

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

**MEMOIRE DE MASTER**

Présenté par : ARAB WALID

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

**MASTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE**

Option : **TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX**

Thème

**Oxydation sélective du Limonène par  
le catalyseur CoO supporté sur  
charbon actif**

*Soutenu devant le jury composé de :*

Mr KHODJA	Maître de conférences	U.S.D. Blida	Président
Mme N. BOUCHENAF	Maître de conférences	U.S.D. Blida	Examineur
Mr Dj. TABET	Maître assistant	U.S.D. Blida	Examineur
Mme Z.CHEMAT-DJENNI	Maître de conférences	U.S.D. Blida	Rapporteur

# Dédicace

J'ai l'honneur de dédicacer mon modeste travail,  
D'abord a mes parents qui m'ont donné amour et  
soutient.

A mon frère Lotfi et sa petite famille

A mes sœurs Chafika, Amina, Djazia, Amel et Lamia et  
leurs famille.

A tous les étudiants de la promotion « technologie des  
matériaux » 2011

Et surtout mes amis MERAKAB salim, BOUGUERRA  
Sofiane, ABIDAT Ismail.

# Remerciements

Le présent travail n'aurait pas pu être mené à bien sans le concours et les encouragements de nombreuses personnes.

Je voudrais, tout d'abord, exprimer mes respectueux remerciements au dirigeant du centre de recherche et d'analyse chimique et physique le Docteur Bachari et M<sup>elle</sup> Boudjemaa pour leur aide précieuse.

Ainsi que ma promotrice M<sup>me</sup> Chemat qui m'a été d'une aide considérable.

Sans oublier monsieur Houari le chef du département et M<sup>me</sup> Bouchenaffa la responsable du Master des Matériaux .

Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude à tous ces personnes en qui j'ai entièrement confiance et à qui j'exprime mon profond respect.

## Introduction générale

L'ère de la chimie verte s'est ouverte aux ressources multiples et aux principes simples : moins de matières premières fossiles, moins d'énergie utilisée, moins de sous-produits, moins de déchets, moins de toxicité, plus de matières premières renouvelables, plus de catalyseurs utilisés et plus de recyclage. La chimie verte signifie la conception, le développement et l'élaboration des produits et procédés chimiques pour réduire ou éliminer l'usage et la génération des substances dangereuses pour la santé et l'environnement.

Le principal défi de la chimie verte est sans doute maintenant de développer des procédés qui présentent un avantage économique par rapport aux procédés traditionnels afin d'être adoptés par l'industrie.

Dans ce mémoire nous nous intéressons à ce volet de chimie verte, qui substitue un solvant organique pétrochimique toxique à un solvant "vert" qui est issu des déchets de l'industrie agro-alimentaire, dans l'objectif de valoriser les déchets industriels.

Il s'agit de l'oxydation du limonène par un catalyseur d'oxyde métallique le CoO; cette étude permet d'évaluer les potentialités du limonène comme réactif d'oxydation catalytique pour la production de la carvone.

Le Limonène est une matière première essentielle pour une grande variété de produits comme les produits pharmaceutiques, cosmétique et parfum les additifs alimentaires. Qui représente entre 90 et 97% de l'huile essentielle d'orange, qui est extrait à partir d'écorces d'oranges, en plus de son agréable parfum fruité, cette molécule possède de nombreuses applications : en thérapie anticancéreuse, solvant industriel...et réactif en synthèse organique.

La première partie de ce travail présente une étude bibliographique sur le limonène et l'oxydation catalytique et les produits d'oxydations.

La deuxième partie comporte trois volets, la déterpination par distillation fractionnée de l'huile essentielle d'orange en limonène, la préparation du catalyseur CoO et la réaction d'oxydation catalytique du limonène.

L'importance donnée à la réaction d'oxydation catalytique du limonène est liée aux produits résultants (carvone ; carveol ...etc.). Ces composés constituent, en général, des intermédiaires intéressants, au cours de la préparation de plusieurs composés comme les médicaments, les parfums.

## الملخص

الهدف الرئيسي لعملنا هو الدراسة الانتقائية لأكسدة الليمونين بواسطة الحافز اكسيد الكوبالت, الليمونين هو تيربين له رائحة الفواكه الممتعة. تم تحضير المحفزات بطريقة خلط الكوبالت الموضوع على الكربون المنشط اظهروا مواصفات مثيرة للاهتمام. حيود الأشعة السينية اظهرت ان الكوبالت الموجود في الصلب على حالة  $Co(III)$  المتاصل من  $Co_2O_3$  الأشعة تحت الحمراء تحويل فوربيه يظهر ان عندما ترتفع درجة حرارة التكليس شدة عصابة القمم تنخفض هