Nom du composé	Rendement en $\alpha$ -terpinéol (base d' $\alpha$ -pinène initial)											
		3 h		4 h		7 h		16 h					
		Moles	Poids	Moles	Poids	Moles	Poids	Moles	Poids				
1	$\alpha$ -pinène	1.62	1.62	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2	Camphène	3.16	3.16	2.99	2.99	2.26	2.26	1.44	1.44				
3	1-méthyl-4-(1-méthylethyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]heptane	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.49	1.49				
4	Terpinolène	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.46	2.46				
5	Limonène	8.38	8.38	8.45	8.45	5.03	5.03	4.96	4.96				
6	Eucalyptol	nd	nd	nd	nd	2.3	2.61	1.83	2.08				
7	$\alpha$ -Terpinène	nd	nd	1.06	1.06	1.06	1.06	1.56	1.56				
8	$\gamma$ -Terpinène	12.46	12.46	15.29	15.29	16.49	16.49	10.40	10.40				
9	Fenchyl alcool	6.07	6.87	6.67	8.37	8.21	9.30	5.17	5.86				
10	Bornéol	5.31	6.02	5.63	7.08	7.62	8.63	4.52	5.12				
11	$\alpha$ -Terpinéol	57.80	62.70	58.20	65.80	45.80	51.90	29.50	33.40				
12	$\gamma$ -Terpinéol	nd	nd	1.84	2.31	2.84	3.21	3.75	4.25				
13	1,8-Terpène	2.06	2.87	2.00	2.72	5.66	6.12	5.57	7.05				
	Totaux	96.86	104.08	102.13	114.07	97.27	106.61	72.65	80.07				

**Tableau 3-2 :** Rendement de chaque produit obtenu par hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène en nombre de moles et en poids en fonction du temps de chauffage

nd : non détecté

**N.B.:** Pour l'eucalyptol les calculs ont été effectués avec un facteur de réponse fr = 1

D'après le tableau, il apparaît nettement que, tout comme pour l' $\alpha$ -pinène, le limonène est à son maximum de formation pour un temps d'hydrolyse de 4 heures.

Ensuite, si nous nous reportons à la Figure 1-1 en page 5, nous pouvons constater que le limonène peut mener aux produits suivants:

- le  $\beta$ -terpinéol (que nous n'avons pas vu apparaître sur les analyses GC/MS de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène),
- le  $\gamma$ -terpinène (produit qui semble rester en quantité constante jusqu'à 7 heures de chauffage),
- l' $\alpha$ -terpinène (produit dont la quantité augmente jusqu'à 7 heures de chauffage pour ensuite diminuer)
- le terpinolène (produit qui apparaît après 16 heures de chauffage).

Le terpinolène mène au  $\gamma$ -terpinéol, produit dont le rendement augmente avec le temps de chauffage. On ne peut donc pas en l'état de nos connaissances être certains de l'évolution du limonène en fonction du temps de chauffage.

D'après les rendements totaux calculés dans le Tableau 3-2, nous pouvons voir que jusqu'à des temps d'hydrolyse de 7 heures, la quasi totalité des composés ont été identifiés et quantifiés. En effet, la somme des rendements avoisine les 100 %, la différence étant due aux erreurs expérimentales. Par contre après 16 heures de chauffage, il se forme de nombreux autres produits qui ne sont pas montrés dans le Tableau 3-2, mais que nous voyons apparaître sur le spectre GC/MS. La formation de ces nouveaux produits explique le fait que le rendement total est plus faible après 16 heures de chauffage (~ 72 % en nombre de moles).

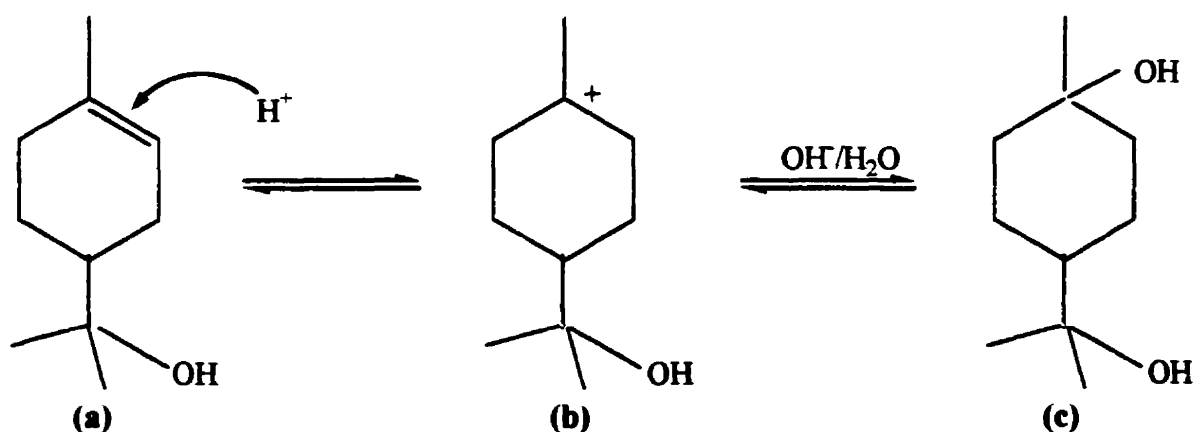
Donc en l'état actuel de nos résultats, nous pouvons conclure qu'après des temps d'hydrolyse supérieurs à 4 heures, de nombreuses réactions d'isomérisation et de recombinaison ont lieu. Nous voyons alors apparaître un certain nombre de nouveaux composés par rapport aux hydrolyses effectuées à des temps de chauffage inférieurs.

Lors des analyses des spectres GC/MS des différentes hydrolyses de l' $\alpha$ -pinène, certains composés sont apparus plusieurs fois, mais avec des temps de rétention différents; en effet, avec cette technique seule, nous ne sommes pas capable de différencier les isomères de position. Si nous nous reportons à la figure générale représentant les produits et isomères issus de la réaction d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène (cf. Figure 1-1 en page 5), alors nous voyons que nous ne pouvons pas spécifier s'il s'agit de l'isomère  $\alpha$ - ou du  $\beta$ - pour le fenchol (c'est pourquoi nous avons écrit dans l'analyse des spectres " fenchyl alcool "). De même il nous est difficile de différencier le bornéol de l'isobornéol (à chaque fois que nous avons écrit bornéol, il faut toujours garder à l'esprit que ce peut être aussi l'isobornéol).

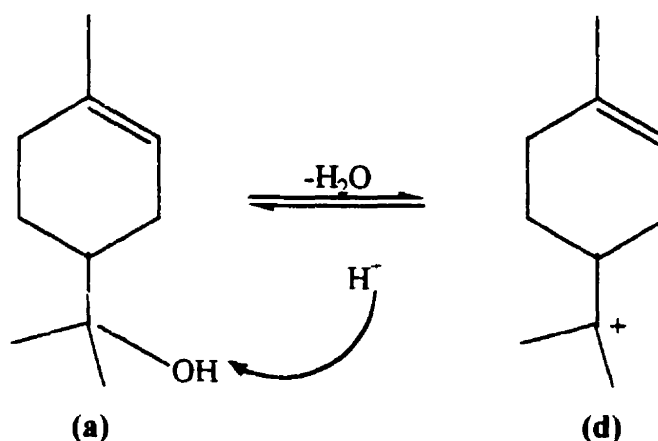
Comme après 4 heures de chauffage il n'y a plus d' $\alpha$ -pinène, on peut donc en déduire qu'après ce temps là interviennent uniquement des réactions de recombinaison et d'isomérisation et non plus des réactions de transformation de l' $\alpha$ -pinène en d'autres produits. Or ce temps correspond au maximum d' $\alpha$ -terpinéol formé.

Durant les premières 4 heures de chauffage, il y a formation d' $\alpha$ -terpinéol et de 1,8-terpine. Mais ensuite on peut voir d'après la courbe de la Figure 3-2 que l' $\alpha$ -terpinéol disparaît.

L' $\alpha$ -terpinéol se modifie sous l'action de l'acide en d'autres produits, et en particulier en 1,8-terpine. En effet, l' $\alpha$ -terpinéol (a), qui est toujours dans un milieu acide, subit une attaque électrophile de la part des ions  $H^+$  de l'acide sur la double liaison, pour mener à un cation (b) qui donnera ensuite le 1,8-terpine (c).



Il existe aussi une autre réaction parallèle, car les ions  $H^+$  de l'acide peuvent facilement se coupler avec le groupement OH de l' $\alpha$ -terpinéol, et ainsi mener au cation (d) qui est à l'origine d'une grande partie des réactions dites secondaires.



Chacune des deux réactions possède sa propre constante de vitesse qui est différente l'une de l'autre. Il y a donc deux réactions qui ont lieu en même temps mais avec des constantes de vitesses différentes.

Notre but est de déterminer les conditions optimales pour la formation de l' $\alpha$ -terpinéol, *i.e.* essayer de favoriser la transformation de l' $\alpha$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol, tout en tentant de défavoriser la transformation de l' $\alpha$ -terpinéol en 1,8-terpine. Mais la courbe de formation du 1,8-terpine n'a pas la même allure que celle montrant la formation de l' $\alpha$ -terpinéol (d'où la conclusion qu'il y a 2 constantes de vitesses différentes). Le produit se forme de façon continue pour des temps de chauffage inférieurs à 2 heures et supérieurs à 4 heures. La quantité formée semble être constante pour des temps de chauffage compris entre 2 et 4 heures (*i.e.* au maximum de formation de l' $\alpha$ -terpinéol).

Afin de visualiser cette évolution, nous avons représenté à la Figure 3-3, la quantité relative du 1,8-terpine formée au cours de l'hydrolyse en fonction du temps de chauffage. Le facteur de réponse utilisé pour tracer cette courbe est celui de l' $\alpha$ -terpinéol ( $fr = 1.58$ ). Il est bien

certain que cette valeur (calculée pour un alcool) est inférieure à celle que l'on obtiendrait avec le 1,8-terpine (qui est un diol), mais nous n'avons pas à notre disposition un produit comparable à ce dernier.

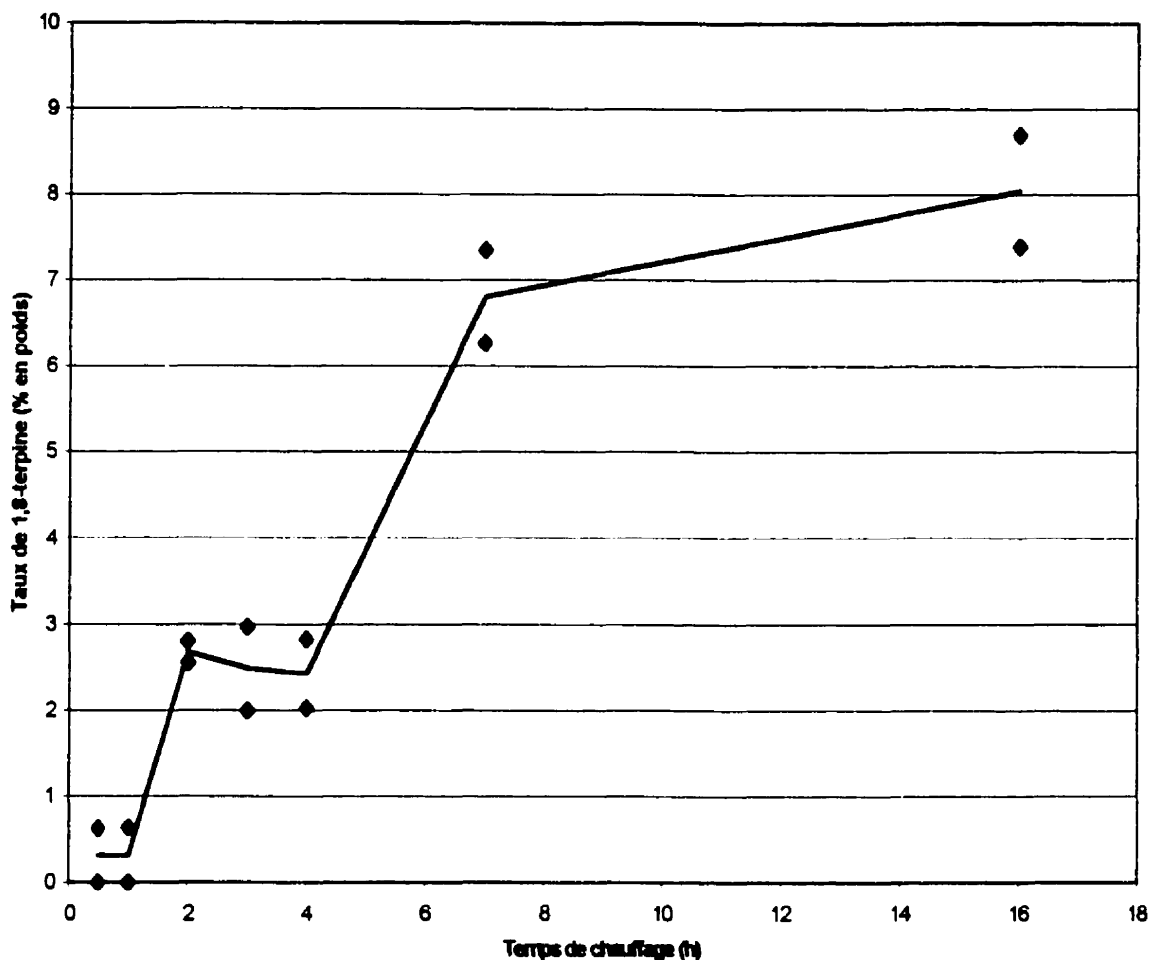


Figure 3-3 : Quantité du 1,8-terpine en fonction du temps de chauffage

### 3-1-3 Hydrolyse en présence d'un émulsifiant

Une autre façon de procéder pour l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène est l'utilisation d'un agent favorisant l'homogénéisation du mélange. A ce sujet, les travaux de Charwath (1980) sont très intéressants puisqu'ils débouchent sur un brevet européen. Nous avons donc décidé de tester l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence d'un agent émulsifiant. Nous voulions

déterminer l'impact de l'homogénéisation créée par un émulsifiant sur le rendement de l'hydrolyse.

D'après l'auteur, un bon agent émulsifiant pour ce type d'hydrolyse serait un alcène linéaire ayant une longue chaîne carbonée et comportant un groupement alcool. Notre choix s'est porté sur l'alcool oleyl [Aldrich de formule semi-développée  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ ].

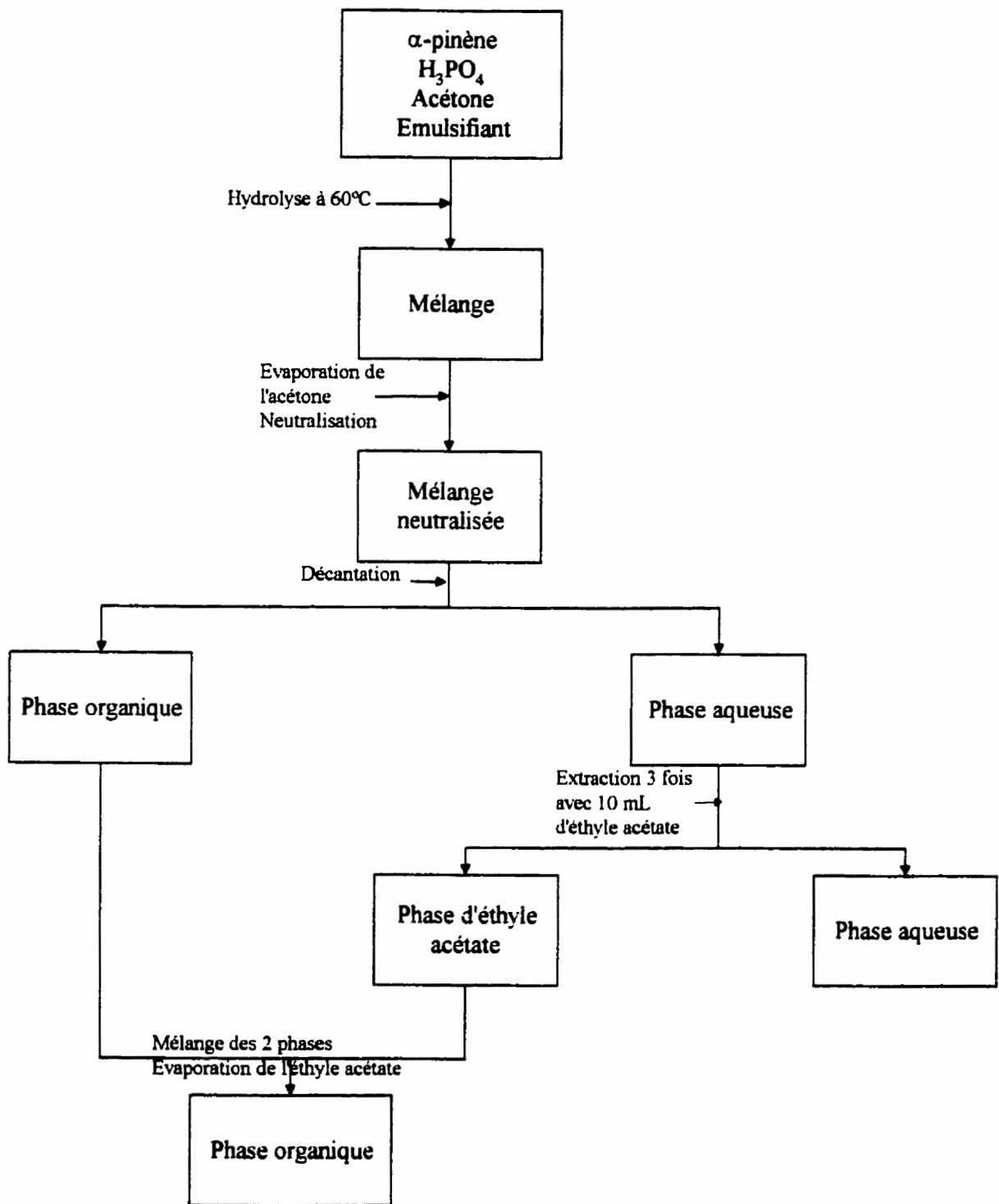
Dans une première étape, nous avons basé nos expériences sur la méthode mise au point par Charwath (1980).

Nous avons donc préparé le mélange suivant:

- $\alpha$ -pinène (m ~ 4.3 g),
- acide phosphorique à 50 % v/v en solution aqueuse (v ~ 2.5 ml),
- émulsifiant (v ~ 1 ml),
- acétone (v ~ 15 ml).

A ce niveau, nous pouvons observer, outre la présence d'un agent émulsifiant, une différence entre les deux méthodes (celle de Bibicheva et *al.* et celle de Charwath). Dans le premier cas, la méthode préconise d'utiliser un acide fort (l'acide sulfurique) mais à une concentration plus faible (15 % en volume), alors que dans l'autre cas, l'acide utilisé est un acide plus faible (acide phosphorique) mais à une concentration bien plus élevée (50 % en volume).

De la même façon que pour l'hydrolyse sans émulsifiant, nous avons contrôlé la température à l'intérieur comme à l'extérieur du ballon et nous avons veillé à ce que l'agitation maintienne le mélange le plus homogène possible. Le mélange est maintenu à reflux durant 20 h. Ensuite on neutralise les 2 phases à l'aide d'une solution basique ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  m = 5.22 g dans 50 ml d'eau), puis on extrait la phase aqueuse avec de l'éthyle acétate (cf. organigramme de travail à la Figure 3-4).



**Figure 3-4 : Organigramme de travail par la méthode de Charwath (1980)**

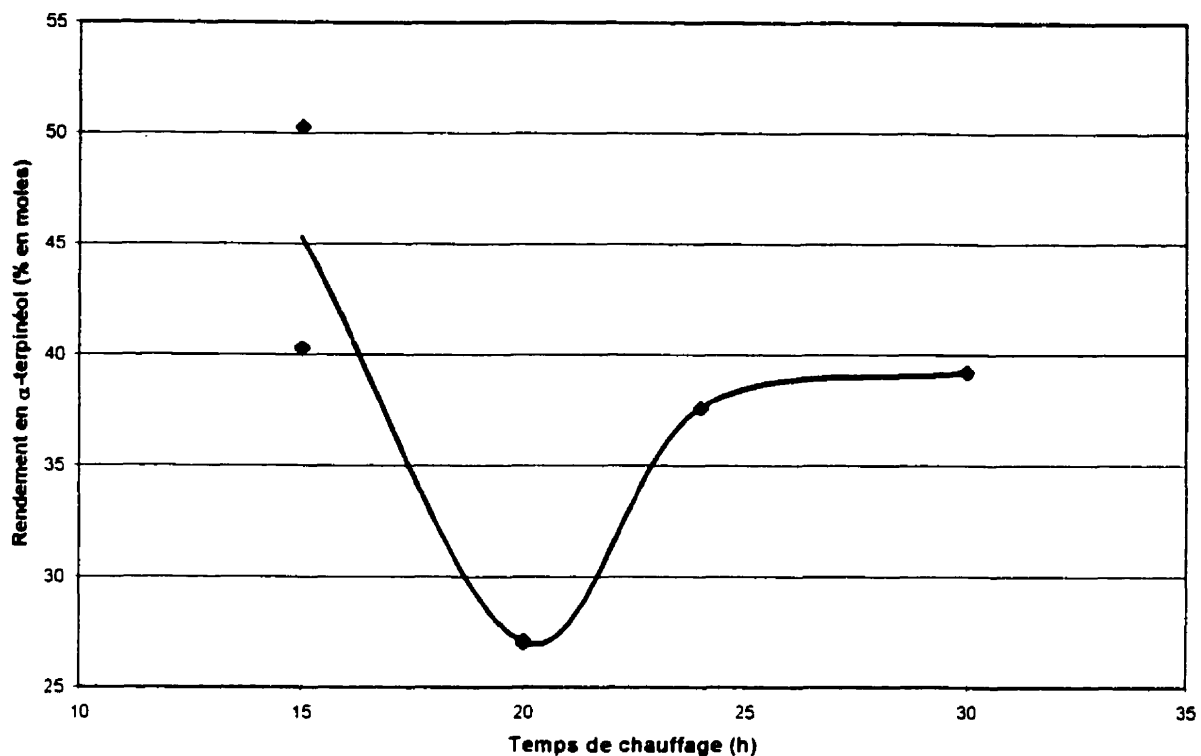
Temps de chauffage (h)	Rendement en $\alpha$ -terpinéol (base d' $\alpha$ -pinène initial)	
	% en moles	% en poids
15	40.3	46.0
	50.3	54.5
20	27.0	29.3
	27.1	30.6
24	37.6	41.2
30	39.2	43.3

**Tableau 3-3 :** Rendement en  $\alpha$ -terpinéol en fonction du temps de chauffage pour une hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène avec émulsifiant

Le graphique correspondant est lui présenté à la Figure 3-5 ci-dessous.

Les temps de chauffage, avant d'arriver à des rendements supérieurs à 30 %, sont également extrêmement longs dans ce cas-ci. Et les rendements obtenus sont plus faibles que lors des hydrolyses sans émulsifiant mais avec excès d'acétone.

Nous pouvons également remarquer que nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité au cours des diverses expériences. A titre d'exemple, l'écart-type des résultats pour un temps d'hydrolyse de 15 heures est de 0.22.



**Figure 3-5** : Résultats des essais d'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène avec un agent émulsifiant

Nous avons voulu vérifier s'il était possible d'obtenir un meilleur rendement en  $\alpha$ -terpinéol en utilisant un excès d'acétone en présence d'un émulsifiant. Pour cela, nous avons repris les conditions opératoires optimales, celles mises au point précédemment, mais en additionnant un émulsifiant. Nous avons donc hydrolysé un mélange de 2 g d' $\alpha$ -pinène, 4 ml d'acide sulfurique aqueux à 15 % v/v, 25 ml d'acétone et 0.1 g d'alcool oleyl.

Les résultats obtenus, par rapport aux essais réalisés sans émulsifiant, ne sont pas ceux escomptés (cf. Tableau 3-4).

Au regard des rendements obtenus, nous n'avons pas jugé bon de poursuivre les expériences. Mais effectuer quelques hydrolyses dans les conditions citées plus haut, pour des temps de chauffage d'environ 4 heures, apparaît judicieux

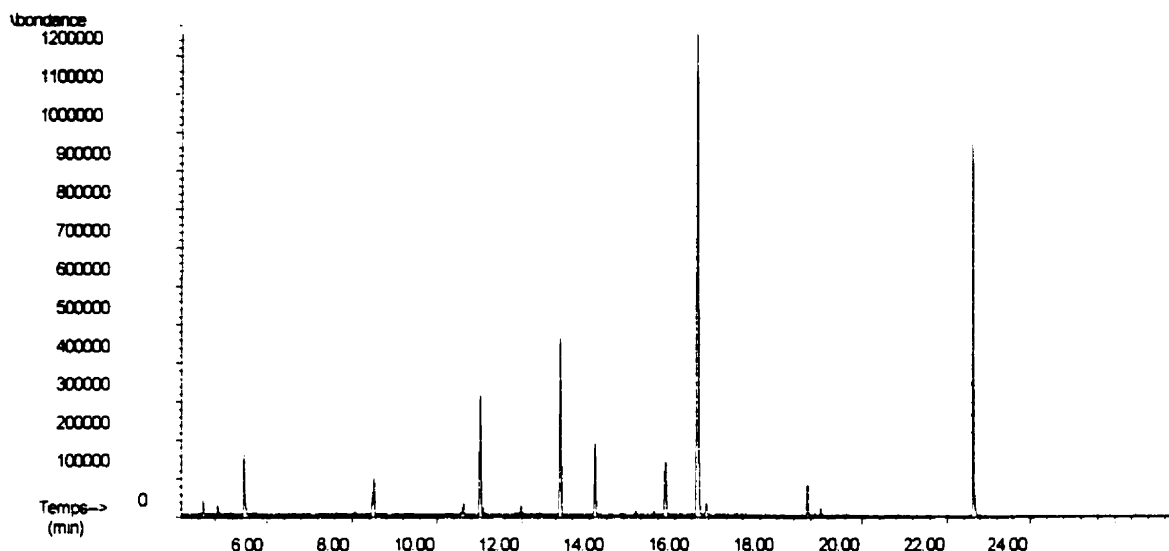
Rendement en $\alpha$ -terpinéol (%)		
	Sans émulsifiant	Avec émulsifiant
	58.14	50.91
	60.17	49.03
Moyenne	59.16	49.97

**Tableau 3-4** : Comparaison des rendements en  $\alpha$ -terpinéol pour une hydrolyse avec et sans agent émulsifiant pour une durée de 4 heures

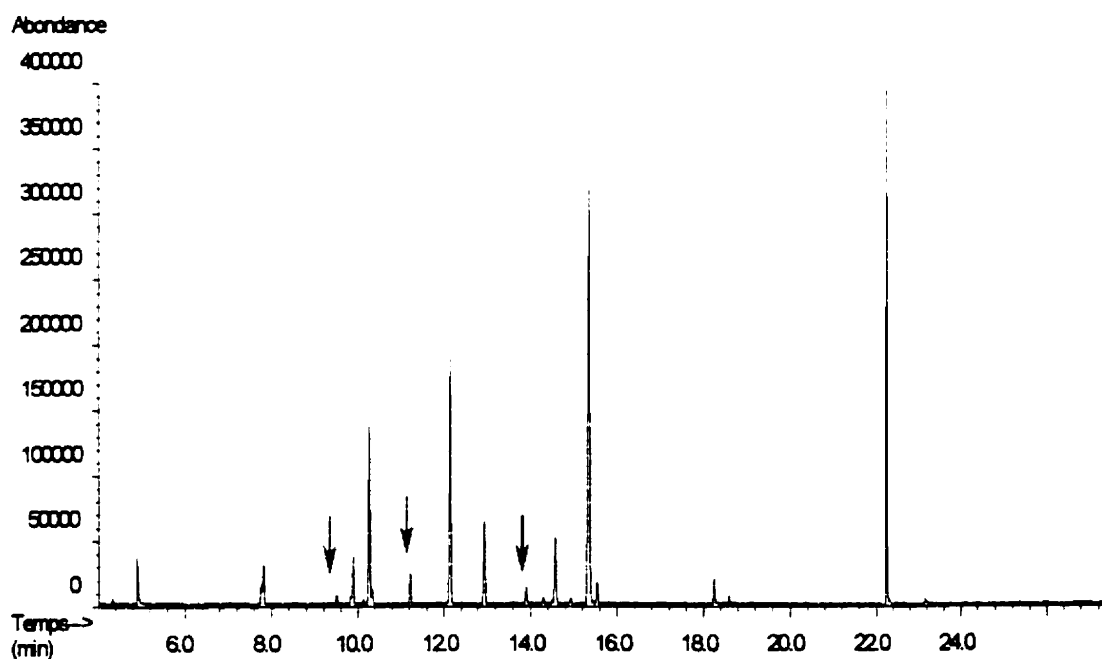
On peut donc dire que non seulement l'agent émulsifiant ne joue pas son rôle, mais qu'en plus il défavorise la formation ou la vitesse de formation de l' $\alpha$ -terpinéol. En effet, il existe une différence notable (~ 10%) entre les deux types d'hydrolyse. Cette différence nous permet d'en déduire que l'alcool oleyl ne semble pas être très efficace par rapport à l'acétone seule pour favoriser la formation de l' $\alpha$ -terpinéol ; les réactions secondaires semblent au contraire favorisées. En étudiant plus attentivement l'allure des spectres GC/MS (Figures 3-6 et 3-7) ainsi que la composition chimique des analyses correspondantes pour les essais d'hydrolyse avec et sans émulsifiant, nous remarquons que le nombre de composés formés est plus grand en présence d'un agent émulsifiant. En effet, nous voyons apparaître sur la Figure 3-7, les composés suivants :

- terpinolène (pic à 9,9 minutes)
- $\gamma$ -terpinène (pic à 11,2 minutes)
- $\beta$ -terpinéol (pic à 13,9 minutes)

De plus, la quantité de  $\gamma$ -terpinéol formée par rapport à l' $\alpha$ -pinène initial est plus grande dans le cas d'une hydrolyse avec émulsifiant. Ces deux observations semblent corroborer l'hypothèse que lors d'une hydrolyse en présence de l'agent émulsifiant, les réactions menant à un produit autre que l' $\alpha$ -terpinéol, dites autres réactions (cf. Figure 1-1 en page 5), sont favorisées par rapport à une hydrolyse sans émulsifiant.



**Figure 3-6 :** Spectre GC/MS de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène durant 4 heures



**Figure 3-7 :** Spectre GC/MS de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène durant 4 heures en présence d'un agent émulsifiant

Il serait intéressant de vérifier avec d'autres types d'agent émulsifiant si nous pouvons arriver à de meilleurs résultats qu'avec un excès d'acétone (*i.e.* existe-t-il un produit capable de favoriser la réaction menant à l' $\alpha$ -terpinéol par rapport aux dites réactions secondaires).

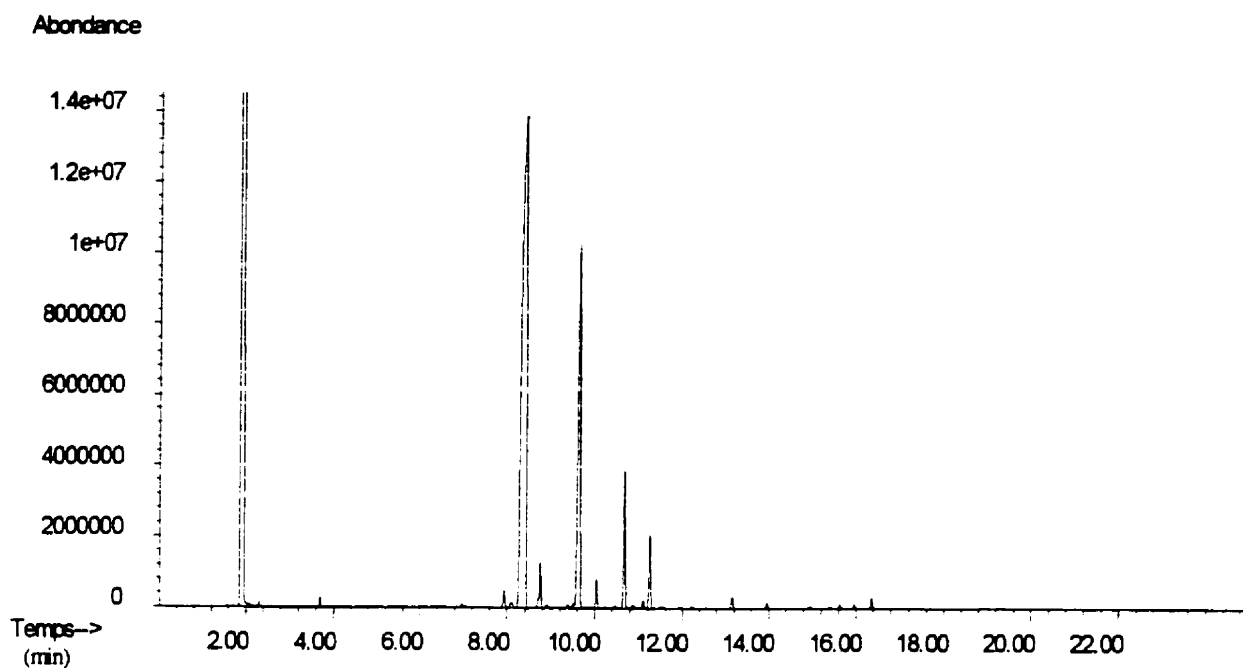
### 3-2 Purification de l'huile de térébenthine

Comme nous l'avons vu lors de l'analyse GC/MS de l'huile térébenthine, cette fraction contient un nombre important de composés, en particulier des produits sulfurés et des thiols (cf. Tableau 2-1). Ces deux derniers groupes sont responsables de l'odeur désagréable dégagée par l'huile. Cette odeur présente un inconvénient quant à la future utilisation de l'huile de térébenthine et de son hydrolyse. En effet, l'odeur se retrouve dans les deux phases recueillies après l'hydrolyse. Nous avons donc décidé de tenter une distillation. Cette opération a été réalisée en deux temps. Etant donné les points d'ébullition des produits à extraire par rapport aux terpènes (cf. Tableau 3-6 ci-après), nous avons, lors une première étape, chauffé jusqu'à 130 °C. Nous avons alors analysé les produits récoltés (distillat et gaz) par GC/MS.

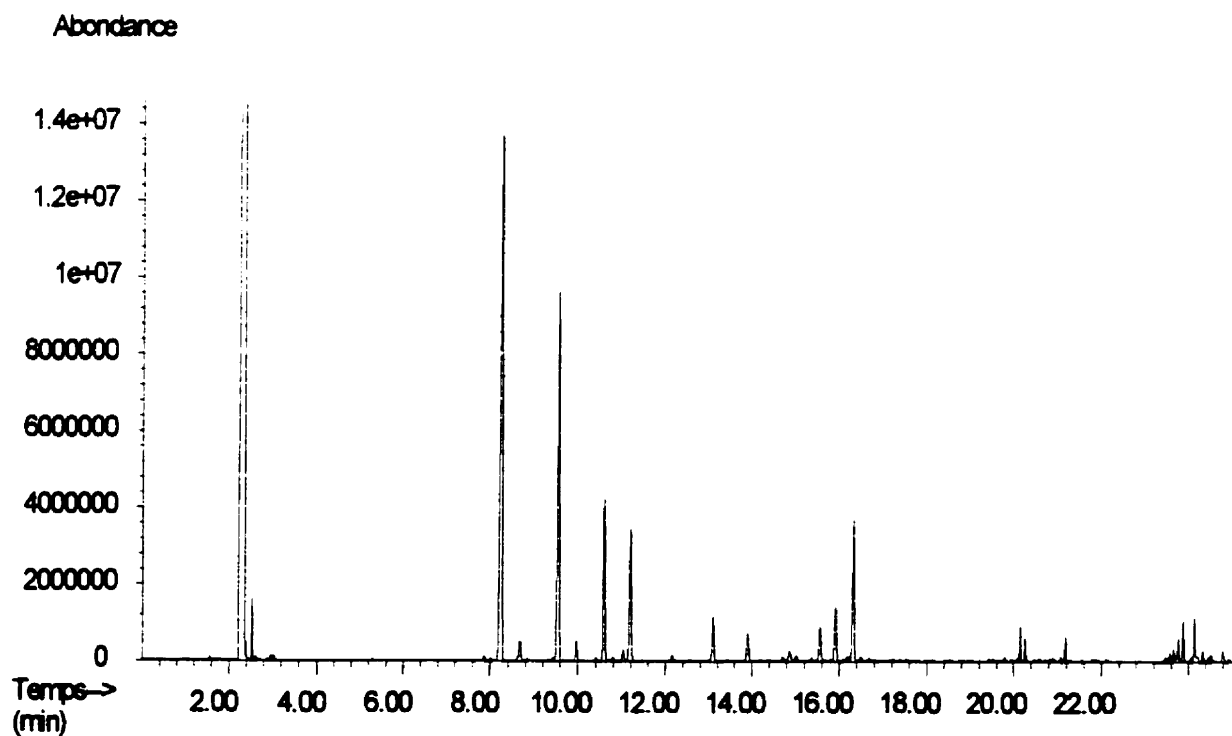
Nom du composé	Température d'ébullition (°C) à 1 atm
diméthyle sulfure	109
méthane thiol	6
méthane thiobis	35
1-méthylpyrrole	112
$\alpha$ -pinène	155
$\beta$ -pinène	162
$\alpha$ -terpinéol	217

**Tableau 3-5 :** Température d'ébullition de certains composés de l'huile de térébenthine

Comme le résidu avait toujours une odeur désagréable et que le distillat recueilli lors de la première étape contenait une quantité non négligeable de produits sulfurés, nous avons décidé de continuer la distillation toujours à la même température de 130 °C. Nous avons analysé de nouveau le distillat (voir Figure 3-8 et Tableau 3-6) ainsi que les produits restants (cf. Figure 3-9 et Tableau 3-7) dans le ballon. Une première analyse olfactive nous a permis de constater qu'une majorité des composés malodorant avait disparu de cette phase.



**Figure 3-8 : Spectre GC/MS du distillat de l'huile de térébenthine**



**Figure 3-9 : Spectre GC/MS des composés restants après distillation de l'huile de térébenthine**

Temps de rétention (min)	Nom du composé
1,7	méthanethiol
3,68	diméthylsulfure
7,94	1,7,7-triméthyl-tricyclo[2.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]heptane
8,10	2-méthyl-5-(1-méthyléthyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène
<b>8.40</b>	<b><math>\alpha</math>-pinène</b>
8,70	7,7-diméthyl-2-méthylène-bicyclo[2.2.1]heptane
8.75	camphène
9,52	4-méthylène-1-(1-méthyléthyl)-bicyclo[3.1.0]hexane
9.65	$\beta$ -pinène
10.04	$\beta$ -myrcène
10.67	3-carène
10,86	terpinolène
11,09	1-méthyl-3-(1-méthyléthyl)-benzène
11.25	limonène
12,20	$\alpha$ -terpinène
13,15	$\gamma$ -terpinène
13,95	fenchyl alcool
15,62	bornéol
15,96	$\beta$ -terpinéol
16,36	$\alpha$ -terpinéol

**Tableau 3-6 :** Analyse GC/MS du distillat final (distillation à 130 °C)

Au regard de l'analyse GC/MS du distillat (cf. Tableau 3-7), nous pouvons immédiatement remarquer la présence d' $\alpha$ -pinène, *i.e.* que lors de la distillation nous avons, en partie, distillé le composé que nous voulons hydrolyser.

De nombreux composés de la famille des terpènes se retrouvent aussi dans cette fraction *e.g.* camphène,  $\beta$ -pinène et limonène.

En comparant les analyses GC/MS de l'huile de térébenthine avant la distillation (voir Tableau 2-1 en page 5) et après distillation (cf. Tableau 3-8), nous pouvons voir que nous avons éliminé entièrement ou partiellement de nombreux produits malodorants.

Temps de rétention (min)	Nom du composé
2,38	2-méthyl-1-propanol
2,54	1-éthoxy-2-méthyl-propane
2,63	Acide acétique 1-méthyléthyl ester
2,97	1-éthoxy-butane
3,03	2-butèn-1-ol
7,87	1,7,7-triméthyl-tricyclo[2.2.1.0 <sub>2,6</sub> ]heptane
8,01	2-méthyl-5-(1-méthyléthyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène
8,25	$\alpha$ -pinène
8,63	7,7-diméthyl-2-méthylène-bicyclo[2.2.1]heptane
8,67	camphène
9,44	4-méthylène-1-(1-méthyléthyl)-cyclohexène
9,55	$\beta$ -pinène
9,97	$\beta$ -myrcène
10,4	$\alpha$ -phellandrène
10,60	3-carène

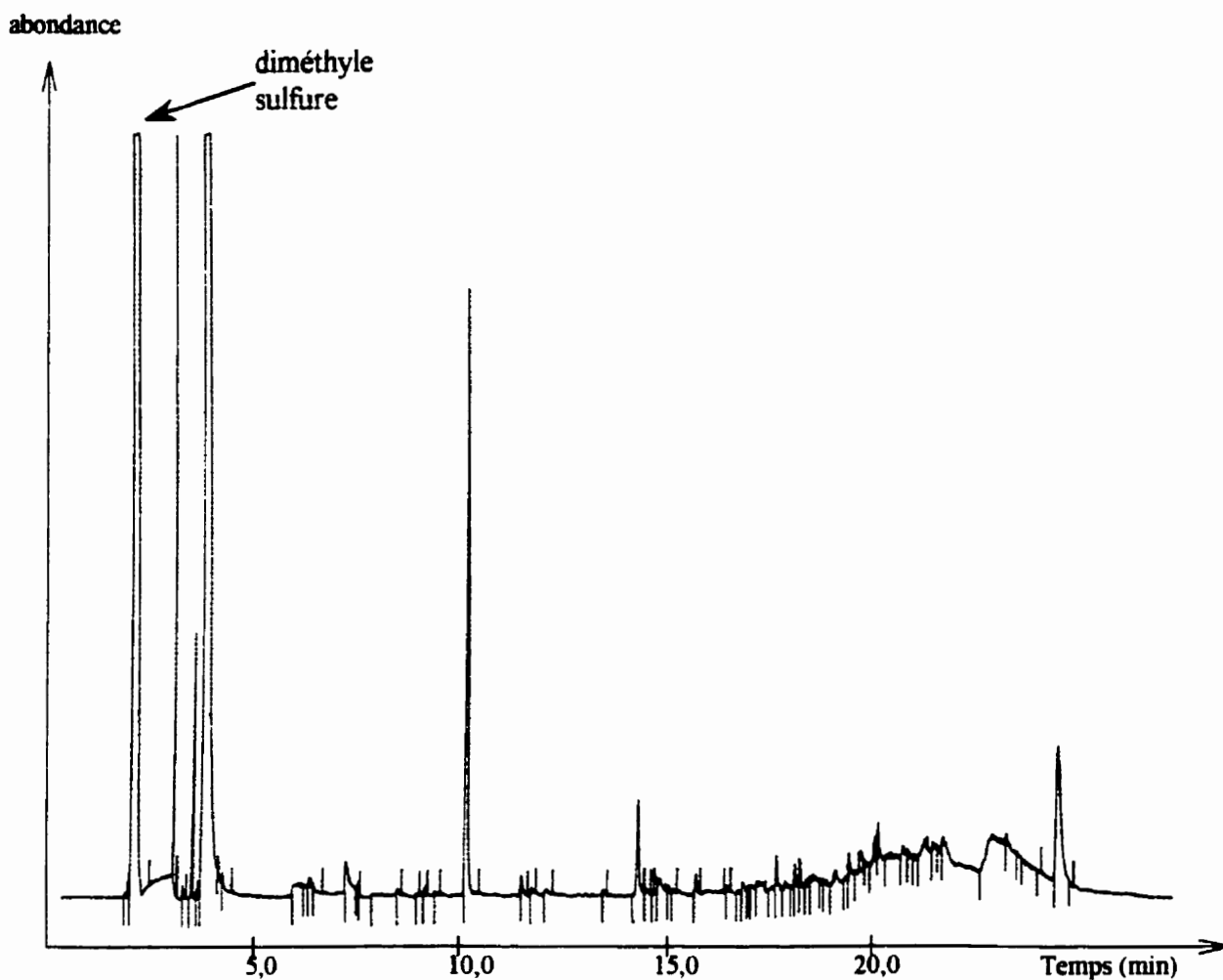
Temps de rétention (min)	Nom du composé
10,80	terpinolène
11,03	1-méthyl-4-(1-méthylethyl)-benzène
11,19	limonène
12,14	$\alpha$ -terpinène
13,09	$\gamma$ -terpinène
13,90	1,3,3-triméthyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol
14,88	camphor
15,02	2,3,3-triméthyl-Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol
15,37	2,6,6-triméthyl-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-bicyclo[3.1.1]heptan-3-one
15,56	bornéol
15,91	$\beta$ -terpinéol
16,32	$\alpha$ -terpinéol
16,5	$\gamma$ -terpinéol
19,95	1-heptèn-3-yne
20,16	[1S-(1 $\alpha$ ,3 $\alpha$ . $\beta$ ,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ . $\beta$ )]-décahydro-4,8,8-triméthyl-9-méthylène-1,4-méthanoazulène
20,27	caryophyllène
20,58	$\alpha$ -Caryophyllène
23,88	[1S-[1 $\alpha$ .(S@),4 $\alpha$ . $\beta$ ,8 $\alpha$ . $\alpha$ ]]- $\alpha$ -éthényldécahydro- $\alpha$ -5,5,8a-tétraméthyl-1-2-méthylène-1-naphthalène propanol

**Tableau 3-7 : Analyse GC/MS de l'huile de térébenthine après distillation à 130 °C**

Afin de connaître le nombre exact de composés sulfurés contenus dans l'huile de térébenthine et également pour vérifier l'évolution de ces produits lors de la distillation, nous avons utilisé une autre technique, une analyse GC mais couplée avec un détecteur à photométrie de flamme.

Une analyse qualitative (voir Figures 3-10 et 3-11) suffit pour s'apercevoir que la distillation a permis d'éliminer une partie très importante des produits sulfurés.

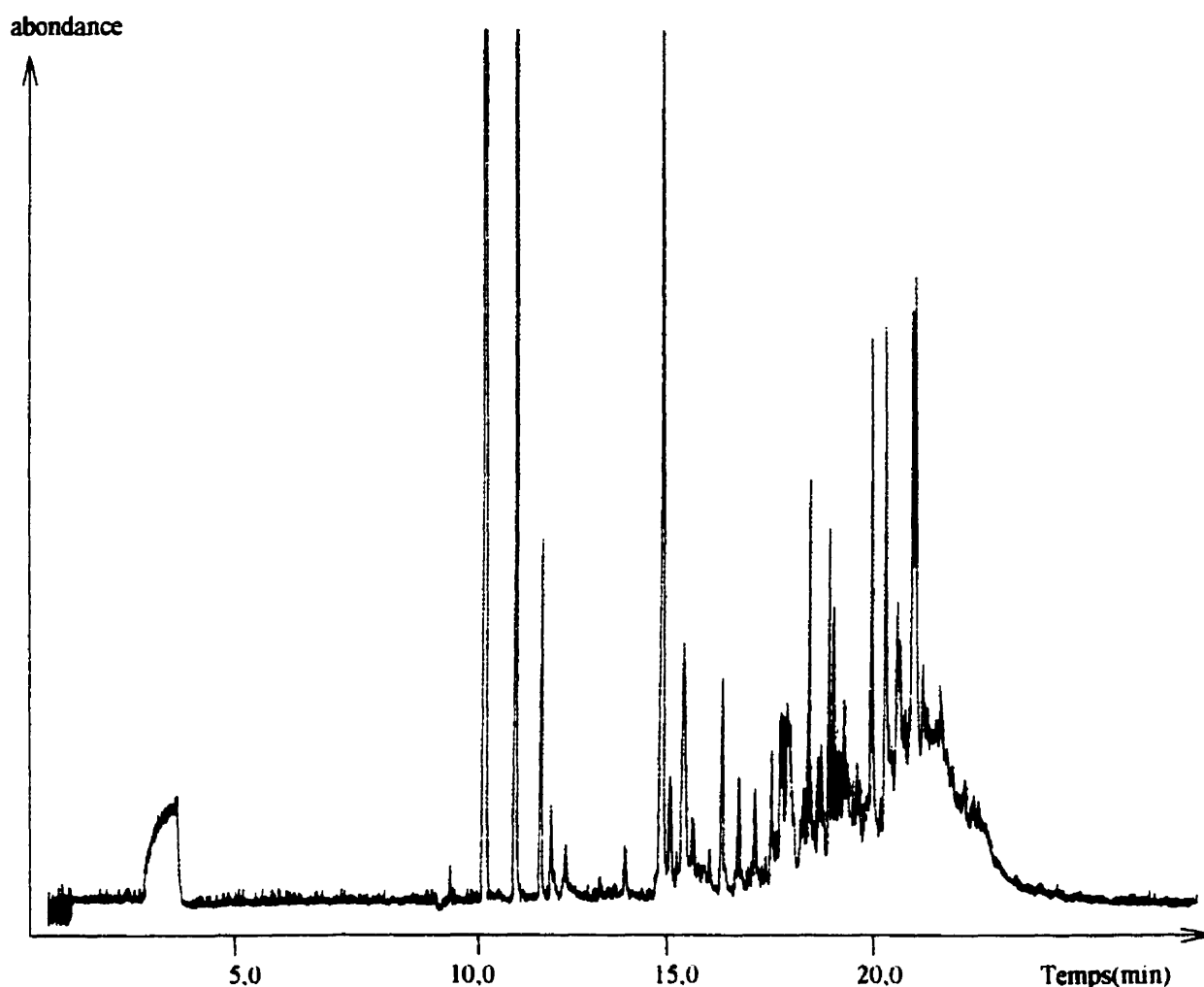
Par la méthode de la bombe calorimétrique, nous avons pu quantifier les produits sulfurés contenus dans l'huile de térébenthine, 0.41 % avant la distillation; quantité qui est divisée par 8 pour atteindre 0.05 % après la distillation.



**Figure 3-10 :** Analyse GC/FPD de l'huile de térébenthine avant la distillation

Le spectre précédent ne possède pas d'échelle car les conditions de mesure (à l'aide d'un traceur) ne nous permettait pas d'avoir des mesures quantitatives.

D'après le chromatogramme nous pouvons voir que dans l'huile de térébenthine, il existe 4 produits sulfurés majoritaires par rapport aux autres. Le principal d'entre eux est le diméthyle sulfure comme indiqué sur la Figure 3-10.



**Figure 3-11 : Analyse GC/FPD de l'huile de térébenthine après la distillation**

Pour les mêmes raisons que précédemment le spectre ci-dessus ne possède pas d'unités sur ces axes.

Pour cette dernière mesure la sensibilité du détecteur était plus élevée que pour la première mesure, c'est pourquoi les pics semblent être très importants.

En comparant les deux analyses effectuées en GC/FPD, nous pouvons voir que lors de la distillation les premiers pics apparaissant sur la figure 3-10 (*i.e.* avant la distillation) ont disparu et qu'il ne reste que peu de composés sulfurés.

Donc cette technique semble donner de bons résultats, d'autant plus que ce test a été réalisé à l'échelle du laboratoire avec une colonne de petite taille. Donc il faudra optimiser la méthode en calculant la hauteur de colonne nécessaire pour arriver à une bonne séparation des composés. En effet en augmentant le nombre de plateaux dans la colonne, nous aurions alors une meilleure séparation des différents constituants et nous pourrions palier aux inconvénients engendrés par la distillation de l' $\alpha$ -pinène.

Une autre possibilité de séparation de ces composés serait d'effectuer la distillation après l'hydrolyse de l'huile de térébenthine. En effet, le produit qui nous intéresse en tant qu'agent moussant est l' $\alpha$ -terpinéol dont le point d'ébullition est 217 °C contre 155 °C pour l' $\alpha$ -pinène. Il existe donc une différence assez importante. C'est pourquoi en effectuant la distillation, toujours à 130 °C, mais après l'hydrolyse et après un travail d'optimisation, nous devrions arriver à des hauteurs de colonne plus petites pour une bonne séparation.

### **3-3 Hydrolyse de l'huile de térébenthine**

L'huile de térébenthine, issue des rejets des usines de pâtes et papier, est un mélange de plusieurs terpènes, en particulier d' $\alpha$ -pinène, de camphène et de limonène. Donc les conditions de réaction optimales pour la réaction d'hydrolyse ne sont pas forcément les mêmes que pour l' $\alpha$ -pinène commercial. Nous avons vérifié les résultats qui seraient obtenus avec les méthodes mises au point sur le produit commercial.

#### **3-3-1 Hydrolyse de l'huile de térébenthine en l'absence d'agent émulsifiant**

Nous avons effectué quelques tests sur l'huile de térébenthine avec la méthode mise au point par Bibicheva *et al.*. Compte tenu de l'allure de la courbe représentant, pour le produit commercial, le rendement en  $\alpha$ -terpinéol en fonction du temps de chauffage, nous avons décidé de cibler les tests pour des temps d'hydrolyse situés entre 15 et 25 heures (temps qui correspond au rendement maximum pour l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène commercial). La méthode d'extraction utilisée dans ces expériences est exactement la même que celle mise au point pour l' $\alpha$ -pinène commercial.

Deux séries de deux expériences ont été menées, une pour un temps de chauffage de 18 heures et l'autre pour un temps de chauffage de 22 heures. Les rendements obtenus sont résumés dans le Tableau 3-8.

Temps de chauffage (h)	Rendement en $\alpha$ -terpinéol (% en poids)	
	Par rapport à huile de térébenthine	Par rapport à $\alpha$ -pinène *
18	49.0	97.1
	51.7	105.5
22	39.0	77.5
	46.1	92.8

**Tableau 3-8 :** Résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine avec la méthode de Bibicheva *et al.*

\* en considérant 52 % d' $\alpha$ -pinène dans l'huile de térébenthine

Ces résultats semblent prometteurs car le rendement en  $\alpha$ -terpinéol est assez important (environ 50 % en poids). Or si nous comparons ces données à celles obtenues avec le produit commercial (cf. données de la Figure 3-1), nous pouvons constater que le rendement en  $\alpha$ -terpinéol à partir de l' $\alpha$ -pinène est plus grand dans le cas de l'huile de térébenthine que dans celui de l' $\alpha$ -pinène commercial.

### 3-3-2 Hydrolyse de l'huile de térébenthine avec excès d'acétone

Tout comme pour l' $\alpha$ -pinène commercial par la méthode de Bibicheva *et al.*, les temps d'hydrolyse de l'huile de térébenthine sont relativement longs. Nous avons donc, dans une deuxième série d'expériences, testé la méthode utilisant un excès d'acétone par rapport à l'huile de térébenthine, afin de réaliser des réactions secondaires d'hydrolyse sur un mélange plus homogène.

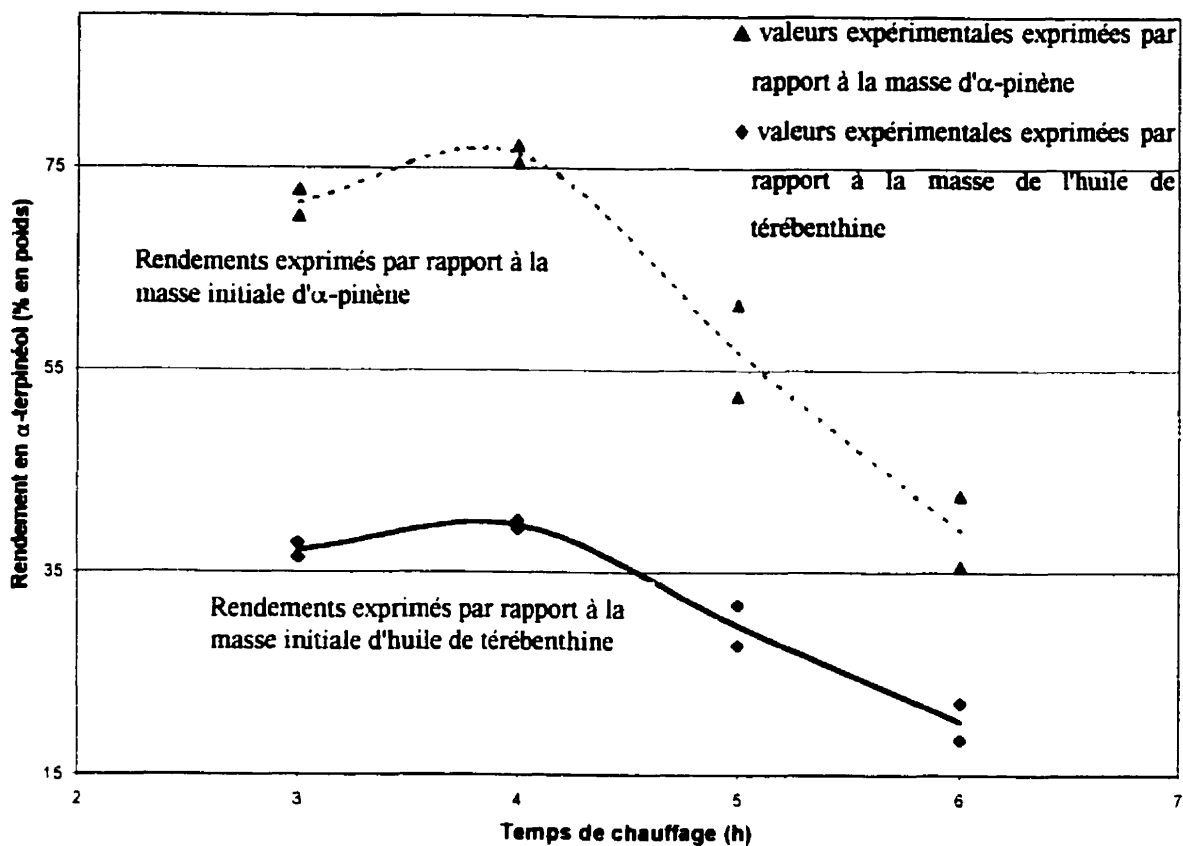
Plusieurs expériences ont été effectuées pour des temps d'hydrolyse compris entre 3 et 6 heures; en effet, le rendement maximum en  $\alpha$ -terpinéol atteint avec l' $\alpha$ -pinène commercial est obtenu après 4 heures d'hydrolyse. Le traitement de la solution après hydrolyse a été exactement le même que pour l' $\alpha$ -pinène commercial. Le schéma du procédé proposé est présenté à la Figure 2-2.

Les résultats obtenus lors des différentes hydrolyses sont résumés ci-après sous forme de tableau, puis de graphique.

Temps de chauffage (h)	Rendement en $\alpha$ -terpinéol (% en poids)	
	Par rapport à huile de térébenthine	Par rapport à $\alpha$ -pinène *
3	36.5	70.2
	37.9	72.8
4	39.3	75.5
	40.1	77.2
5	27.8	52.4
	31.8	61.5
6	18.5	35.6
	22.1	42.6

**Tableau 3-9** : Résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine par la méthode avec excès d'acétone

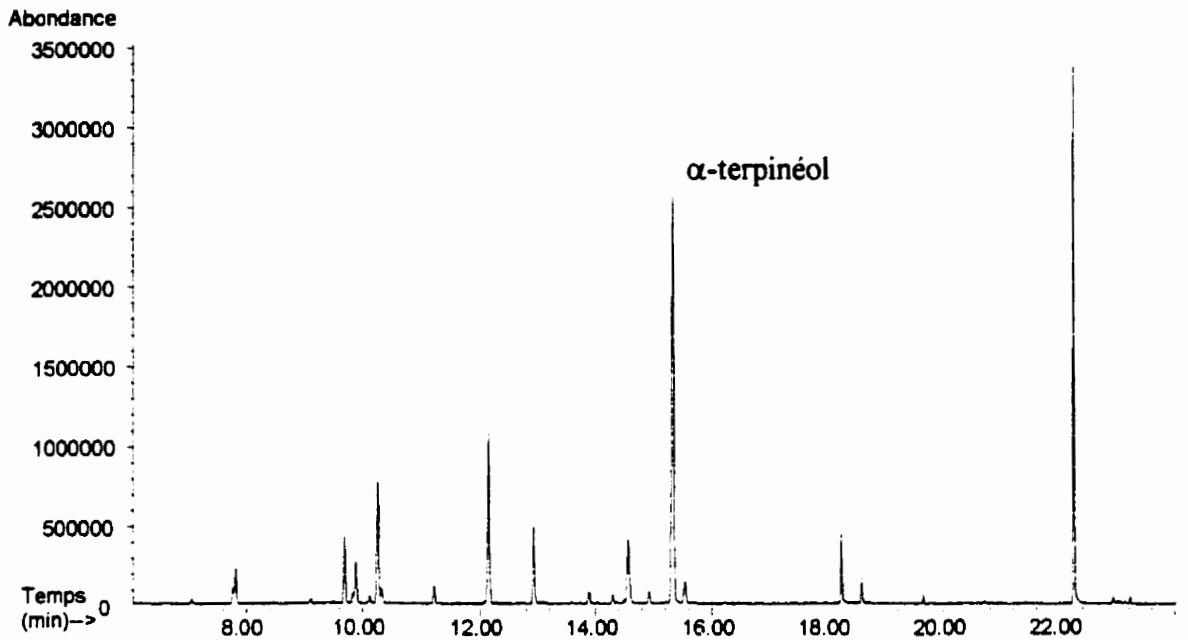
\* en considérant 52 % d' $\alpha$ -pinène dans l'huile de térébenthine



**Figure 3-12 :** Graphique représentant les résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine réalisés par la méthode utilisant un excès d'acétone

Nous pouvons tout de suite conclure que, comme pour l' $\alpha$ -pinène commercial, le rendement maximum en  $\alpha$ -terpinéol est obtenu après 4 heures d'hydrolyse.

Pour une hydrolyse ayant duré 4 heures, nous présentons le spectre GC/MS à la Figure 3-13 et l'analyse correspondante au Tableau 3-10.



**Figure 3-13 :** Spectre GC/MS après l'hydrolyse de l'huile de térébenthine durant 4 heures

Les 9.2 % non détectés (cf. Tableau 3-10) lors de l'analyse par GC/MS de l'huile de térébenthine proviennent à la fois de produits dont la quantité n'a pas été calculée (par manque de facteur de réponse) et de produits dont la quantité était trop faible pour être détectés par la GC/MS.

Temps rétention (min)	Pourcentage en poids	Nom
7,761	0,9	1,7,7-triméthyl-tricyclo[2.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]heptane
7,811	2,5	camphène
9,692	4,4	3-Carène
9,833	0,9	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]heptane
9,89	2,7	terpinolène
10,266	7,9	limonène
10,333	0,3	eucalyptol
11,214	1,4	$\alpha$ -terpinène
12,15	11,7	$\gamma$ -terpinène
12,935	6,3	fenchyl alcool
14,57	5,8	bornéol
14,921	1,1	$\beta$ -terpinéol
15,336	40,1	$\alpha$ -terpinéol
15,53	2,2	$\gamma$ -terpinéol
18,243	2,6	1,8-terpine
19,62	n.c.	[1S-(1 $\alpha$ .,3 $\alpha$ ., $\beta$ .,4.,8 $\alpha$ .)]-décahydro-4,8,8-triméthyl-9-méthylène-1,4-méthanoazulène
19,75	n.c.	caryophyllène
20,7	n.c.	$\alpha$ -caryophyllène
23,32	n.c.	[1S-[1 $\alpha$ (S@),4 $\alpha$ ., $\beta$ .,8 $\alpha$ .)]- $\alpha$ -éthényldécahydro- $\alpha$ -5,5,8a-tétraméthyl-2-méthylène-1-naphthalène propanol
Total	90,8	

**Tableau 3-10 :** Analyse par GC/MS des produits issus de l'hydrolyse de l'huile de térébenthine durant 4 heures

n.c. : non calculé

Si nous comparons la composition de l'huile de térébenthine avant (cf. Tableau 2-1) et après hydrolyse (cf. Tableau 3-10), nous pouvons tout de suite constater la disparition des produits comme l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène et le  $\beta$ -myrcène. Une nette progression de la quantité des produits tels que l' $\alpha$ -terpinéol, le bornéol et le « fenchyl alcool » est à remarquer.

Nous observons lors de l'hydrolyse les mêmes changements dans la composition que ceux observés pour l' $\alpha$ -pinène commercial. Mais concernant les quantités, il apparaît que la quantité d'alcools formés par hydrolyse de l'huile de térébenthine est 1.3 fois plus importante que pour les produits dérivés de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène commercial (en considérant que l'huile de térébenthine contient 52 % d' $\alpha$ -pinène).

Nom du composé	Rendement en alcools (% en poids)	
	Par rapport à l'huile de térébenthine*	Par rapport à l' $\alpha$ -pinène commercial
fenchyl alcool	12.1	8.4
bornéol	11.2	7.1
$\beta$ -terpinéol	2.1	-
$\alpha$ -terpinéol	77.2	65.8
$\gamma$ -terpinéol	4.2	2.3
Total	106.8	83.6

**Tableau 3-11** : Comparaison du rendement en alcools pour les essais d'hydrolyse, durant 4 heures, de l'huile de térébenthine et de l' $\alpha$ -pinène commercial  
 • en considérant 52 % d' $\alpha$ -pinène dans l'huile de térébenthine

Ceci nous montre comment les produits issus de l'hydrolyse varient lorsque la composition du mélange initial change.

En comparant la valeur du rendement en  $\alpha$ -terpinéol entre l'hydrolyse de l'huile de térébenthine et celle de l' $\alpha$ -pinène commercial, pour le même temps d'hydrolyse, nous avons pu noter des différences assez importantes.

Rendement en $\alpha$ -terpinéol (% en poids)	
Huile de térébenthine *	$\alpha$ -pinène commercial
75.5	66.4
77.2	68.1

**Tableau 3-12** : Rendement en  $\alpha$ -terpinéol pour les essais d'hydrolyse, durant 4 heures, de l'huile de térébenthine et de l' $\alpha$ -pinène

\* en considérant 52 % d' $\alpha$ -pinène dans l'huile de térébenthine

Comme les deux types d'hydrolyse ont été réalisées dans exactement les mêmes conditions opératoires, nous pouvons dire que l' $\alpha$ -terpinéol ne provient pas uniquement de l' $\alpha$ -pinène contenu dans l'huile. Une partie provient de l' $\alpha$ -terpinéol contenu dans l'huile de térébenthine au départ, mais cela ne suffit pas pour expliquer ces différences.

Comme nous l'avons fait remarquer lors de l'analyse GC/MS de l'huile de térébenthine, celle-ci est composée de plusieurs produits terpéniques, en particulier le  $\beta$ -pinène et le limonène. Or si nous nous reportons à la Figure 1-1, nous pouvons constater que le limonène peut mener à l' $\alpha$ -terpinéol. De plus, comme l'ont démontré Williams et Wittaker (1971) sous l'action d'un acide le  $\beta$ -pinène mène lui aussi à l' $\alpha$ -terpinéol.

Comme nous l'avons fait remarquer auparavant, le  $\beta$ -pinène a totalement disparu après l'hydrolyse de l'huile de térébenthine.

D'après l'analyse GC/MS de l'huile de térébenthine présentée dans le Tableau 2-1, l' $\alpha$ - et le  $\beta$ -pinène représentent 63.4 % en poids de cette huile. Si nous tenons compte de la quantité de  $\beta$ -pinène contenue dans l'huile de térébenthine avant l'hydrolyse, les résultats obtenus sont les suivants en termes de rendement en  $\alpha$ -terpinéol.

Temps de chauffage (h)	Rendement en $\alpha$ -terpinéol (% en poids)		
	Par rapport à l' $\alpha$ -pinène*	Par rapport à l' $\alpha$ -plus le $\beta$ -pinène	Par rapport à l' $\alpha$ -pinène commercial**
3	70.2	57.6	62.7
	72.8	59.8	64.3
4	75.5	61.9	65.8
	77.2	63.3	68.1
5	52.4	43.8	-
	61.5	50.2	-
6	35.6	29.2	-
	42.6	34.8	-

**Tableau 3-13** : Résultats des essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine en tenant compte de l' $\alpha$ - et du  $\beta$ -pinène contenus dans cette huile

\* voir Tableau 3-9

\*\* voir Tableau 3-1

Les résultats se rapprochent de ceux obtenus avec l' $\alpha$ -pinène commercial. Nous pouvons en déduire qu'ils sont du même ordre de grandeur, 61.9 % et 63.3 % pour l'huile de térébenthine contre 65.8 % et 68.1 % pour l' $\alpha$ -pinène commercial (cf. Tableau 3-13 ci-dessus).

Il est plus difficile de vérifier notre seconde hypothèse, à savoir que le limonène interviendrait dans l'hydrolyse étant donné que ce produit est lui-même généré lors de l'hydrolyse de l' $\alpha$ -pinène. La seule observation que nous avons pu extraire est sa quantité reste constante (~ 8 %) entre 3 et 6 heures d'hydrolyse (cf. tableau 3-2).

Toutefois ces deux possibilités peuvent expliquer en totalité ou partiellement la différence de rendement observée entre l'hydrolyse de l'huile de térébenthine et celle réalisée avec le produit commercial.

### 3-3-3 Hydrolyse de l'huile de térébenthine en présence d'un agent émulsifiant

Bien que les résultats obtenus avec l' $\alpha$ -pinène commercial n'aient pas été très concluants, nous avons tout de même décidé d'effectuer quelques tests en présence d'un agent émulsifiant avec l'huile de térébenthine. Nous avons donc utilisé l'alcool oleyl comme agent émulsifiant, *i.e.* celui préconisé par M. Charwath (cf. p. 51). Ainsi, nous favorisons une meilleure homogénéisation du mélange durant la réaction d'hydrolyse.

Dans un premier temps nous avons utilisé la méthode mise au point par Charwath (1980). La méthode d'extraction utilisée est toujours celle présentée à la Figure 3-4. Afin de comparer les deux méthodes (celle sans agent émulsifiant et celle avec), nous avons choisi 20 heures comme temps de chauffage pour l'hydrolyse de l'huile de térébenthine. Les résultats obtenus sont :

Rendement en $\alpha$ -terpinéol (% en poids)	
Par rapport à l'huile de térébenthine	Par rapport à la masse d' $\alpha$ -pinène*
41.2	79.2
42.1	80.9

**Tableau 3-14 :** Rendement en  $\alpha$ -terpinéol pour les essais d'hydrolyse de l'huile de térébenthine en présence d'un agent émulsifiant, durant 20 heures

\* en considérant 52 % d' $\alpha$ -pinène dans l'huile de térébenthine

Par comparaison des Tableaux 3-8 et 3-14, nous pouvons constater que par la méthode sans émulsifiant les rendements sont meilleurs (environ 50 % en poids par rapport à l'huile de térébenthine contre 41 %).

Que ce soit pour l'une ou pour l'autre méthode, les temps d'hydrolyse restent de toute façon très longs. C'est pourquoi nous avons voulu vérifier le rendement que l'on obtiendrait avec un agent émulsifiant mais pour un temps de chauffage plus court.

Pour une hydrolyse durant 3 heures, le rendement en  $\alpha$ -terpinéol (par rapport à la masse initiale de l'huile de térébenthine) est de 5 %. Très peu d' $\alpha$ -pinène a été converti, et il en reste 50 % dans le mélange après hydrolyse. Ces résultats confirment bien le fait, que par cette méthode, il faut chauffer durant relativement longtemps (au moins 20 heures) avant d'arriver à des rendements en  $\alpha$ -terpinéol intéressants.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu tester la méthode utilisant un excès d'acétone (comme nous l'avons fait pour le produit commercial), en vérifiant l'impact de la présence d'un agent émulsifiant sur le rendement en  $\alpha$ -terpinéol.

Nous avons hydrolysé durant 4 heures le mélange suivant :

- $\alpha$ -pinène (m ~ 2 g)
- acide sulfurique à 15% v/v en solution aqueuse (v = 4 ml)
- émulsifiant (m ~ 0.16 g)
- acétone (v = 25 ml)

Ensuite nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux calculés par la méthode sans agent émulsifiant.

Rendement en $\alpha$ -terpinéol (% en poids par rapport à la masse initiale d'huile de térébenthine)	
Avec agent émulsifiant	Sans agent émulsifiant
33.4	39.3
33.5	40.1

**Tableau 3-15 :** Comparaison des rendements en  $\alpha$ -terpinéol pour les essais d'hydrolyse, durant 4 heures, de l'huile de térébenthine avec et sans agent émulsifiant

Nous pouvons en conclure que la conversion de l' $\alpha$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol a été moindre par la méthode utilisant un agent émulsifiant, mais l' $\alpha$ -pinène a entièrement disparu après 4 heures d'hydrolyse. Donc l'agent émulsifiant utilisé semble favoriser les réactions dites secondaires par rapport à celle conduisant à l' $\alpha$ -terpinéol.

Mais il faudrait faire d'autres tests, avec d'autres sortes d'agents émulsifiants, avant de conclure définitivement. En effet, rien ne laisse supposer qu'avec d'autres sortes d'agents émulsifiants les conclusions que nous obtiendrions seraient les mêmes.

L'emploi d'un agent émulsifiant approprié permet d'augmenter le rendement des réactions chimiques dans le sens désiré, et ainsi privilégier la réaction menant à l' $\alpha$ -terpinéol par rapport à celles aboutissant aux autres produits, dits secondaires.

### 3-4 Hydrolyse de l'huile pyrolytique légère

Etant donné le nombre important de facteurs qui interviennent dans une hydrolyse et le très grand nombre de composés contenus dans la fraction d'huile pyrolytique, nous avons décidé d'utiliser un plan factoriel fractionnaire pour l'optimisation des paramètres expérimentaux.

A partir des travaux de Bibicheva *et al.* nous avons décidé de construire le plan d'expérimentation comme suit :

	Niveau inférieur	Niveau supérieur
X <sub>1</sub> : la température (°C)	40	60
X <sub>2</sub> : la nature du solvant organique	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
X <sub>3</sub> : la durée (h)	2	4
X <sub>4</sub> : le ratio volume substrat /solvant	1/1	1/3
X <sub>5</sub> : la concentration en acide (%)	10	30

**Tableau 3-16 : Les facteurs et leurs niveaux intervenant dans le plan d'expérimentation**

Selon notre expérience, nous avons supposé que les seules interactions pouvant intervenir sont celles ayant lieu entre la température et la durée, ainsi qu'entre la température et la concentration en acide.

A l'aide d'un plan factoriel fractionnaire, le plan d'expérimentation suivant a pu être construit :

Essai	X <sub>1</sub> (°C)	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub> (h)	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub> (%)
1	40	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2	1/3	10
2	40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2	1/1	30
3	60	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2	1/1	10
4	60	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2	1/3	30
5	40	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	4	1/3	10
6	40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4	1/1	30
7	60	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	4	1/1	10
8	60	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4	1/3	30

**Tableau 3-17** : Plan d'expérimentation pour la phase légère de l'huile pyrolytique

Les 8 expériences ont été effectuées, les chromatogrammes correspondants sont donnés en annexe A (Figures A1 à A8). L'organigramme des différents traitements et expériences que nous avons réalisés sur l'huile pyrolytique est présenté à la Figure 3-16.

D'après les résultats des analyses GC/MS, nous pouvons en conclure que deux expériences (les numéros 4 et 7) donnaient des résultats encourageants d'un point de vue de la formation en  $\alpha$ -terpinéol, *i.e.* le produit que nous cherchons à synthétiser.

Etant donné la complexité des spectres GC/MS et du nombre important de composés contenus dans ces différentes fractions, nous avons voulu effectuer une séparation sur colonne de gel de silice, afin de mieux identifier les différents constituants de ces huiles. Nous avons décidé d'effectuer cette séparation sur l'expérience la plus prometteuse des deux, *i.e.* l'expérience

numéro 7. La même opération a été effectuée sur l'huile pyrolytique légère afin de pouvoir comparer les résultats de la séparation. Nous avons choisi 4 solvants de polarités différentes.

Après avoir mesuré le volume de la colonne nous avons déposé une masse  $m \sim 0.1$  g de la phase d'huile légère. Puis nous avons utilisé 2 fois le volume de la colonne pour chacun des solvants dans l'ordre suivant : de l'hexane, un mélange d'hexane et de dichlorométhane (50/50 v/v), du dichloro-méthane et du méthanol. Les chromatogrammes et analyses en GC/MS correspondants sont présentés en annexe B (Figures B1a à B1d et Tableaux B1a à B1d).

La même opération a été répétée pour l'huile issue de l'expérience numéro 7 (cf. à l'annexe A Figures A7a à A7d et Tableaux A7a à A7d).

Dans la première fraction apparaissent surtout des hydrocarbures aliphatiques et alicycliques, pour l'huile pyrolytique légère et pour l'huile issue de l'expérience n° 7. Dans la deuxième fraction sont essentiellement concentrés des hydrocarbures aromatiques pour les deux huiles. La troisième fraction, pour l'huile pyrolytique légère, est composée d'un mélange d'aldéhydes, de cétones et d'esters, alors qu'apparaissent en plus de nombreux alcools pour l'autre expérience. Quant à la dernière fraction, elle est majoritairement composée d'alcools et de cétones dans un cas comme dans l'autre.

On peut noter toutefois que le nombre et la quantité d'alcools formés ne sont pas ceux escomptés (car sont en quantité négligeable). Les alcools recherchés sont surtout concentrés, pour l'expérience n°7 dans les deux dernières fractions (cf. annexe A Figures A7c et A7d et Tableaux A7c et A7d). Cependant, les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas exploitables pour la suite de nos calculs (les quantités sont trop faibles pour être calculées et cela engendrerait une trop grande incertitude des résultats). Cette méthode nécessiterait une étude plus approfondie soit au niveau expérimental soit au niveau de l'élaboration du plan d'expériences afin d'être plus exploitable.

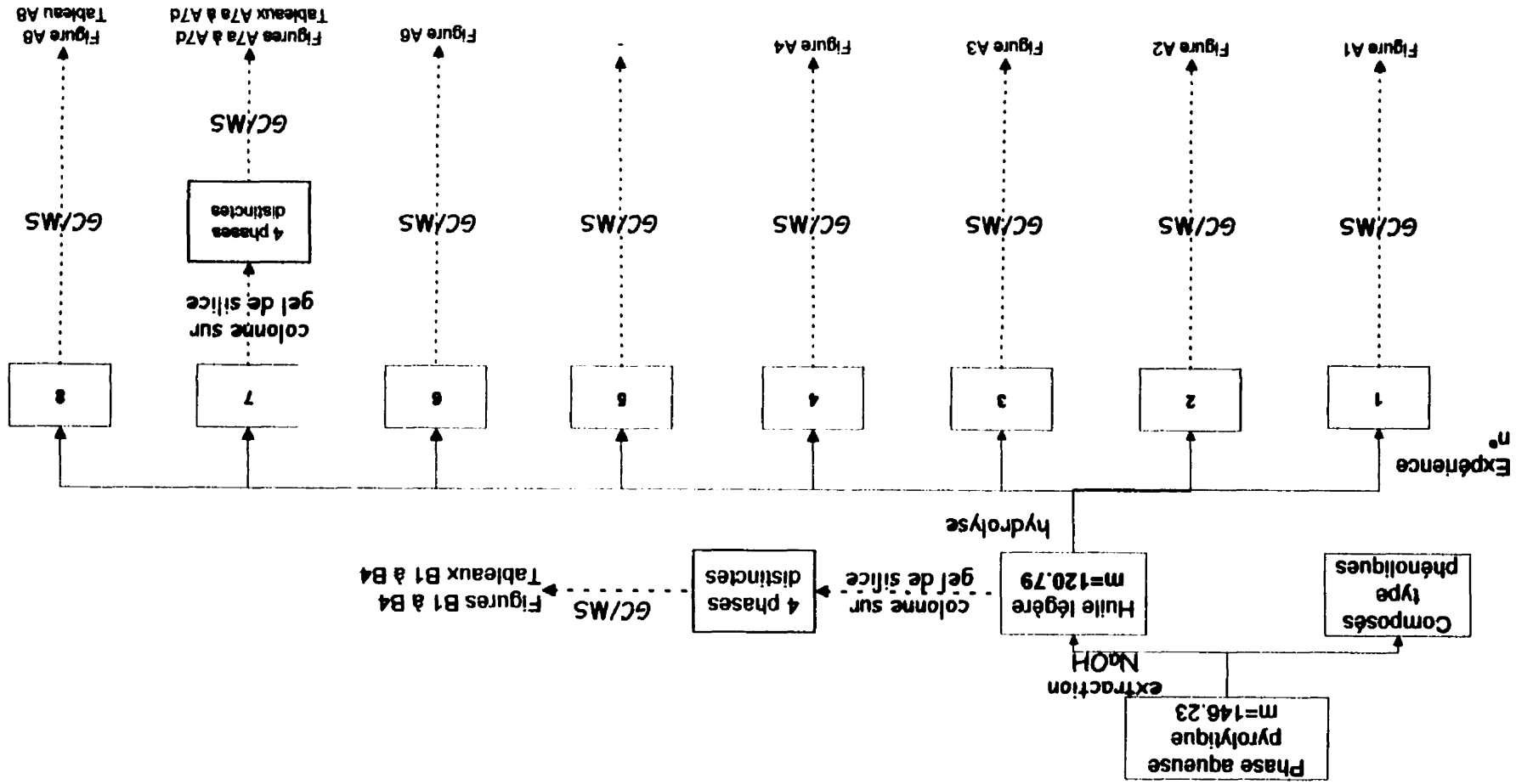


Figure 3-14 : Organigramme des séparations réalisées sur l'huile pyrolytique

Malgré cette séparation sur colonne de gel de silice de l'huile pyrolytique légère, le grand nombre de composés que contient encore la phase extraite (*i.e.* celle contenant majoritairement des alcènes) est encore très important et le résultat de l'hydrolyse semble toujours aussi difficile à prévoir.

Une autre façon de procéder serait de faire une distillation fractionnée. Mais étant donné le nombre très important de composés contenus dans la phase d'huile légère, cela nécessite un montage assez élaboré (une distillation à plusieurs plateaux), mais surtout engendre des coûts supplémentaires lors de la mise à l'échelle du procédé.

## CHAPITRE 4

### Utilisation des hydrolysats de térébenthine comme agents moussants

Comme nous l'avons expliqué dans la première partie de cet ouvrage, l' $\alpha$ -terpinéol est utilisé dans l'industrie minière en tant qu'agent moussant pour la séparation du minerai de la roche. Notre objectif est à présent de tester de façon préliminaire l' $\alpha$ -terpinéol issu de l'hydrolyse de l'huile de térébenthine.

Pour les tests de flottation, il est important de connaître la solubilité de l' $\alpha$ -terpinéol dans l'eau par rapport aux autres constituants de l'huile de térébenthine. En effet, ces tests ont lieu en milieu aqueux.

Li *et al.* (1998) ont mesuré la solubilité de plusieurs monoterpènes à deux températures différentes :

- à la température de la pièce ( $23.5 \pm 0.5$  °C)
- à une température plus froide ( $6 \pm 1$  °C).

Les résultats qu'ils ont obtenus sont les suivants :

	Solubilité ( $10^{-6}$ mol.l <sup>-1</sup> )	
	T=23.5 °C	T= 6 °C
$\alpha$ -pinène	18.3 $\pm$ 0.5	16.7 $\pm$ 0.7
Limonène	41.0 $\pm$ 0.7	31.8 $\pm$ 1.0
$\gamma$ -terpinène	63.7 $\pm$ 0.5	44.7 $\pm$ 0.5
Terpinolène	69.6 $\pm$ 2.0	56.7 $\pm$ 0.7
$\alpha$ -terpinéol	4600.0 $\pm$ 20.0	2202.0 $\pm$ 14.0

**Tableau 4-1** : Solubilité dans l'eau de certains monoterpènes

L' $\alpha$ -terpinéol, parce qu'il comprend un groupe hydroxyle, est plus soluble dans l'eau que les monoterpènes hydrocarbonés. Pour cette famille de composés, plus la solubilité est grande, plus l'influence de la température sur celle-ci est importante.

#### 4-1 Test en flottation

La dimension des particules (Öteyaka, 1993) est l'un des facteurs primordiaux agissant sur l'efficacité d'un procédé de flottation. En effet, des recherches ont montré que la flottation des particules trop fines ou trop grossières se traduit par un rendement relativement faible.

C'est pourquoi avant de faire des tests complets de flottation sur notre produit nous avons étudié son impact sur la dimension des bulles. Dans une cellule transparente (pour nous permettre de visionner à l'intérieur), nous avons réalisé plusieurs tests avec trois produits différents. Le premier, le méthylisobutyle carbinol (MIBC) nous a servi de référence; le deuxième, l' $\alpha$ -terpinéol commercial a été utilisé comme témoin par rapport au troisième produit qui est notre mélange d'huile de térébenthine après hydrolyse.

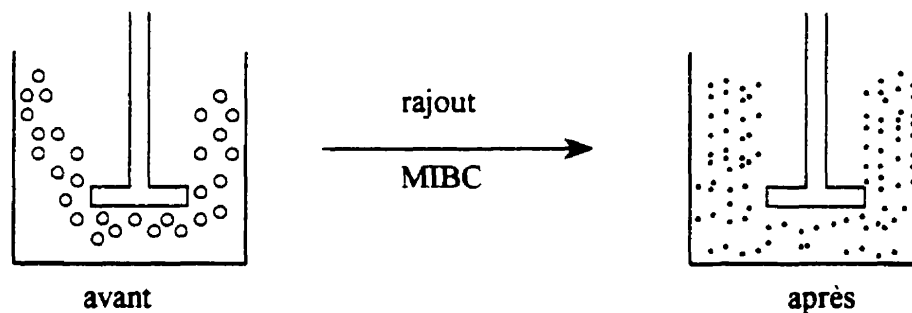
Pour chacun des trois produits nous avons préparé une solution à 0.5 % en poids dans l'eau. Par contre, pour l'huile de térébenthine nous avons rencontré des problèmes de solubilité, et

nous avons donc dû placer notre mélange dans un bain à ultra sons durant une quinzaine de minutes. A l'issu de ce passage, notre mélange est devenu une solution trouble.

Il est important de préciser que dans les schémas qui sont présentés ci dessus, dans le cadre des tests de flottation, les représentations des bulles d'air ne sont pas à l'échelle et sont données uniquement à titre indicatif.

#### ↳ Test avec le MIBC

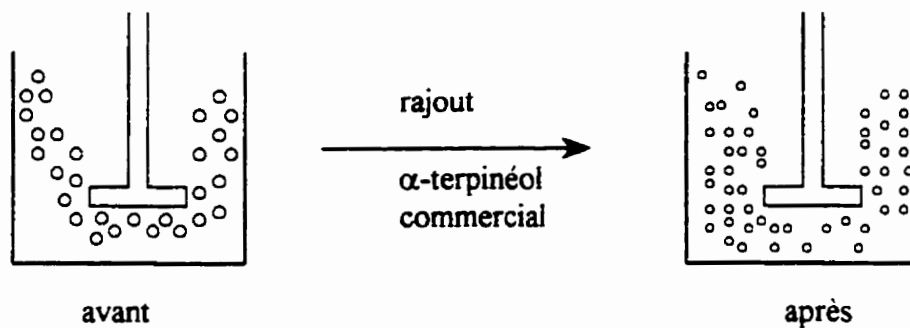
Une quantité bien définie, 3 ml, de la solution diluée de MIBC est ajoutée dans la cellule qui contient environ 2.5 litres d'eau et dans laquelle sont créées artificiellement des bulles d'air. A l'échelle industrielle cela correspond à 3 g de produit par tonne de mélange à traiter.



Nous voyons nettement apparaître une diminution de la taille des bulles et une nette augmentation du nombre de celles-ci.

### ↳ Test avec l' $\alpha$ -terpinéol commercial

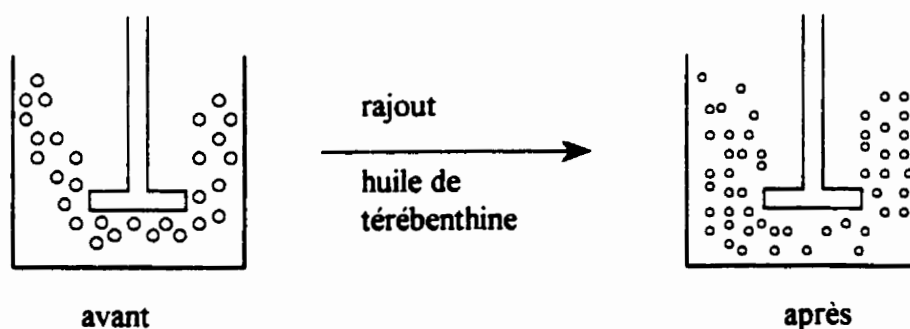
Le procédé expérimental est le même que pour le MIBC, mais dans ce cas-ci 3 ml de la solution diluée d' $\alpha$ -terpinéol sont injectés.



Dans ce cas-ci également la taille des bulles diminue, mais pas de façon aussi importante qu'avec le MIBC, et leur nombre est également moins important qu'avec notre référence.

### ↳ Test avec le mélange d'huile de térébenthine

La façon de procéder est exactement pas la même que pour le MIBC et l' $\alpha$ -terpinéol commercial.



Avec l'huile de térébenthine les observations que nous pouvons extraire de l'expérience sont exactement les mêmes qu'avec l' $\alpha$ -terpinéol commercial. Toutefois nous ne pouvons pas être

certaines que la taille des bulles, une fois la solution injectée, est la même qu'avec le produit commercial.

Une des explications au fait que l'expérience donne de meilleurs résultats avec le MIBC qu'avec les deux autres composés, est que l' $\alpha$ -terpinéol, lorsqu'il est utilisé en tant qu'agent moussant, nécessite la présence d'un collecteur. Ce dernier a pour rôle de diminuer la tension de surface entre l'air et l'agent moussant.

## **4-2 Test en présence d'un collecteur**

Pour vérifier l'efficacité de notre produit en tant qu'agent moussant nous avons donc effectué plusieurs tests mais en ajoutant un collecteur à la solution. En effet, lorsque l' $\alpha$ -terpinéol est utilisé en tant qu'agent moussant, il est nécessaire d'utiliser un collecteur (d'après l'expérience, l'amyl xanthate est un des collecteurs les plus usités dans ce cas).

D'après notre expérience et ce que nous avons pu apprendre de la littérature (Brossard Perez et Cortez, 1997), notre choix pour le collecteur devrait se porter sur l'amyl xanthate.

Nous avons donc, dans une première étape, préparé 4 solutions à 0.5 % en poids dans l'eau; trois solutions à partir de produits commerciaux et la dernière à partir du mélange à tester. Les solutions sont donc les suivantes :

- 1- MIBC,
- 2-  $\alpha$ -terpinéol,
- 3- amyl xanthate,
- 4- huile de térébenthine (celle correspondant à une hydrolyse durant 4 heures).

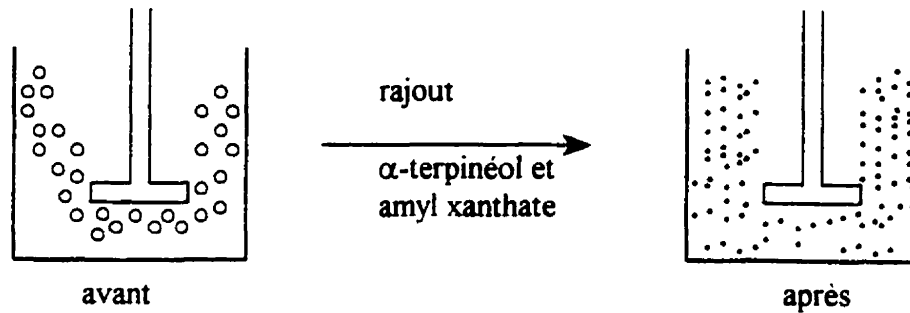
### **↳ Test avec l' $\alpha$ -terpinéol commercial**

Dans la cellule de 2.5 l nous avons premièrement fait un test avec l' $\alpha$ -terpinéol commercial.

Une quantité bien définie, 7 ml, de la solution diluée d' $\alpha$ -terpinéol est ajoutée dans la cellule dans laquelle sont créées artificiellement des bulles d'air. Nous voyons comme indiqué dans le premier paragraphe une diminution de la taille des bulles, mais pas de façon aussi significative

qu'avec notre témoin, le MIBC. Ensuite nous avons ajouté 5 ml de la solution d'amyl xanthate dans la cellule.

Nous avons alors pu faire les mêmes observations qu'avec le MIBC, à savoir une diminution de la taille des bulles et une augmentation de leur nombre.



#### ↳ Test avec l'huile de térébenthine

Le procédé expérimental est le même que précédemment. Nous avons ajouté 7 ml de la solution diluée d'huile de térébenthine, puis 5 ml de la solution d'amyl xanthate.

Et nous sommes arrivés aux mêmes conclusions qu'avec l' $\alpha$ -terpinéol commercial.

Donc, notre mélange d'huile de térébenthine après hydrolyse semble être, au regard des tests effectués, un bon mélange pour l'utilisation en tant qu'agent moussant. Mais il nous faudra réaliser des tests supplémentaires, directement sur le mélange contenant le minéral. En effet, il nous faut vérifier que l' $\alpha$ -terpinéol contenu dans l'huile joue bien son rôle en créant une stabilité suffisamment grande à l'interface air-eau pour assurer le flottement du complexe formé par le minéral et le collecteur.

Un autre paramètre important à vérifier sera l'absence d'interactions entre le mélange et le minéral, qui pourrait intervenir à cause de la présence de produits autres que l' $\alpha$ -terpinéol.

## CHAPITRE 5

### Conclusions et recommandations

#### 5-1 Conclusions

Nos travaux se sont concentrés sur la possibilité de transformer l' $\alpha$ -pinène présent majoritairement dans l'huile de térébenthine, en alcool cyclique de type  $\alpha$ -terpinéol par une réaction d'hydrolyse. En effet, ce dernier produit est particulièrement intéressant pour être utilisé comme agent moussant dans l'industrie minière.

Différents essais d'hydrolyse ont été réalisés, dans un premier temps, sur l' $\alpha$ -pinène commercial afin d'optimiser les divers paramètres expérimentaux. Nous avons pu mettre en évidence que la bonne homogénéité du mélange de départ avait une grande influence sur le taux de conversion de l' $\alpha$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol. Après une hydrolyse durant 4 heures, la transformation de l' $\alpha$ -pinène est totale et le rendement en  $\alpha$ -terpinéol est maximal atteignant 68 % (rendement calculé en poids par rapport à la quantité d' $\alpha$ -pinène mise au départ). La différence, *i.e.* les 32 % restant, correspond à des réactions dites secondaires (cf. Figure 2-1 et Tableau 3-2) qui conduisent essentiellement aux produits suivants : camphène, limonène,  $\alpha$ - et  $\gamma$ -terpinène, "fenchyl alcool", bornéol et  $\gamma$ -terpinéol.

Nous avons ensuite testé cette méthode sur l'huile de térébenthine, et nous avons ainsi pu vérifier que le rendement maximum en  $\alpha$ -terpinéol est atteint pour les mêmes conditions opératoires. Par contre, le rendement en  $\alpha$ -terpinéol est de 77 % (par rapport à la masse d' $\alpha$ -pinène contenu dans l'huile de térébenthine au départ). Cette différence entre l'huile de térébenthine et l' $\alpha$ -pinène est en partie due à la conversion du  $\beta$ -pinène (présent dans l'huile de térébenthine) en  $\alpha$ -terpinéol.

Cette huile qui est issue du procédé Kraft, possède une odeur désagréable car elle se compose d'un certain nombre de composés sulfurés. Nous avons testé, à l'échelle du laboratoire, une distillation fractionnée pour tenter d'éliminer cette odeur. L'analyse par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à photométrie de flamme a permis d'établir que nous avons en partie distillé les produits sulfurés. Le pourcentage de ces composés est de 0.41 % avant la distillation, et il est de 0.05 % après la distillation. La méthode de distillation de l'huile de térébenthine donne donc de bons résultats.

Enfin dans une dernière partie, nous avons effectué quelques tests de flottation avec l'huile de térébenthine après hydrolyse. Les résultats obtenus semblent prometteurs. En effet lorsque un mélange de 7 ml d'huile de térébenthine et de 5 ml d'amyl xanthate (solutions à 0.5 % en poids dans l'eau) est injecté dans la cellule de flottation, nous pouvons observer une nette diminution de la taille des bulles et une augmentation de leur nombre.

L'huile pyrolytique de la biomasse possède, dans sa fraction nommée huile légère, des produits terpéniques de même type que ceux trouvés dans l'huile de térébenthine et qui peuvent eux aussi être hydrolysés.

Etant donné le grand nombre de composés contenus dans l'huile pyrolytique légère, la recherche des conditions opératoires optimales a nécessité l'élaboration d'un plan factoriel fractionnaire de huit expériences. De ces expériences, nous avons pu en déduire qu'il y avait formation d' $\alpha$ -terpinéol, en particulier pour deux d'entre elles (dans les deux cas, la température de chauffage était de 60 °C). Une séparation sur colonne de gel de silice de l'une de ces deux expériences a permis de mieux identifier les composés présents dans cette huile et de

mieux isoler l' $\alpha$ -terpinéol. Nous avons pu déduire de nos travaux que l'hydrolyse de l'huile légère semble conduire à des produits intéressants.

## **5-2 Recommandations**

Les recommandations qui sont suggérées seraient, pour un avenir à court terme, de réaliser des tests de cinétique pour les tests de flottation avec l'huile de térébenthine après hydrolyse en tant qu'agents moussants; mais également d'effectuer des tests directement sur le minerai. En effet il faut vérifier que des interactions de type physique ou chimique ne viennent modifier le rôle de l' $\alpha$ -terpinéol. Et peut-être, si cela s'avère nécessaire, il faudra alors modifier le mélange après hydrolyse pour l'adapter à ces nouveaux objectifs. En effet, il est possible que certains produits contenus dans le mélange après hydrolyse interfèrent lors du processus de flottation.

De plus, le problème de l'odeur qui se dégage de l'huile doit être pris en considération car il peut se révéler être un obstacle pour une future commercialisation. Il faudra donc améliorer la distillation fractionnée. Une possibilité est d'optimiser le système de distillation pour une complète séparation des composés sulfurés. Une autre possibilité de purification de l'huile de térébenthine est d'effectuer la distillation après hydrolyse. Comme la température d'ébullition de l' $\alpha$ -terpinéol ( $T = 217\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) est assez élevée, nous pourrions ainsi séparer les composés sulfurés avec un système de distillation moins compliqué et moins coûteux.

Ensuite, à plus long terme, il serait bon de tester la méthode à une échelle plus importante. En effet, nous nous sommes aperçus que lorsque nous augmentions les quantités les rendements obtenus étaient plus faibles que ceux déterminés lors des hydrolyses de quantités moindres. Il manque donc un travail d'optimisation pour arriver à reproduire les mêmes résultats.

Et enfin, il faudrait faire une étude plus approfondie sur l'huile pyrolytique, *i.e.* étudier la possibilité et les conséquences d'une séparation plus fine du mélange avant hydrolyse, soit en utilisant une distillation soit à l'aide d'une séparation sur colonne sur gel de silice.

Cela exigera certainement de déterminer pour la réaction d'hydrolyse de nouvelles conditions opératoires adaptées à la composition chimique du nouveau mélange. De plus, étant donné le grand nombre de produits qui composent l'huile pyrolytique, il faudra certainement effectuer une séparation des différents constituants avant d'effectuer les expériences d'hydrolyse.

La présente méthode d'hydrolyse développée dans cette étude a permis d'obtenir un rendement de seulement 60-70 % pour la transformation de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène en  $\alpha$ -terpinéol. La différence correspond à des réactions d'isomérisation. Une hydrolyse complète de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène, contenus dans l'huile de térébenthine, en  $\alpha$ -terpinéol ou en un alcool cyclique est nécessaire. De plus, l'hydrolyse d'hydrocarbures insaturés légers produits par la pyrolyse de la biomasse en alcools cycliques ou aliphatiques aurait un impact très intéressant sur la valorisation de l'huile pyrolytique.

## **Bibliographic**

- 1- R. M. Albert, S.G. Traynor and R.L. Webb, in D.F. Zinkel and J. Russell (Eds.), *Naval Stores*, PULP Chemical Association, New York, 479, (1989)
- 2- C. Amen-Chen, Mémoire de maîtrise, *Preparative separation of valuable compounds from wood tar-derived oils*, Université Laval, (1995)
- 3- C. Amen-Chen, H. Pakdel and C. Roy, *Separation of phenols from Eucalyptus wood tar*, *Biomass et Bioenergy* 13, 25-37, (1997)
- 4- A.I. Bibicheva, Z.P. Golovina, S.I. Maloletneva, L.A. Neofitova, E.I. Kostina and S.A. Timonin, *Preparation of terpineol by the hydratation of pinene*, *Maslo-Zhir. Prom-st.*, 11, 24-25, (1984)
- 5- L.E. Brossard Perez et L.A.B. Cortez, *Potential for the use of pyrolytic tar from bagasse in industry*, *Biomasse and Bioenergy*, vol. 12 (5,) 363-366, (1997)
- 6- M. Charwath (Krems-Chemie G.m.b.H) Eur. Pat. Appl. EP 35,703 (Cl C07C33/14), 16 Sept. 1981, At Appl. 80/1,309, (10 Mar. 1980)
- 7- Q. Chen, X. Cai and S. Cao, Chin. Pat. 1.049.842, CA 115 : P159483z, (1991)
- 8- R.D. Crozier, *Flotation, Theory, Reagents and Ore Testing*, Pergamon Press, New York, (1992)
- 9- L. Fagermä, *Chemical and physical characterisation of biomass-based pyrolysis oil*, VTT Tiedotteita, Technical Reserch Centre of Finland, Espoo, (1995)

- 10- A.M. Gaudin, *Flotation*, Mc Graw-Hill Book Compagny Inc, New-York, (1957)
- 11- M. Halchini, Mémoire de maîtrise, *Caractérisation chimique de l'huile dérivée de la pyrolyse sous vide des écorces de bois*, Université Laval, (1990)
- 12- B.F. Hrutfiord, T.S. Frieberg, D.F. Wilson and J.R. Wilson, *Organic compounds in arrated stabilization basin discharge*, Tappi, 58, 98-100, (1975)
- 13- L.H. Keith, *Identification of organic compounds in unbleached treated kraft paper mill wastewaters*, Environ. Sci. Technol., 10, 555-564, (1976)
- 14- R.P. King, *Principles of Flotation*, South african Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 73-89, 227-250, (1982)
- 15- J. Leja, *Surface Chemistry of froth flotation*, Plenum Press, New-York, (1982)
- 16- J. Li, E.M. Perdue, S.G. Pavlostathis and R. Araujo, *Physicochemical properties of selected monoterpenes*, Environment International, vol. 24 (3), 353-358, (1998)
- 17- W. A. Mosher, *The acid catalysed isomerisation of  $\alpha$ -pinene*, J. Am. Chem. Soc., 69, 2139-2141, (1947)
- 18- M. Nomura, Y. Fujihara, H. Takata, T. Hirokawa and A. Yamada, Nippon Kagaku Kaishi, 1, 63, CA 116 : 129268m, (1992)
- 19- B. Öteyaka, *Modélisation d'une colonne de flottation sans zone d'écume pour la séparation des particules grossières*, Thèse de Doctorat, Université Laval, (1993)
- 20- H. Pakdel, C. Amen-Chen and C. Roy, *Phenolic compounds from vacuum pyrolysis of wood Wastes*, The Canadian Journal of Chemical Engineering 75, 121-126, (1997)

- 21- H. Pakdel, G. Couture and C. Roy, *Vacuum pyrolysis of bark residues and primary sludges*, Tappi 77, 205-211, (1994)
- 22- H. Pakdel and C. Roy, *Chemical Characterization of Wood Oils Obtained in a Vacuum Pyrolysis Process Development Unit. ACS Division of Fuel Chemistry Preprints*, "Production, Analysis and Upgrading of Oils from Biomass", Denver, Colorado, April 5-10, 32 (2), 203-214, (1987)
- 23- H. Pakdel, X. Lu and C. Roy. *Effect of Various Pyrolysis Parameters on the Production of Phenols from Biomass*, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Vol. 1 (edited A. V. Bridgwater and D.G.B. Boocock), Blackie Academic & Professional, London, U.K., 509-522, (1997)
- 24- D.M. Pantea, Mémoire de maîtrise, *Séparation et purification du dl-limonène obtenu par hydrolyse sous vide des pneumatiques hors d'usage*, Université Laval, (1997)
- 25- C. Roy, H. Pakdel and D. Brouillard, *The Role of Extractives during Vacuum Pyrolysis of Wood*, J. Appl. Polymer Sc., 41, 337-348, (1990)
- 26- G. Valkanas and N. Inconomou, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1069, (1963)
- 27- J.C. van der Waal, H. van Bekkum and J.M. Vital, *The hydration and isomerisation of  $\alpha$ -pinene over zeolite beta. A new coupling reaction between  $\alpha$ -pinene and ketones*, Journal of Molecular Catalysis, 105, 185-192, (1996)
- 28- J. Vital, V. Almeida and L.S. Lobo, *Kinetic modelling with phase equilibria of  $\alpha$ -pinene hydration to terpene in isobutanol-water*, The Chem. Eng. Jour., 50, 115-121, (1992)
- 29- C.S. White, *Volatile and water-soluble inhibitors of nitrogen mineralisation and nitrification in a ponderosa pine ecosystem*, Biol. Fert. Soils, 2, 97-104, (1986)

- 30- C. M. Williams and D. Whittaker, *Rearrangements of pinane derivatives. Part II. Products of acid-catalysed rearrangement of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in acetic acid*, J. Chem. Soc. (B), 672-677, (1971)
- 31- B.A. Wills, *Mineral processing technology*, 4<sup>th</sup> Edition, Pergamon Press, Oxford, (1988)

## **Annexe A**

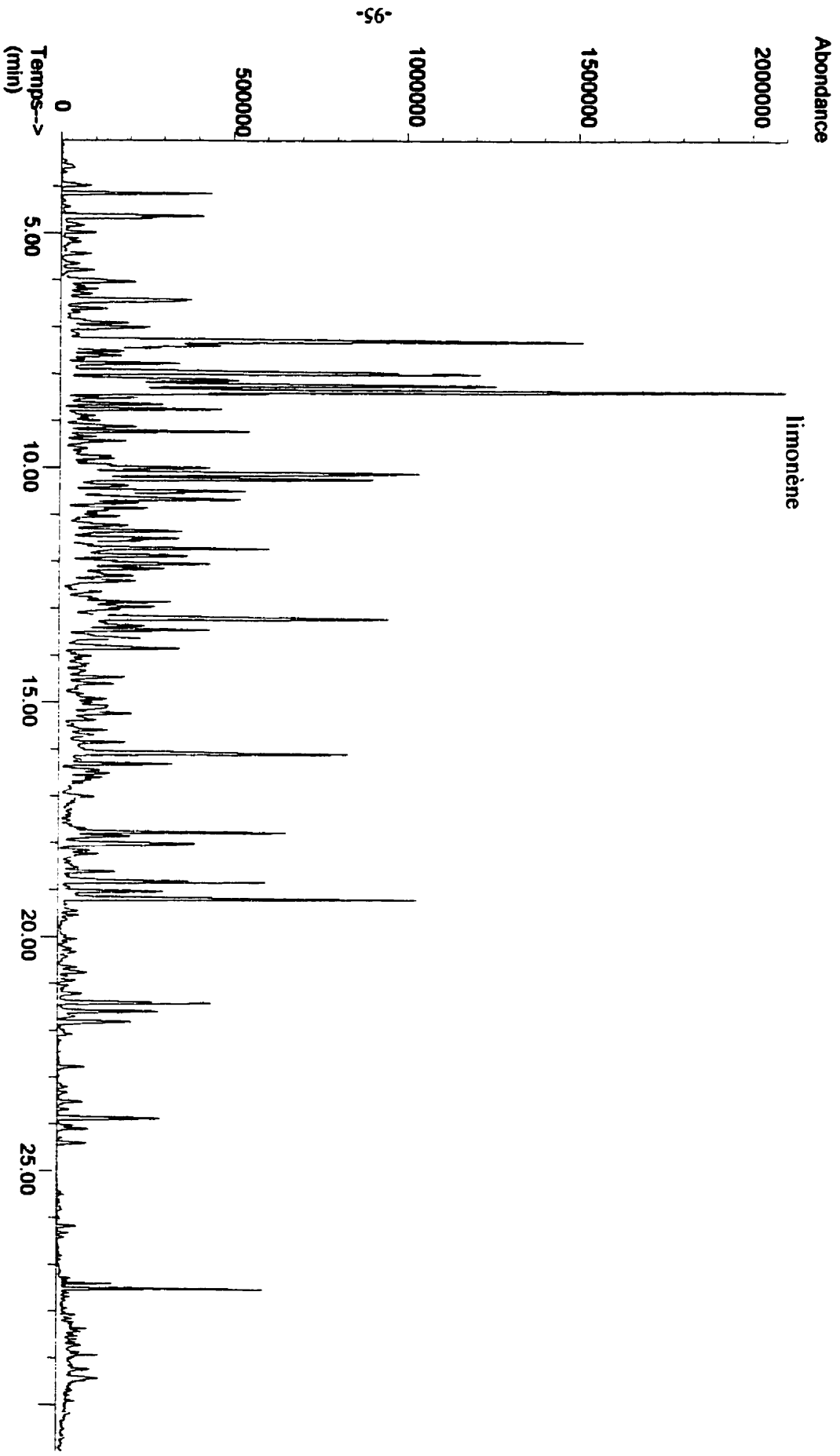


Figure A1 : Spectre GC/MS de la première hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique

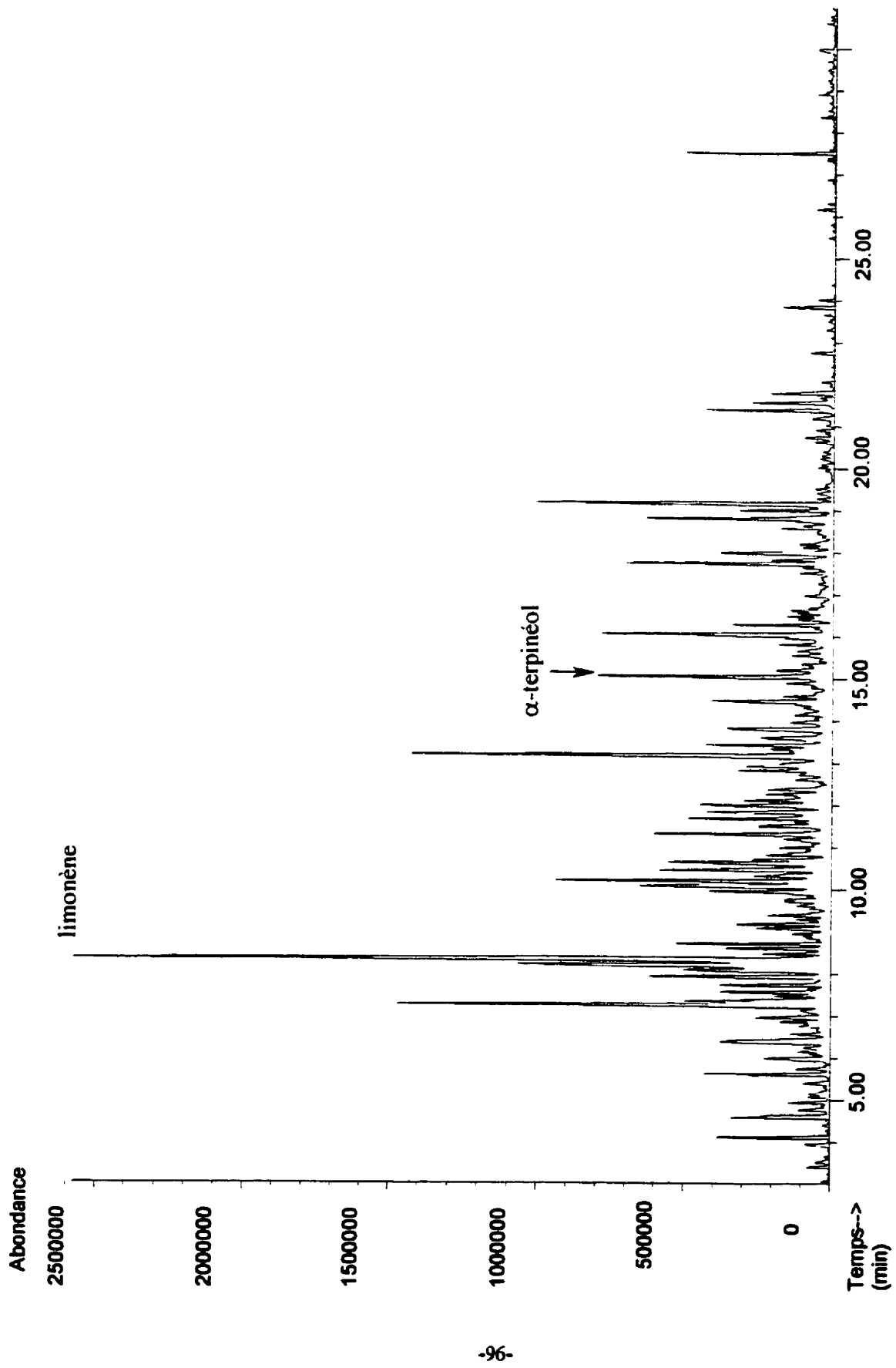


Figure A2 : Spectre GC/MS de la deuxième hydrolyse de l'huile pyrolytique

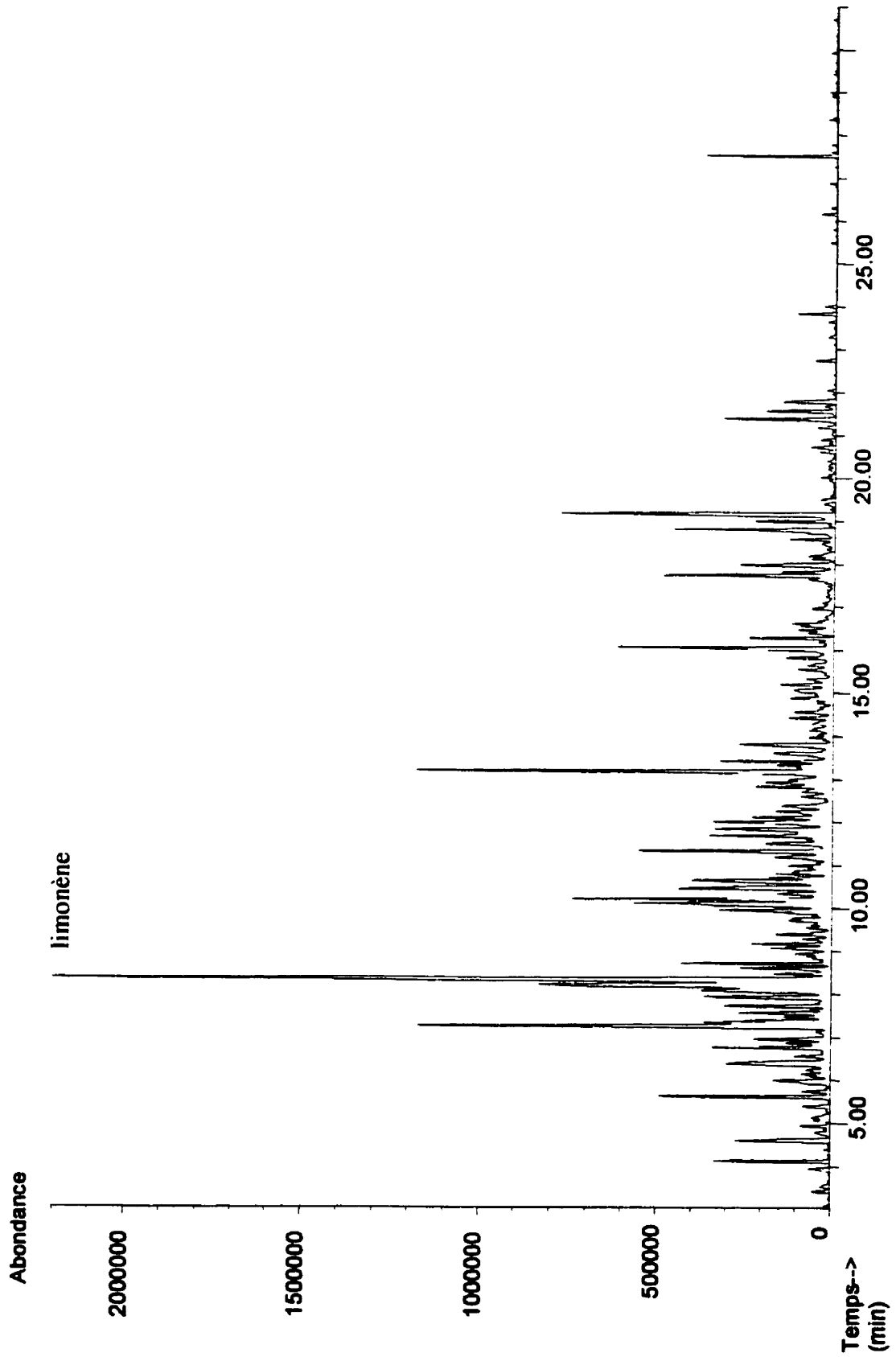
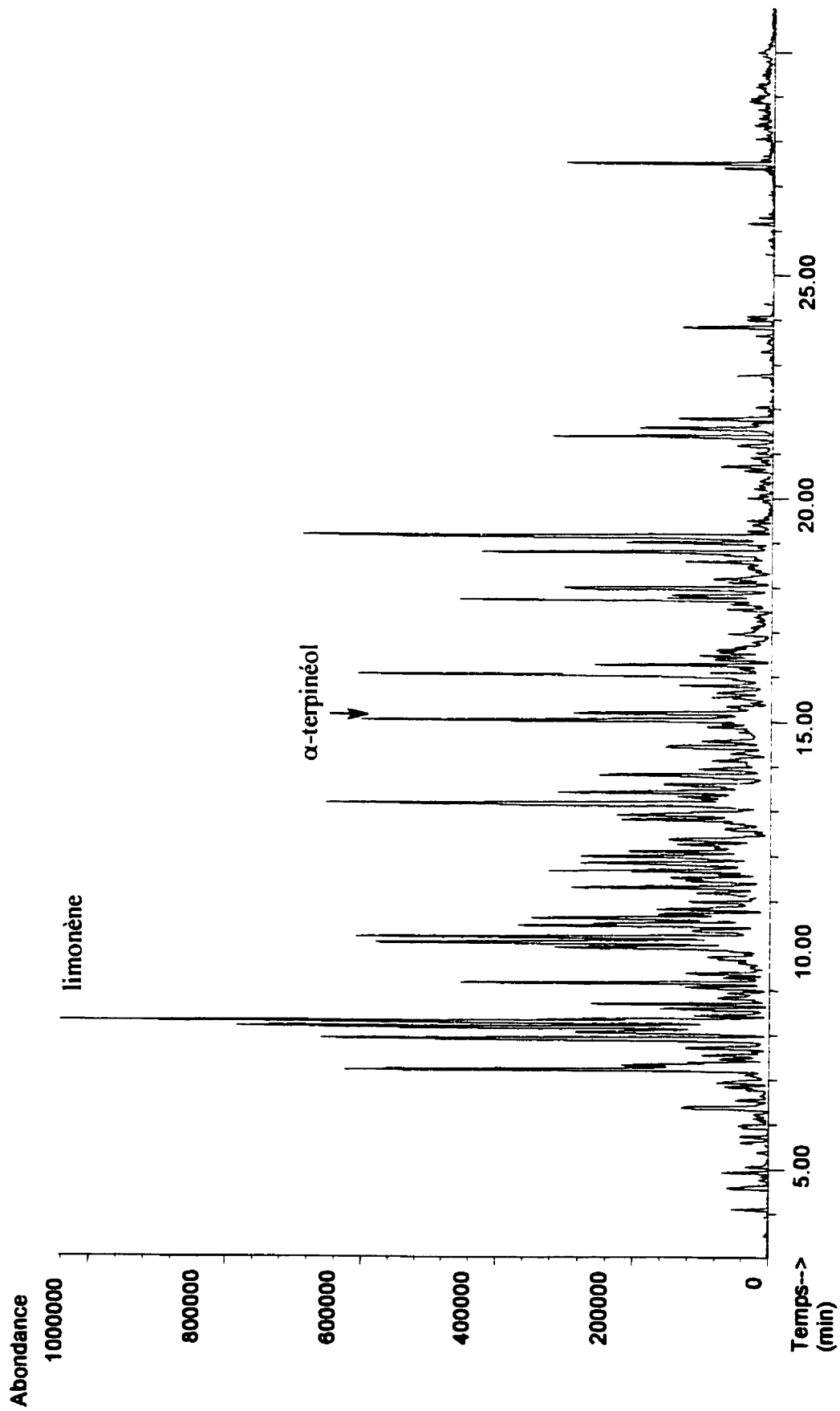


Figure A3 : Spectre GC/MS de la troisième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique



**Figure A4** : Spectre GC/MS de la quatrième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique

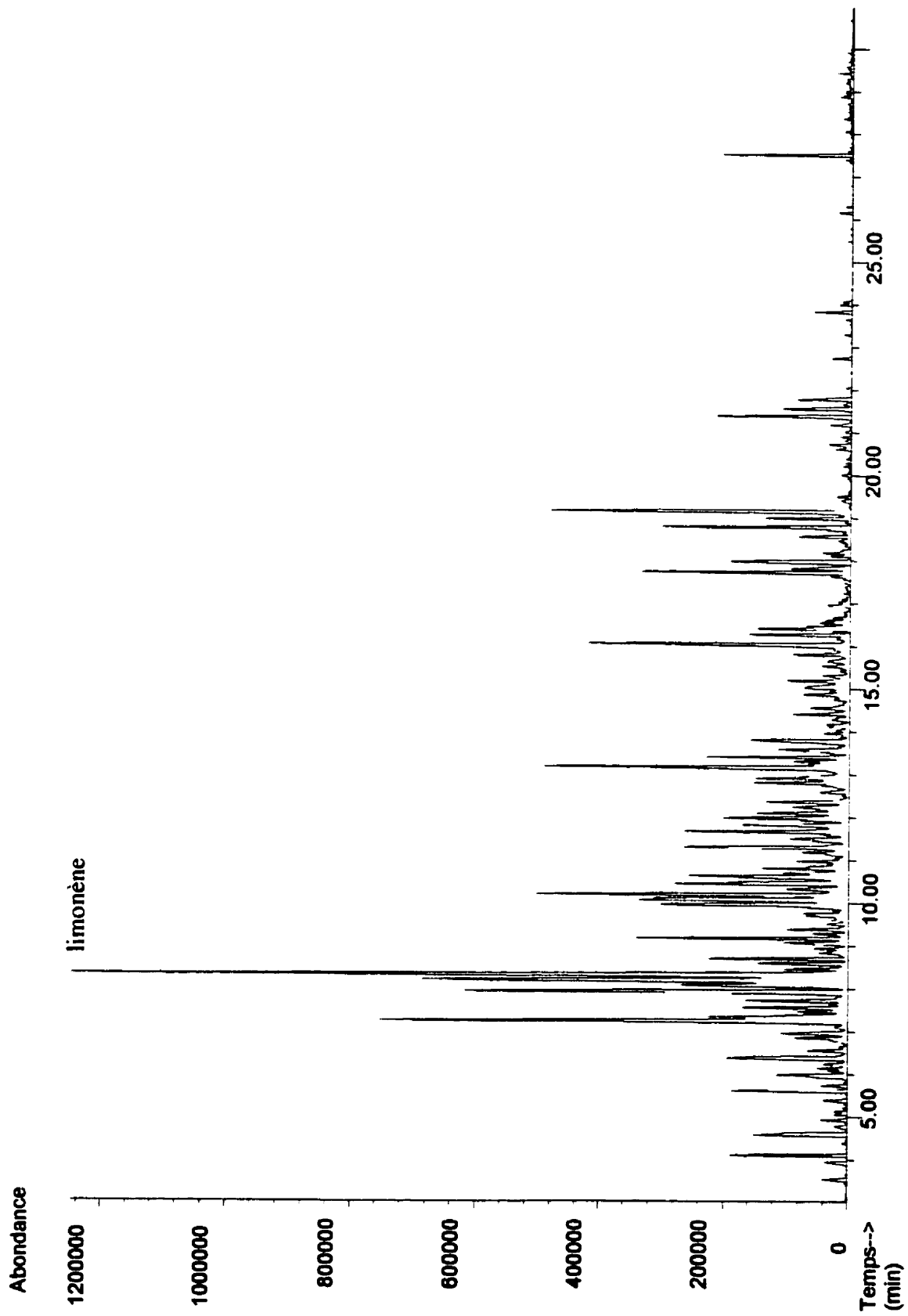
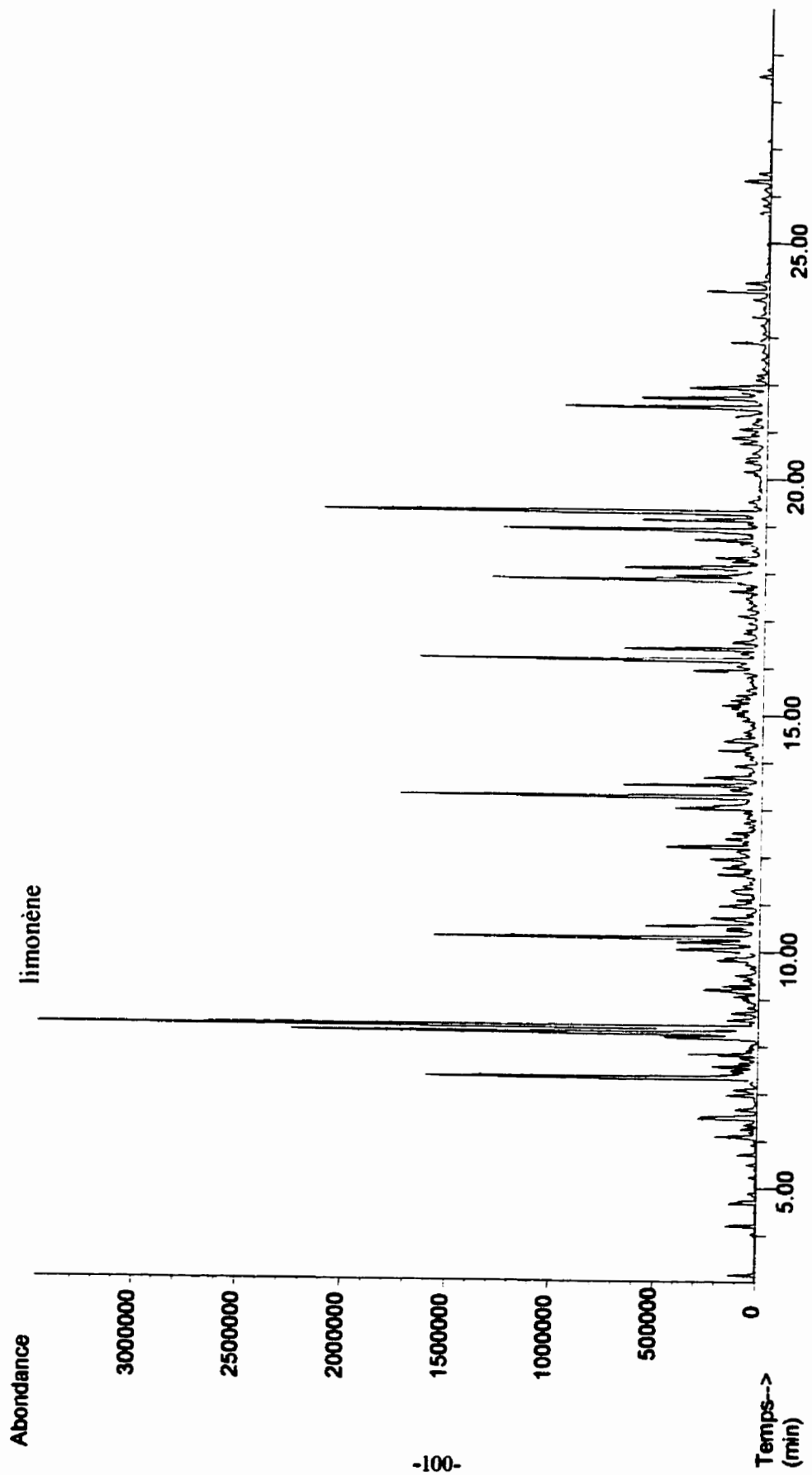


Figure A6 : Spectre GC/MS de la sixième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique



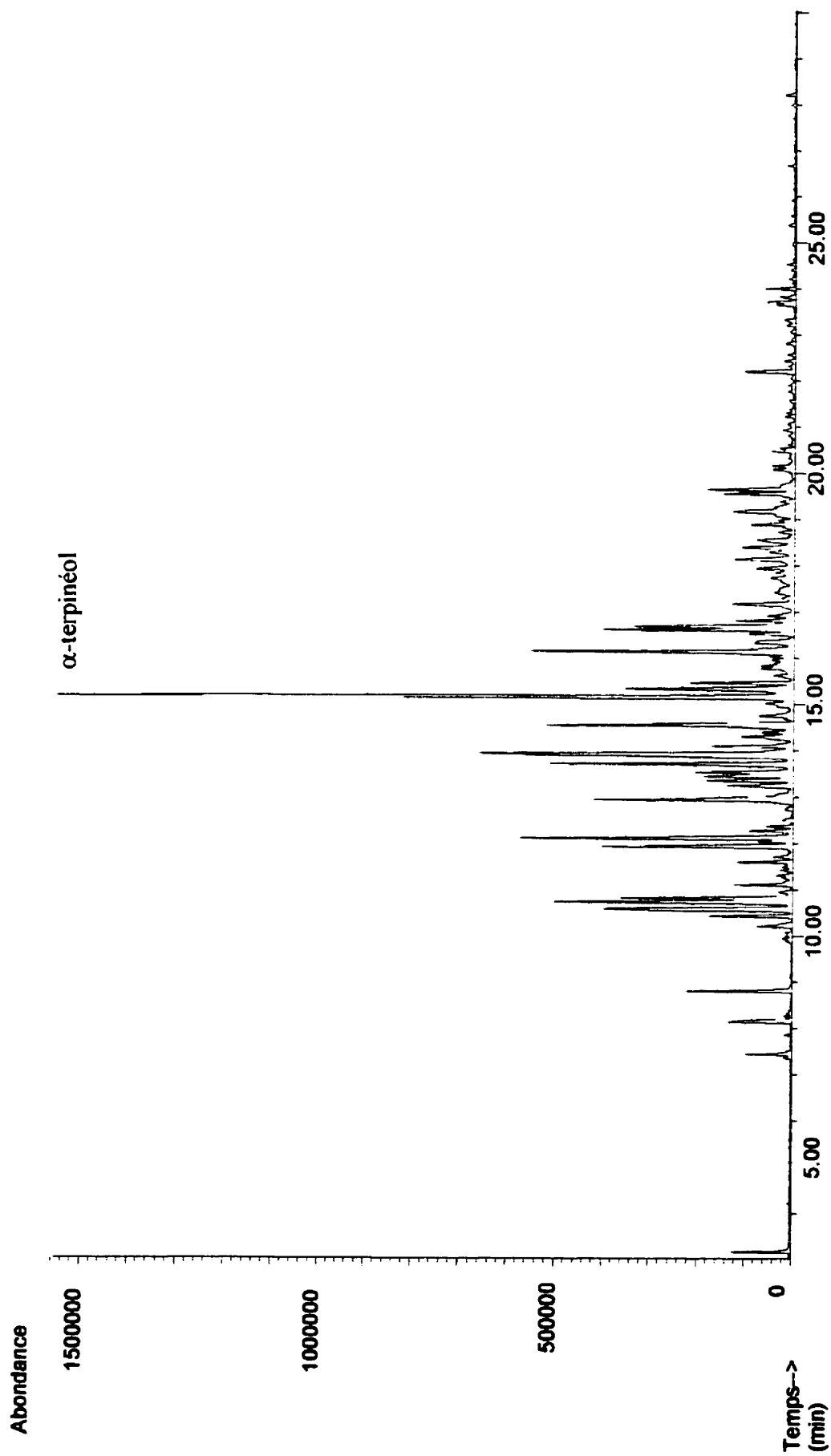
**Figure A7a** : Spectre GC/MS des produits issus de la première fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
1	3.168	2571967	0,353	116	butyl ester acétique acide
2	4.210	3131910	0,430	106	p-xylène
3	4.689	4308491	0,592	106	1,2-diméthyl-benzène
4	6.101	6219809	0,854	136	camphène
5	6.484	12136765	1,667	120	1-éthyl-2-méthyl-benzène
6	6.974	3459599	0,475	120	1,2,4-triméthyl-benzène
7	7.340	48528988	6,665	136	3,7-diméthyl-1,3,7-octatriène
8	7.574	5163914	0,709	142	décane
9	7.834	8152367	1,120	143	3-carène
10	8.191	14537315	1,997	134	1,4-diéthyl-benzène
11	8.288	64624169	8,876	134	1-méthyl-2-(1-méthyléthyl)-benzène
12	8.415	92190537	12,662	136	limonène
13	8.560	3936340	0,541	118	(E)-1-propényl-benzène
14	8.707	3619714	0,497	136	(E)-3,7-diméthyl-1,3,6-octatriène
15	9.194	9068389	1,245	134	butyl-phénol
16	9.277	4067140	0,559	134	1-éthyl-3,5-diméthyl-benzène
17	9.826	5167975	0,710	134	2-éthyl-1,4-diméthyl-benzène
18	9.872	4128666	0,567	134	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
19	10.054	16756501	2,301	134	1-méthyl-3-(1-méthyléthyl)-benzène
20	10.205	12681444	1,742	132	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
21	10.303	41619711	5,716	154	1-heptyl-2-méthyl-cyclopropane

<b>Pics</b>	<b>Temps</b>	<b>Surface</b>	<b>Rap. surf</b>	<b>P.mol</b>	<b>nom du produit</b>
22	10.464	4972556	0,683	184	2-dodécenol
23	10.548	14312512	1,966	156	undecane
24	10.711	9208940	1,265	154	(E)4-undécène
25	10.972	7867208	1,081	184	1,4-diéthyl-2-méthyl-benzène
26	11.299	7267882	0,998	110	cis-(5.1.0)-bicyclo-octane
27	11.636	6697293	0,920	132	2-éthényl-1,4-diméthyl-benzène
28	11.778	4300268	0,591	146	(1,1-diméthyl-2-propényl)-benzène
29	11.962	9109625	1,251	132	(2-méthyl-1-propényl)-benzène
30	12.223	12733341	1,749	148	pentyl-benzène
31	13.040	11443749	1,572	138	cyclodécène
32	13.091	6867782	0,943	131	6-méthyl-tétrahydro-1,3-oxazime-2-thione
33	13.296	47180022	6,480	168	1-dodécène
34	13.531	17063192	2,344	170	dodécane
35	13.687	9922993	1,363	168	cyclodécane
36	14.261	5261682	0,723	168	cyclodécène
37	14.462	8226282	1,130	110	5-méthyl-5-hexèn-3-yn-3-ol
38	15.220	5542444	0,761	162	hexyl-benzène
39	15.942	9531987	1,309	194	1,13-tétradécadiène
40	16.182	43643258	5,994	182	1-tridécène
41	16.403	16594331	2,279	184	tridécane
42	16.546	4367682	0,600	182	5-butyl-4-nonène

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P. mol	nom du produit
43	17.631	3488317	0,479	150	$\alpha, \alpha, 4$ -triméthyl-benzène-méthanol
44	17.874	37249047	5,116	192	4-(2,6,6-triméthyl-(ou 2))-3-butèn-2-one
45	17.949	12718484	1,747	174	1,2,3,4-tétrahydro-1,1,6-triméthyl-naphtalène
46	18.126	22921882	3,148	142	2,4-diméthyl-2,4-heptadiène
47	18.258	3870810	0,532	176	4,6(Z),8(Z)triène-mégastigm
48	18.332	6184842	0,849	204	1,5,5,8a-1,2,4décahydro-méthanoazulène
49	18.708	9029316	1,240	194	1,13-tétradécadiène
50	18.928	39189020	5,382	196	1-tétradécène
51	19.132	15238861	2,093	198	tétradécane
52	19.299	65991291	9,063	204	4,8,8-triméthyl-1,2,4décahydro-méthanoazulène
53	20.762	4068239	0,559	154	9-méthyl-1-décène
54	20.874	6292663	0,864	206	1,1,2-triméthyl-3,5-bis-(1-méthyléthyl)-cyclohexane
55	21.326	5911254	0,812	240	(Z)11-hexadécèn-1-ol
56	21.523	27052563	3,715	210	1-pentadécène
57	21.708	19978327	2,744	212	pentadécane
58	21.932	13045017	1,792	204	1a,2,3,4,4a,5,6-1H-cyclopro(e)azulène
59	22.892	5136758	0,705	98	cis-1,3-diméthyl-cyclopentane
60	23.979	7248912	0,996	252	1-ocadécène
61	26.317	3288836	0,452	238	1-heptadécène

**Tableau A7a** : Analyse GC/MS des produits issus de la première fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique



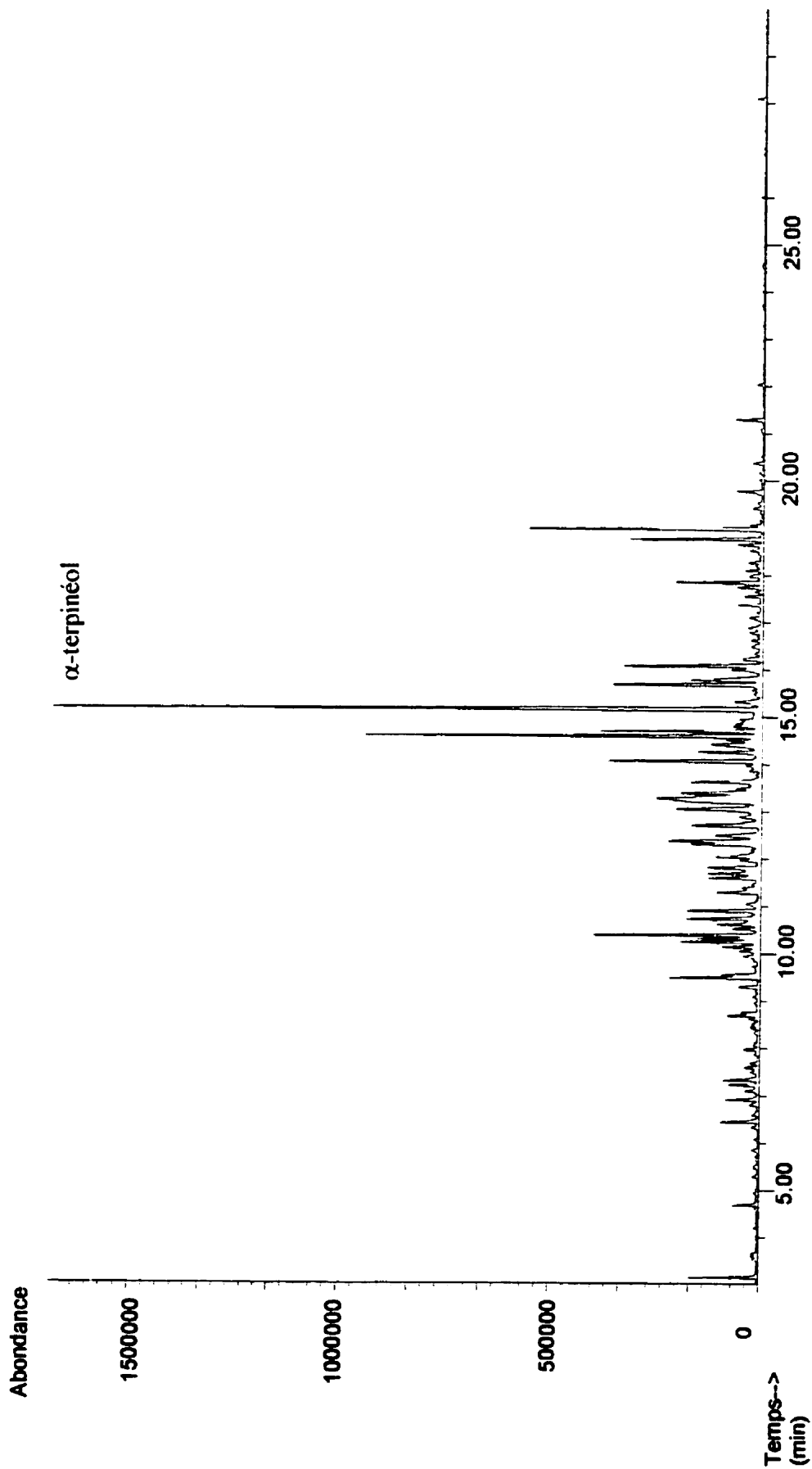
**Figure A7b** : Spectre GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
1	3.170	2423964	0,333	116	butyl ester acétique acide
2	7.444	2559652	0,352	118	benzofurane
3	8.147	5082853	0,698	122	1-méthoxy-2-méthyl-benzène
4	8.811	5483992	0,753	116	indène
5	10.211	2523411	0,347	132	(2-méthyl-1-propényl)-benzène
6	10.438	4169089	0,573	132	7-méthyl-benzofurane
7	10.593	15766291	2,165	132	2-méthyl-Benzofurane
8	10.742	15941203	2,189	132	2-méthyl-benzofurane
9	10.820	10296978	1,414	132	2,5-diméthyl-anisole
10	11.112	3466498	0,476	136	3,5-diméthyl-anisole
11	11.606	2835638	0,389	152	trans-chrysanhénol
12	11.940	13723835	1,885	130	(1-méthyl-2-cyclopropen-1-yl)-benzène
13	12.045	1552034	0,213	134	(1-éthyl-2,3-diméthyl)-benzène
14	12.114	17925805	2,462	130	1-méthyl-2-cyclopropen-1-yl-benzène
15	12.276	2105313	0,289	154	bornéol
16	12.945	16472308	2,262	128	naphthalène
17	13.257	4898261	0,673	128	2,5-dihydro-2,5-diméthoxy-furane
18	13.361	5259745	0,722	130	2,3,5,6-tétraméthyl-phénol
19	13.450	6928042	0,952	150	(3-méthyl-2-butenyl)-benzène
20	13.541	7113768	0,977	146	5,7-diméthyl-1H-benzimidazole

<b>Pics</b>	<b>Temps</b>	<b>Surface</b>	<b>Rap. surf</b>	<b>P.mol</b>	<b>nom du produit</b>
21	13.725	16536215	2,271	146	5,6-diméthyl-1H-benzimidazole
22	13.935	32785156	4,503	142	2-méthyl-3-phényl-2-propenal
23	14.105	5219835	0,717	146	4-phényl-3-bentèn-2-one
24	14.315	4757749	0,653	146	1-méthoxy-4-(1-propényl)-benzène
25	14.556	20523791	2,819	148	1-isopropyl-2-méthoxy-4-méthyl-benzène
26	14.761	2960085	0,407	164	1a,2,7,7a-7,1H-cyclopropa(b)naphthalène
27	15.170	45977712	6,315	144	$\alpha$ -terpinéol
28	15.343	14848077	2,039	210	1,2-dihydro-2-méthyl-naphtalène
29	15.474	5611700	0,771	144	1,1-diméthyl-1H-indène
30	15.787	2865220	0,394	144	1-tridécène
31	16.152	17792953	2,444	182	1-méthyl-naphtalène
32	16.339	2308386	0,317	142	1,2,3,4-tétrahydro-5,6-diméthyl-naphtalène
33	16.531	2577977	0,354	158	4-(2-méthyléthyl)-bicyclo(3.2.1)octa-2,6-diène
34	16.619	10484795	1,440	143	1-méthyl-naphtalène
35	16.687	11408591	1,567	160	1,2,3,4-tétrahydro-5,6-diméthyl-naphtalène
36	16.823	2856703	0,392	160	2-(1-méthyléthyl)-1H-benzimidazole
37	17.182	5353307	0,735	160	2,3-dihydro-1,1,5-triméthyl-1H-indène
38	17.949	2714449	0,373	174	1,2,3,4-tétrahydro-1,1,6-triméthyl-naphtalène
39	18.137	5772398	0,793	162	1-(2-méthoxy-1-propényl)-4-méthyl-benzène
40	18.403	4342923	0,596	158	1,4bis-(1-méthyléthényl)-benzène
41	18.567	3579899	0,492	158	1,3,5-triméthyl-2-(1,2-propadiényl)-benzène

<b>Pics</b>	<b>Temps</b>	<b>Surface</b>	<b>Rap. surf</b>	<b>P.mol</b>	<b>nom du produit</b>
42	18.900	2907591	0,399	156	2-chloro-3-(1-méthyléthyl)-pyrazine
43	19.178	7797412	1,071	156	2,7-diméthyl-naphtalène
44	19.567	3795143	0,521	156	1,6-diméthyl-naphtalène
45	19.654	4100052	0,563	157	1,5-diméthyl-naphtalène
46	22.208	2878804	0,395	188	2,3-dihydro-1,1,2,3,3-pentame-1H-indène
47	24.003	1574777	0,216	136	2-méthyl-5-(1-méthyléthyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ène

**Tableau A7b** : Analyse GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

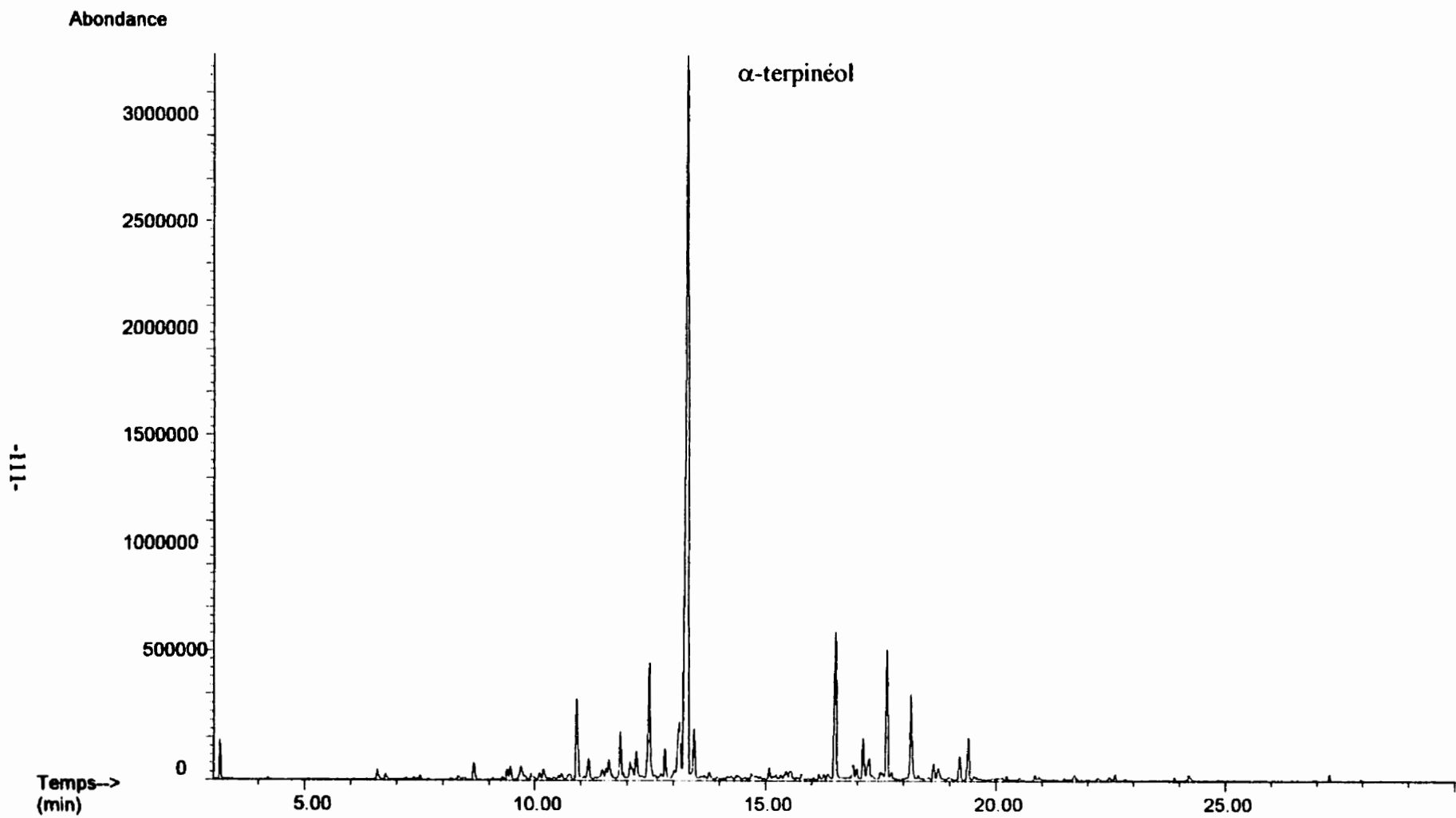


**Figure A7c** : Spectre GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
1	3.154	2948786	0,405	116	butyl ester acétique acide
2	6.446	2660244	0,365	106	benzaldéhyde
3	6.912	1812294	0,249	126	méthyl-2-furoate
4	7.333	2427819	0,333	128	2-octanone
5	8.698	1453563	0,200	124	méthylène-cyclooctane
6	9.496	6305151	0,866	120	acetophénone
7	9.554	2737375	0,376	120	2-méthyl-benzaldéhyde
8	10.145	2988222	0,410	152	1,3,3-triméthyl-bicyclo(2.2.1)-heptan-2-one
9	10.255	5734979	0,788	82	(E)(Z)-2,4-hexadiène
10	10.321	4005607	0,550	142	2-nonanone
11	10.396	11907914	1,635	147	1,1-diéthoxy-hexane
12	10.626	4344123	0,597	124	3-méthoxy-phénol
13	10.742	6109593	0,839	122	3,6-diméthyl-phénol
14	10.911	5883939	0,808	154	1,3,3-triméthyl-bicyclo(2.2.1)-heptan-2-ol
15	11.303	2261688	0,311	152	α-campholène aldéhyde
16	11.604	3903258	0,536	152	pulégone
17	11.698	3990487	0,548	149	7-méthyl-7H-purin-6-amine
18	11.820	4925200	0,676	152	camphor
19	12.051	4779722	0,656	122	2,5-diméthyl-phénol
20	12.318	5963324	0,819	152	2,6,6-triméthyl-bicyclo(3.1.1)-heptan-3-ol
21	12.380	7813267	1,073	150	6,6-diméthyl-bicyclo(3.3.1)-heptan-3-ol

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
22	12.499	5586544	0,767	124	1,2,4,4-tétraméthyl-cyclopentane
23	12.714	7563884	1,039	134	1-(2-méthylphényl)-ethanone
24	13.054	10446250	1,435	134	1-méthylphényl-ethanone
25	13.284	22427115	3,080	188	1,1-diéthoxy-heptane
26	13.394	7915764	1,087	150	bicyclo(3.1.1)-hept-2-ène-2-carboxaldéhyde
27	13.629	6768485	0,930	136	2,4,6-triméthyl-phénol
28	14.072	11079479	1,522	132	2,3-diméthoxy-2-méthyl-butane
29	14.263	4623368	0,635	178	$\alpha$ -méthyl-3-(1-méthyléthyl)-benzène-éthanol
30	14.426	6343089	0,871	136	2,3,5-triméthyl-phénol
31	14.598	28248210	3,880	163	pyrido(2,3-d)pyridazine-5(6H)-thione
32	14.699	11560442	1,588	152	1,4-diméthoxy-2-méthyl-benzène
33	15.174	53525165	7,351	154	$\alpha$ -terpinéol
34	15.684	11887433	1,633	124	2,2-diméthyl-3-heptyne
35	15.781	7823473	1,074	152	2-hydroxy-5-méthoxy-benzaldéhyde
36	16.081	11298131	1,552	220	1,1,3,3-tétraéthoxy-propane
37	17.846	6350856	0,872	152	2,2,3-triméthyl-3-cyclopentène-1-acétaldéhyde
38	18.758	9172924	1,260	216	1,1-éthoxy-nonane
39	18.977	16671274	2,290	152	$\alpha$ -campholène aldéhyde

**Tableau A7c : Analyse GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique**

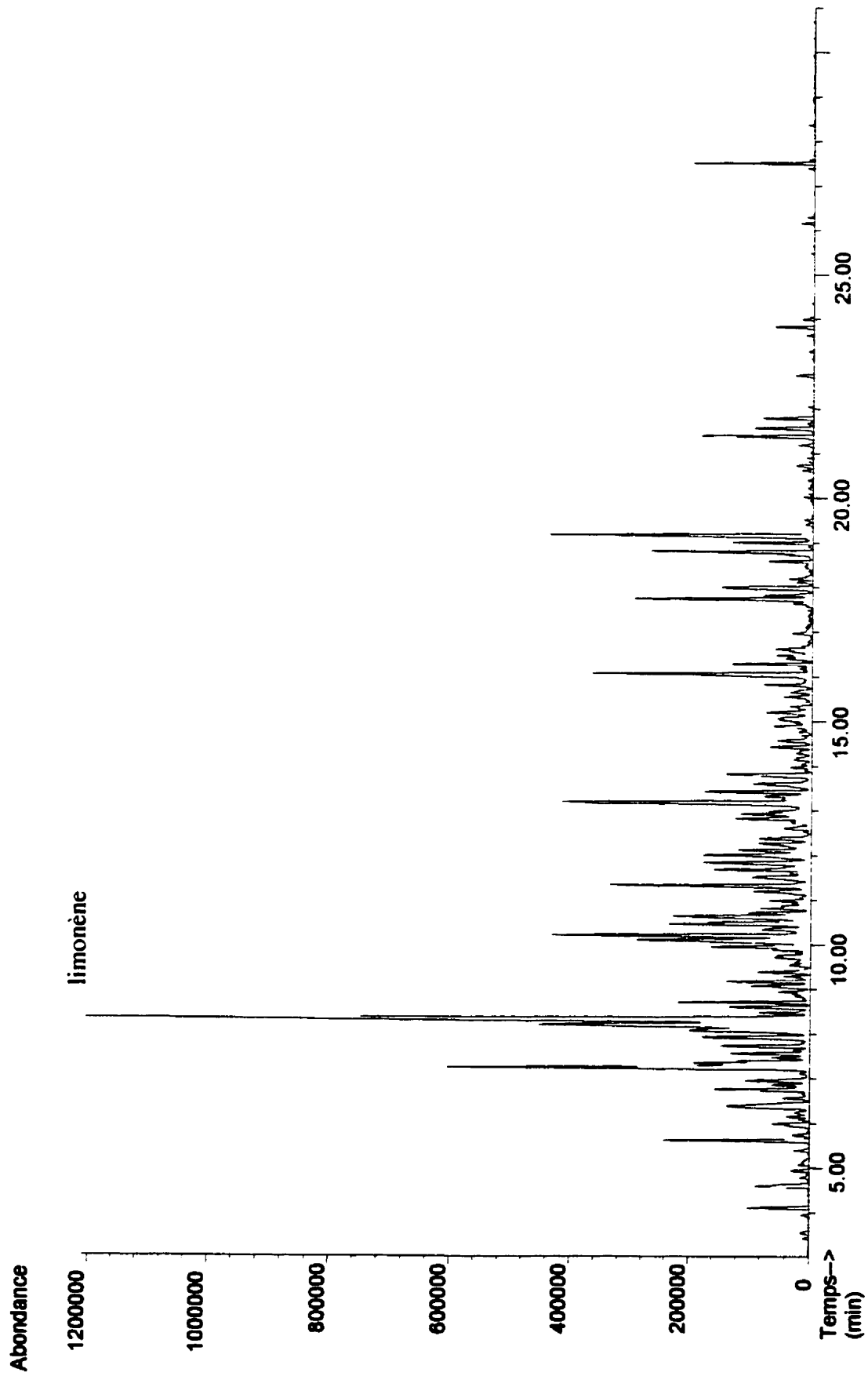


**Figure A7d** : Spectre GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

<b>Pics</b>	<b>Temps</b>	<b>Surface</b>	<b>Rap. surf</b>	<b>P.mol</b>	<b>nom du produit</b>
1	3.166	2939573	0,404		butyl ester Acétic acide
2	8.680	2005398	0,275	110	2,3-diméthyl-cyclopent-2-èn-1-one
3	9.407	1338495	0,184	109	2(1H)-1-méthyl-pyridinone
4	9.475	1655381	0,227	138	bicyclo[7.1.0]décane
5	9.703	3561855	0,489	130	1-octanol
6	10.910	10900743	1,497	154	1,3,3-triméthyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol
7	11.169	3446442	0,473	154	2-methyl-6-méthylène-7-octen-2-ol
8	11.553	1365664	0,188	96	1-méthyl-cyclohexène
9	11.617	3397408	0,467	138	(1.α,2.α,3.β)1,3-diméthyl-2-(1-méthyléthényl)-cyclopentane
10	11.862	5040314	0,692	154	1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-cyclohexanol
11	12.076	3637729	0,500	122	2,4-diméthyl-phénol
12	12.207	3854117	0,529	154	isobornéol
13	12.483	17251583	2,369	154	bornéol
14	12.830	3846534	0,528	154	4-méthyl-1-(1-méthyléthyl)-3-cyclohexèn-1-ol
15	13.133	11564304	1,588	150	α,α,4-triméthyl-benzène-méthanol
16	13.309	135591654	18,623	154	α-terpinéol
17	13.457	6734158	0,925	154	γ-terpinéol
18	15.090	1288213	0,177	152	3,7,7-triméthyl-bicyclo[4.1.0]heptan-2-one
19	16.522	19652707	2,699	172	2-(2-hydroxy-2-propyl)-5-méthyl-cyclohexanol
20	16.909	1875621	0,258	190	terpin hydrate
21	17.126	5199811	0,714	146	2-(1,1-diméthyléthyl)-1,3,5-trioxane

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
22	17.253	3904342	0,536	152	$\alpha$ -campholène aldéhyde
23	17.640	15056843	2,068	158	1-éthoxy-2-heptanone
24	18.166	12091053	1,661	116	2-méthyl-2-pentanol
25	18.658	2078171	0,285	116	2-éthyl-4-méthyl-1,3-dioxolane
26	18.756	1959595	0,269	152	1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane
27	19.224	3020014	0,415	116	2-éthyl-4-méthyl-1,3-dioxolane
28	19.407	5110895	0,702	142	2-méthyl-3-octanone

**Tableau A7d** : Analyse GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la septième réaction d'hydrolyse de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique



**Figure A8** : Spectre GC/MS de la huitième hydrolyse de la phase légère de l'huile pyrolytique

## **Annexe B**

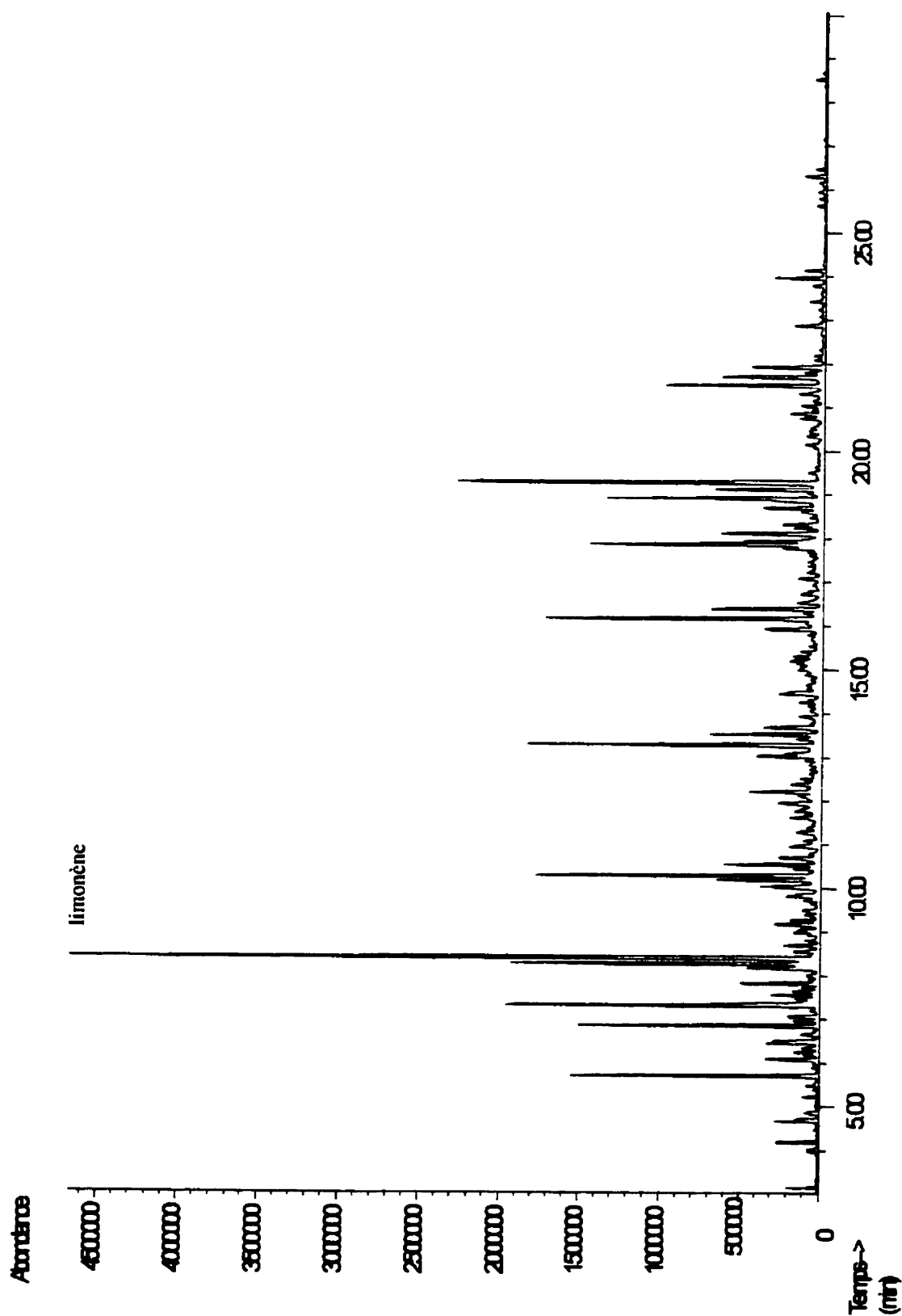


Figure B1a : Spectre GC/MS des produits issus de la première fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

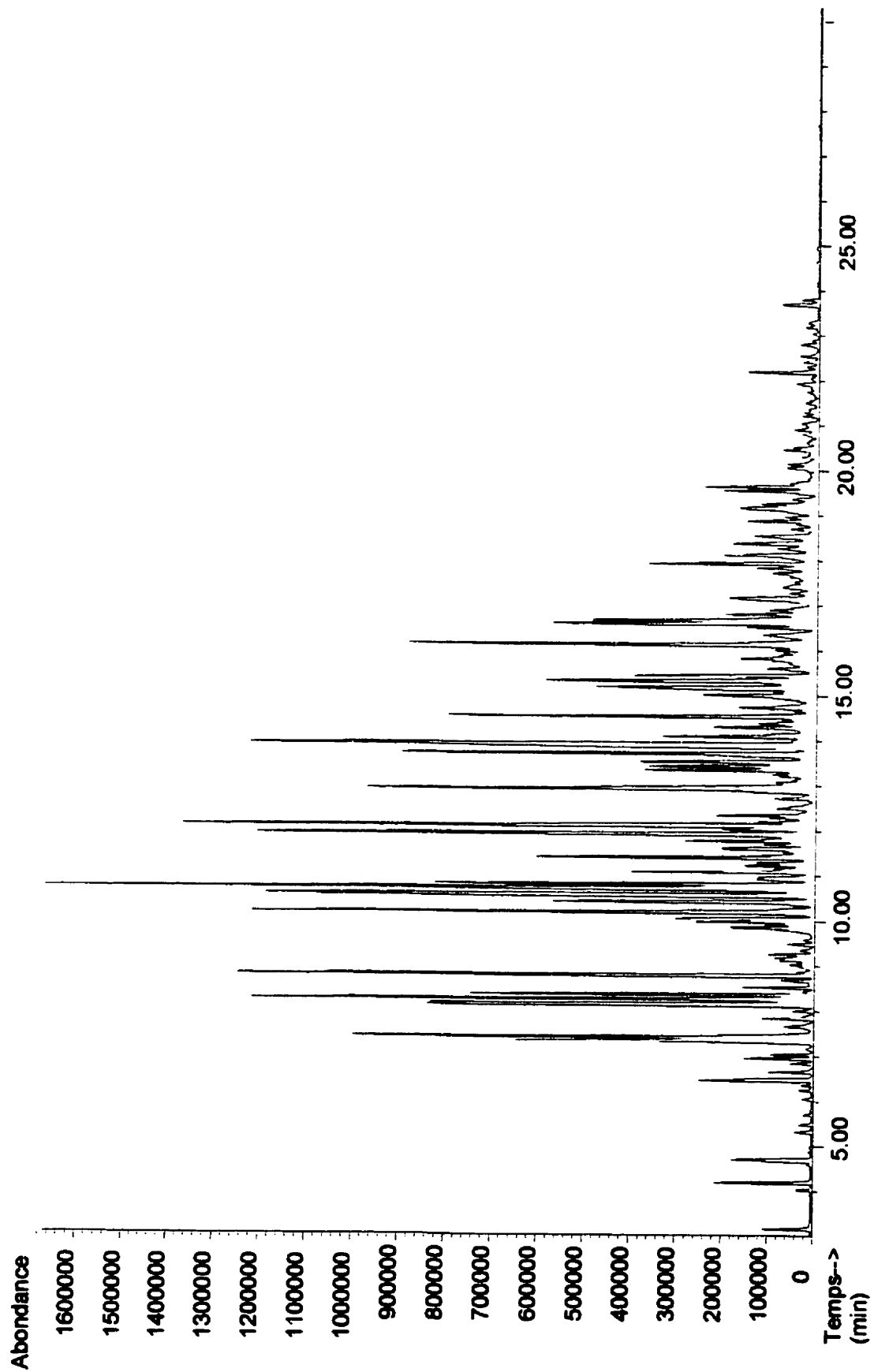
<b>Pics</b>	<b>Temps</b>	<b>Surface</b>	<b>Rap. surf</b>	<b>P.mol</b>	<b>nom du produit</b>
1	3.152	3000782	0,412	116	butyl ester acétique
2	4.193	5298818	0,728	106	p-xyfène
3	4.673	4771034	0,655	126	1-méthyl-2-pentyl-cyclopentane
4	4.71	2420537	0,332	104	1,3-diméthyl-benzène
5	5.712	31597952	4,340	136	α-pinène
6	6.086	8406827	1,155	136	camphène
7	6.246	3170164	0,435	120	propyl-benzène
8	6.466	13213974	1,815	120	1-éthyl-3-méthyl-benzène
9	6.857	32469766	4,459	136	6,6-diméthyl-2-méthyl-bicyclo(3.1.1)heptane
10	6.960	3666286	0,504	120	1,2,4-triméthyl-benzène
11	7.070	6573324	0,903	96	bicyclo(4.1.0)heptane
12	7.329	53474002	7,344	140	1-décène
13	7.562	6473683	0,889	140	décane
14	7.638	4650647	0,639	136	camphène
15	7.822	11544215	1,586	1136	3-carène
16	8.179	15276155	2,098	134	1,4-diéthyl-benzène
17	8.275	55124299	7,571	134	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
18	8.416	143062679	19,649	136	limonène
19	8.554	4532994	0,623	118	indane
20	8.697	5077139	0,697	136	(E)-3-7-diméthyl-1,3,6-octatriène
21	8.995	3569705	0,490	82	1,1-diméthyl-2-méthylène-cyclopropane

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
22	9.184	9205103	1,264	134	butyl-benzène
23	9.268	4279720	0,588	134	1-éthyl-2,4-diméthyl-benzène
24	9.816	5367356	0,737	134	1-éthyl-2,3-diméthyl-benzène
25	10.042	16563109	2,275	134	éthényl-cyclooctane
26	10.196	17286084	2,374	132	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
27	10.292	44333378	6,089	154	1-heptyl-2-méthyl-cyclopropane
28	10.453	5003027	0,687	156	9-decèn-1-ol
29	10.537	14394980	1,977	156	undecane
30	10.700	9571060	1,315	154	(Z)5-undecène
31	10.958	7627824	1,048	148	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl)-benzène
32	11.291	6726794	0,924	82	cyclohexane
33	11.626	4982416	0,684	132	2,3-dihydro-5-méthyl-1H-indène
34	11.953	10962471	1,506	132	(E)-1-phényl-1-butène
35	12.212	12779573	1,755	148	pentyl-benzène
36	12.380	6092169	0,837	168	9-méthyl-1-undecène
37	13.027	11100184	1,525	138	cyclodécène
38	13.085	6941122	0,953	146	2,3-dihydro-1,6-diméthyl-1H-indène
39	13.284	48934763	6,721	168	1-dodécène
40	13.420	5388268	0,740	168	8-méthyl-octahydro-coumarin
41	13.520	17820132	2,447	170	dodécane
42	13.678	12296985	1,689	168	1-méthyl-2-(4-méthylpentyl)-cyclopentane

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
43	14.449	7205929	0,990	95	2-hydroxy-pyridine
44	14.491	4618975	0,634	150	2-(2-méthyl-1-propyl)-bicyclo(2.2.1)heptane
45	15.209	5673968	0,779	162	hexyl-benzène
46	15.930	10754230	1,477	166	1,11-dodecadiène
47	16.169	50440154	6,928	182	1-tridécène
48	16.391	17140151	2,354	184	tridécane
49	16.534	5590942	0,768	182	6-tridécène
50	17.092	4109640	0,564	176	4,6(Z),8(E)-triène-megastigma
51	17.773	6491398	0,892	204	2,6,6,9tricyclo(5.4.0.02,8)undec-9-ène
52	17.862	40717786	5,592	192	4-(2,6,6-triméthyl-1(ou2)3-butèn-1-one
53	17.934	13806343	1,896	174	1,2,3,4-tétrahydro-1,1,6-triméthyl-naphtalène
54	18.114	21477439	2,950	124	2,4-diméthyl-2,4-heptadiène
55	18.246	3773461	0,518	204	décahydro-1,1,7-1H-cyclopr(e)azulène
56	18.319	6897525	0,947	204	décahydro-1,1,5,8a-1,2,4-méthanoazulène
57	18.695	9193228	1,263	194	1,13-tétradécadiène
58	18.914	40199949	5,521	196	1-tétradécène
59	19.118	16364538	2,248	198	tétradécane
60	19.286	67709678	9,299	204	décahydro-4,4,8-triméthyl-1,4-méthanoazulène
61	20.747	3846850	0,528	126	1-octyn-3-ol
62	20.863	7006444	0,962	206	1,1,2-triméthyl-3,5-bis-(1-méthyl)-cyclohexane
63	21.312	5952125	0,817	180	1,12-tétradécadiène

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
64	21.509	28088846	3,858	201	1-pentadécène
65	21.694	20079990	2,758	212	pentadécane
66	21.916	14662927	2,014	204	[1aR-(1 $\alpha$ . $\alpha$ ,7 $\alpha$ . $\alpha$ ,7 $\alpha$ . $\beta$ ,7 $\beta$ . $\alpha$ )]-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1,1,4,7-tétraméthyl-1H-cycloprop[e]azulène
67	22.879	5067546	0,696	98	1,3-diméthyl-cyclopentane
68	23.964	7963731	1,094	252	1-octadécène
69	24.141	3336415	0,458	226	hexadécane
70	26.302	3437235	0,472	252	(E)5-octadécène

**Tableau B1a** : Analyse GC/MS des produits issus de la première fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique



**Figure B1b** : Spectre GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

<b>Pics</b>	<b>Temps</b>	<b>Surface</b>	<b>Rap. surf</b>	<b>P.mol</b>	<b>nom du produit</b>
1	3,161	2510188	0,345	116	butyl ester acétic acide
2	4,198	4973476	0,683	106	1,2-diméthyl-benzène
3	4,715	6198385	0,851	106	1,3-diméthyl-benzène
4	6,464	9253649	1,271	120	1-éthyl-3-méthyl-benzène
5	6,652	2618376	0,360	120	1,2,3-triméthyl-benzène
6	6,958	3495534	0,480	120	1-éthyl-2-méthyl-benzène
7	7,039	2247580	0,309	118	$\alpha$ -méthyl-styrène
8	7,341	21211383	2,913	120	1,2,4-triméthyl-benzène
9	7,425	30634141	4,207	118	benzofurane
10	7,845	2845623	0,391	122	1-méthoxy-2-méthyl-benzène
11	8,139	21102025	2,898	122	1-méthoxy-4-méthyl-benzène
12	8,168	18382061	2,525	120	1,2,4-triméthyl-benzène
13	8,258	33840420	4,648	134	1-méthyl-2-(1-méthyléthyl)-benzène
14	8,368	17002978	2,335	136	limonène
15	8,535	3196665	0,439	118	indane
16	8,795	30107806	4,135	116	indène
17	9,264	2518663	0,346	134	1-méthyl-2-4-diméthyl-benzène
18	9,86	7253184	0,996	134	1-méthyl-3-(1-méthyléthyl)-benzène
19	9,925	2590521	0,356	130	(1-méthyl-2-cyclopropen-1-yl)-benzène
20	9,987	6878751	0,945	132	1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-benzène
21	10,051	8590503	1,180	132	1-méthyl-2-(2-propényl)-benzène

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
22	10,195	34946619	4,800	132	1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-benzène
23	10,422	16254208	2,232	132	3-phényl-2-propenal
24	10,584	46992085	6,454	132	7-méthyl-benzofurane
25	10,735	54108637	7,431	132	2-méthyl-benzofurane
26	10,811	22863021	3,140	136	2,5-diméthyl-anisole
27	10,929	3282511	0,451	136	1-éthyl-3,5-diméthyl-benzène
28	10,965	3566701	0,490	134	2-éthyl-6-méthyl-phénol
29	11,092	11315103	1,554	134	1-méthyl-4-(1-méthyléthényl)-benzène
30	11,235	4201119	0,577	132	(E)-1-phényl-1-butène
31	11,299	3630798	0,499	108	triméthyl-1,3-cyclopentadiène
32	11,406	16184519	2,223	136	(E),(Z)-2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène
33	11,466	2644132	0,363	132	(2-méthyl-1-propényl)-benzène
34	11,615	8857570	1,217	132	2-éthényl-1,4-diméthyl-benzène
35	11,7	3038810	0,417	134	2-éthényl-3-méthoxy-benzène
36	11,774	10062167	1,382	146	(1,1-diméthyl-2-propényl)-benzène
37	11,929	44716149	6,141	130	1-méthyl-1H-indène
38	12,035	4567680	0,627	134	1-éthyl-2,4-diméthyl-benzène
39	12,106	46012334	6,319	130	1-méthyl-1H-indène
40	12,346	6760632	0,929	130	1,2-dihydro-naphthalène
41	12,726	3178031	0,436	146	2-éthényl-1,3,5-triméthyl-benzène
42	12,929	39750377	5,459	128	naphthalène

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
43	13,345	11336330	1,557	150	2,3,5,6-tétraméthyl-phénol
44	13,432	11237096	1,543	146	(1,1-diméthyl-2-propényl)-benzène
45	13,525	13967719	1,918	146	5,6-diméthyl-1H-benzimidazole
46	13,71	29883140	4,104	146	1,2-dihydro-2-méthyl-cinnoline
47	13,925	58889785	8,088	146	4,7-diméthyl-benzofurane
48	14,086	8881835	1,220	146	2-éthényl-1,3,5-triméthyl-benzène
49	14,296	8231467	1,131	148	1,3-diéthyl-5-méthyl-benzène
50	14,384	4526081	0,622	144	1-naphatalenol
51	14,537	22788738	3,130	154	1-isopropyl-2-méthoxy-4-méthyl-benzène
52	14,741	6997821	0,961	144	1,2-dihydro-3-méthyl-naphatalène
53	15,012	11720086	1,610	144	1a,2,7,7a-tétrahydro-1H-cyclopropa[b]naphthalène
54	15,181	20454098	2,809	144	1,1-diméthyl-1H-indène
55	15,321	22904557	3,146	144	1,2-dihydro-3-méthyl-naphatalène
56	15,451	11054695	1,518	144	1,2-dihydro-6-méthyl-naphatalène
57	15,604	4440977	0,610	144	1a,2,7,7a-tétrahydro-1H-cyclopropa[b]naphthalène
58	15,828	7749892	1,064	158	1,4-bis-(1-méthyléthényl)-benzène
59	16,133	31748547	4,360	142	1-méthyl-naphatalène
60	16,346	7079937	0,972	160	2,3-dihydro-1,1,5-triméthyl-1H-indène
61	16,515	4640711	0,637	143	2-méthyl-quinoline
62	16,599	16341050	2,244	142	1-méthyl-naphatalène
63	16,668	19492785	2,677	1360	2,3-dihydro-1,1,5-triméthyl-1H-indène

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P. mol	nom du produit
64	16,801	6001431	0,824	160	2-(1-méthyléthyl)-1H-benzimidazole
65	17,167	10493523	1,441	160	1,2,4-triméthyl-5-(1-méthyléthyl)-benzène
66	17,841	4235986	0,582	158	1,4-bis-(1-méthyléthényl)-benzène
67	17,927	10515880	1,444	174	1,2,3,4-tétrahydro-1,1,6-triméthyl-naphthalène
68	18,116	10772082	1,479	162	8-(1-méthyléthyl)-bicyclo(3.2.1)oct-6-èn-3-one
69	18,378	7338502	1,008	158	1,3,5-triméthyl-2-(1,2-propadiène)-benzène
70	18,545	6897325	0,947	158	1,4-bis-(1-méthyléthényl)-benzène
71	18,88	5049123	0,693	156	1,2-diméthyl-naphtalène
72	19,159	10541578	1,448	156	2,6-diméthyl-naphtalène
73	19,255	4435825	0,609	174	2,4-dichloro-1-éthyl-benzène
74	19,545	5275170	0,725	156	2,3-diméthyl-naphtalène
75	19,632	5044542	0,693	156	2,6-diméthyl-naphtalène
76	22,186	4365122	0,600	188	2,3-dihydro-1,1,2,3,3-pentane-1H-indène
77	23,694	2494332	0,343	184	1-méthyl-7-(1-méthyléthyl)-naphtalène

**Tableau B1b** : Analyse GC/MS des produits issus de la deuxième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

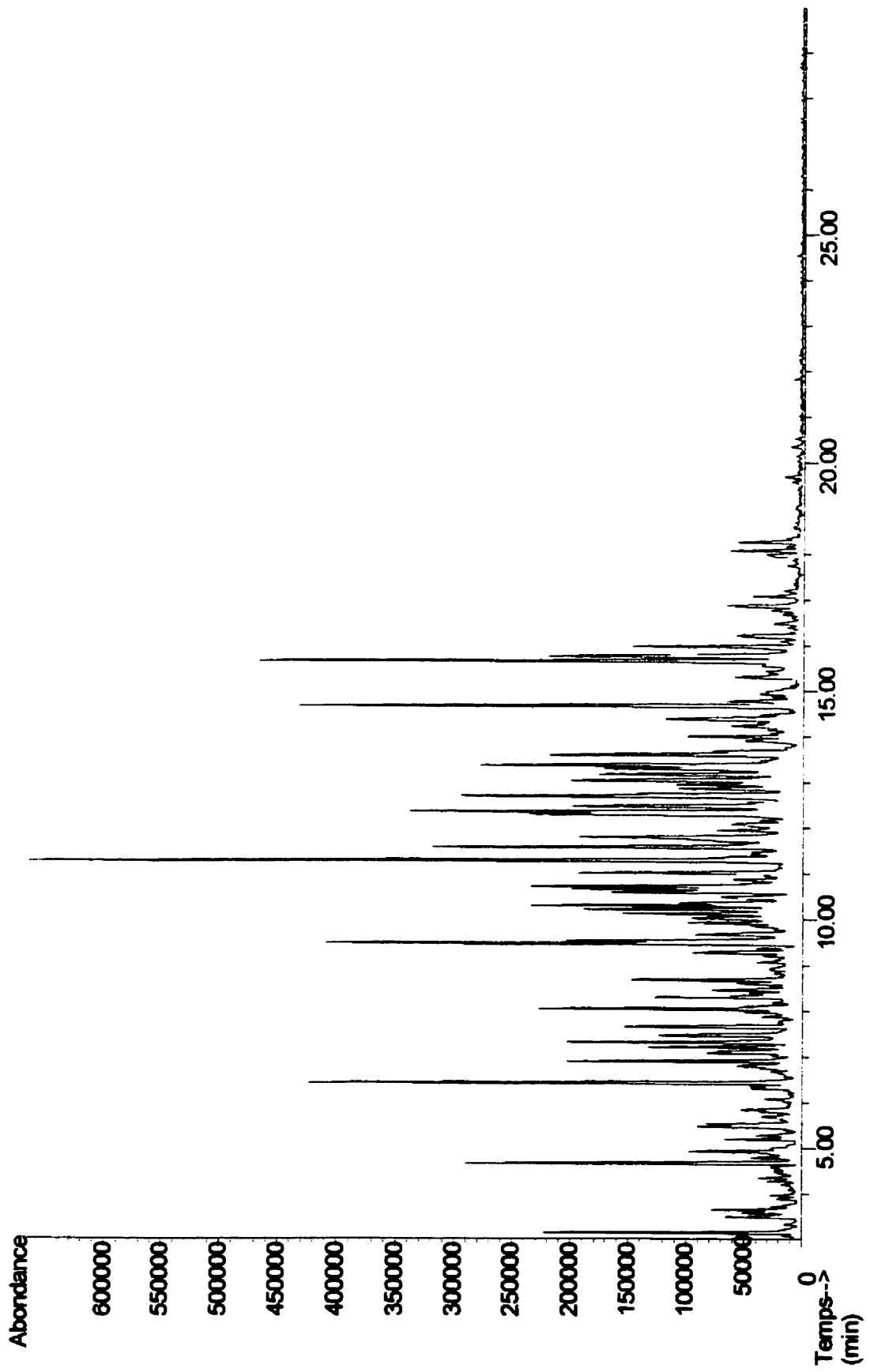


Figure B1c : Spectre GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

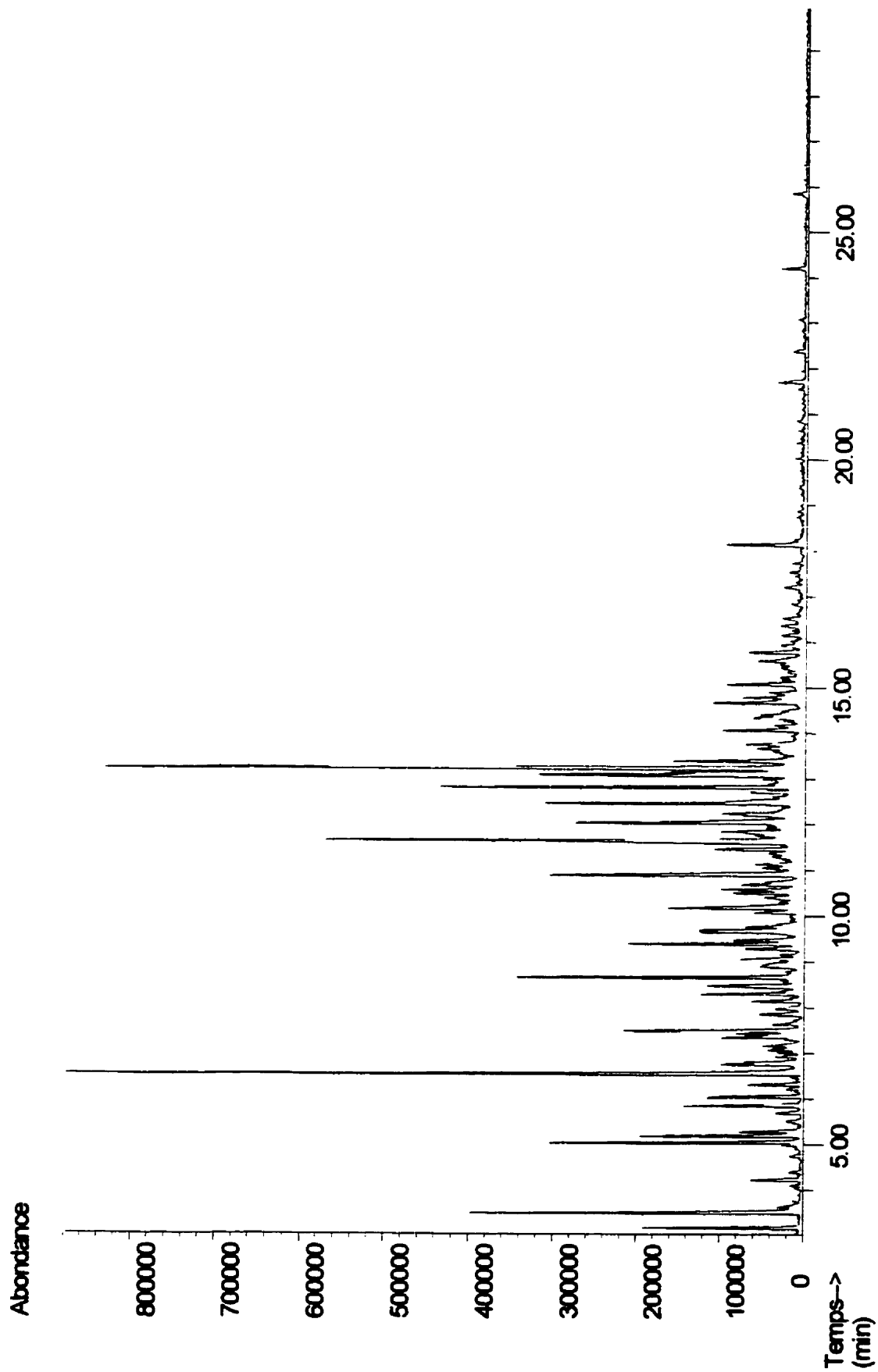
Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
1	3,156	4585661	0,630	113	butyl ester acétic acide
2	3,512	1865503	0,256	70	(E)2-butenal
3	3,604	1032169	0,142	98	(E)2-hexenal
4	3,657	1266484	0,174	97	4-méthyl pentanenitrile
5	4,679	5336368	0,733	114	2-heptanone
6	4,798	1062287	0,146	112	(E)2-heptenal
7	4,939	2864659	0,393	114	heptanal
8	5,21	1272772	0,175	112	(Z)4-heptenal
9	5,485	2580564	0,354	97	2-cyclobutène-1-carboxamide
10	5,528	1729827	0,238	130	méthyl ester hexanoic acide
11	5,846	2003280	0,275	112	hept-trans-4-enal
12	6,324	741147	0,102	128	6-méthyl-2-heptanone
13	6,43	9884425	1,358	106	benzaldehyde
14	6,812	2078885	0,286	84	2,3-diméthyl-1-butène
15	6,903	5017780	0,689	126	méthyl ester francarboxylic acide
16	7,091	2046078	0,281	126	7-octan-2-one
17	7,126	1768577	0,243	103	3-méthyl-thiazolidine
18	7,213	3460760	0,475	126	6-méthyl-5-Hheptèn-2-one
19	7,321	6007539	0,825	128	2-octanone
20	7,47	5084886	0,698	140	2-furane méthanol acétate
21	7,663	3957132	0,543	128	octanal

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
22	7,985	1406717	0,193	126	(E)2-nonène
23	8,049	6271016	0,861	142	méthyl ester 6-heptenoic acide
24	8,307	3989500	0,548	144	methyl ester heptenoic acide
25	8,467	2147528	0,295	81	s-triazaborane
26	8,614	2094859	0,288	109	4-amino-phénol
27	8,686	4396240	0,604	138	octahydro-5-méthyl-1H-indène
28	9,283	2598485	0,357	70	2,5-dihydro-furane
29	9,483	9787477	1,344	120	acetophénone
30	9,54	5722175	0,786	120	3-méthyl-benzaldéhyde
31	9,676	3772959	0,518	109	3-méthyl-2(1H)-pyridinone
32	9,933	4214285	0,579	120	2-méthyl-benzaldéhyde
33	10,046	4168172	0,572	242	hexadécanol
34	10,13	4315121	0,593	152	1,3,3-triméthyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-one
35	10,227	5684419	0,781	152	2-allyl-2-méthyl-1,3-cyclopentanedione
36	10,309	5264447	0,723	142	2-nonanone
37	10,362	2883990	0,396	136	méthyl ester benzoic acide
38	10,499	3308026	0,454	264	17-octadécèn-14-yn-1-ol
39	10,609	4640098	0,637	107	4-pyridine carboxaldéhyde
40	10,672	4934459	0,678	142	nonanal
41	10,729	7344154	1,009	122	2,6-diméthyl-phénol
42	10,885	2099474	0,288	94	1-méthyl-1,4-cyclohexadiène

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
43	11,027	6356766	0,873	156	(Z) méthyl ester 4-octénoic acide
44	11,291	20433639	2,806	152	2,2,3-triméthyl-3-cyclopentène-1-acétaldéhyde
45	11,589	10879189	1,494	152	1-(1-méthyléthyl)-2-(2-méthyléthyl)-cyclopropane
46	11,804	10322688	1,418	152	1,7,7-triméthyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-one
47	11,958	2227535	0,306	138	2,2,3-triméthyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-one
48	12,096	3238921	0,445	122	α-méthyl-benzène méthanol
49	12,31	7648885	1,051	152	2,6,6-triméthyl-bicyclo(3.1.1)heptan-2-one
50	12,365	9721776	1,335	150	6,6-diméthyl-bicyclo(3.3.1)heptan-2-one
51	12,482	7902631	1,085	124	1,2,4,4-tétraméthyl-cyclopentène
52	12,702	13730123	1,886	134	1-(2-méthylphényl)-éthanone
53	12,871	3388143	0,465	136	1,1,2-triméthyl-3-(2-méthyléthyl)-cyclopropane
54	12,961	3213434	0,441	142	1,4-cyclohexane-diméthanamide
55	13,046	8211403	1,128	134	1,3-méthylphényl-éthanone
56	13,179	5478041	0,752	96	2H-pyran-2-one
57	13,313	5858388	0,805	114	5-méthyl-2-hexanone
58	13,373	9090136	1,248	150	bicyclo(3.1.1)hept-2-ène-2-carboxaldéhyde
59	13,605	7157409	0,983	136	2,4,6-triméthyl-phénol
60	13,686	2014959	0,277	119	1,2,4-triazolo(4.3a)pyridine
61	13,92	1920057	0,264	154	8-nonynoic acide
62	14,012	2621750	0,360	170	méthyl ester 7-nonynoic acide
63	14,241	1982021	0,272	158	méthyl ester octénoic acide

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
64	14,402	4709316	0,647	136	2,3,6-triméthyl-phénol
65	14,674	12059205	1,656	152	2,3-diméthoxy-toluène
66	14,784	1678209	0,230	150	2-méthyl-5-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexén-1-one
67	15,314	2146964	0,295	70	2,5-dihydro-furane
68	15,662	14457152	1,986	152	2,3-dihydro-1,8-cinéole
69	15,761	8084561	1,110	152	2,3,5-triméthyl-1,4-benzénediol
70	15,986	4549198	0,625	196	isobornyl acétate
71	16,222	2379581	0,327	135	N,N-diméthyl-benzène-méthanamide
72	16,869	1975316	0,271	170	méthyl ester 6-nonenoic acide
73	17,09	1051099	0,144	166	$\alpha$ , $\alpha$ -3-hydroxy-4-triméthyl-benzène
74	18,084	1390909	0,191	166	1-(2-hydroxy-6-méthoxyphényl)-éthanone
75	18,265	1379473	0,189	166	2-méthoxy-4-propyl-phénol

**Tableau B1c :** Analyse GC/MS des produits issus de la troisième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique



**Figure B1d** : Spectre GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
1	3,162	3191183	0,4383	116	butyl ester acétique
2	3,491	8292051	1,1389	96	2-furancarboxaldéhyde
3	4,217	1387496	0,1906	97	2-cyclobutène-1-carboxamide
4	5,033	6717415	0,9226	96	2-méthyl-1-cyclopentèn-1-one
5	5,174	4577383	0,6287	110	1-(2-furanyl)-ethanone
6	5,275	2093911	0,2876	110	5-méthyl-2-furancarboxaldéhyde
7	5,845	3447172	0,4734	82	(1-méthyléthényl)-cyclopropane
8	6,039	2526368	0,3470	82	2,3-diméthyl-1,3-butadiène
9	6,301	1744174	0,2395	80	2-hexèn-4-yne
10	6,55	20891569	2,8693	110	5-méthyl-2-furancarboxaldéhyde
11	6,756	2307150	0,3169	116	1-heptanol
12	6,794	1847257	0,2537	124	(E),6-méthyl-3,5-heptadièn-2-one
13	7,335	3462805	0,4756	95	2-hydroxy-pyridine
14	7,423	1801917	0,2475	110	3-méthyl-2-cyclohexèn-1-one
15	7,488	5581052	0,7665	110	2,3-diméthyl-cyclopent-2-èn-1-one
16	7,843	1459289	0,2004	124	1-(2-furanyl)-1-propanone
17	8,139	1673352	0,2298	110	1-méthyl-2-méthylène-cyclohexane
18	8,294	2969674	0,4079	110	5-méthyl-2-furancarboxaldéhyde
19	8,475	4401502	0,6045	96	3,4-heptadiène
20	8,66	9148381	1,2565	110	2,3-diméthylcyclopent-2-èn-1-one
21	8,901	2985474	0,4100	98	2-furane méthanol

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
22	9,065	1887284	0,2592	96	1-méthyl-cyclohexène
23	9,286	1933378	0,2655	108	2-méthyl-phénol
24	9,391	5196111	0,7136	124	2,3,4-triméthyl-2-cyclopentèn-1-one
25	9,469	2215492	0,3043	100	5-hexèn-1-ol
26	9,659	3325527	0,4567	96	2,4-diméthyl-1,3-pentadiène
27	9,691	2833000	0,3891	112	pentyl-cyclopropane
28	10,07	2360831	0,3242	138	2-(1-méthylcyclopropyl)-thiophène
29	10,179	5824924	0,8000	124	3,4,5-triméthyl-1-2-cyclopentèn-1-one
30	10,506	2276597	0,3127	112	1-cyclohexène-1-méthanol
31	10,576	2614052	0,3590	124	1-(-1-cyclohexèn-1-yl)-éthanone
32	10,688	1966136	0,2700	94	3-éthényl-1,4-pentadiène
33	10,905	9446980	1,2975	154	1,3,3-triméthyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-ol
34	11,129	1714608	0,2355	138	4-méthyl-1-(1-méthyléthyl)-cyclohexène
35	11,459	2878209	0,3953	124	1-(-1-cyclohexèn-1-yl)-éthanone
36	11,655	19286546	2,6489	152	4,6,6-triméthyl-bicyclo(3.1.1)hept-3-èn-2-ol
37	11,852	3756449	0,5159	122	allylidène cyclohexane
38	12,042	9984054	1,3712	122	2,4-diméthyl-phénol
39	12,245	4734036	0,6502	140	3,3-diméthyl-bicyclo(2.2.1)heptan-2-ol
40	12,472	10606513	1,4567	154	bornéol
41	12,716	1661725	0,2282	194	di-2-propenyl ester 2-butynedioic acide
42	12,825	11896413	1,6339	154	4-méthyl-1-(1-méthyléthyl)-3-cyclohexèn-1-ol

Pics	Temps	Surface	Rap. surf	P.mol	nom du produit
43	13,089	8656670	1,1889	138	4,4,5-triméthyl-2-cyclohexèn-1-one
44	13,141	3760531	0,5165	210	3-Carène
45	13,243	22996901	3,1585	152	6,6-diméthyl-bicyclo(3.1.1)hept-2-ène-2-méthanol
46	13,403	5172048	0,7103	150	3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexèn-1-one
47	13,766	2130965	0,2927	152	4,6,6-triméthyl-bicyclo(3.1.1)hept-3-èn-2-ol
48	14,071	2441583	0,3353	152	2-méthyl-5-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexèn-1-one
49	14,341	1655943	0,2274	152	3,7-diméthyl-2,6-octadienal
50	14,674	2822216	0,3876	136	4-éthyl-3-méthyl-phénol
51	14,786	1389799	0,1909	150	2-méthyl-5-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexèn-1-one
52	15,075	2048221	0,2813	152	3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)-2-cyclohexèn-1-one
53	15,771	1775590	0,2439	132	1,3-dihydro-2H-indèn-2-one

**Tableau B1d** : Analyse GC/MS des produits issus de la quatrième fraction de la phase d'huile légère de l'huile pyrolytique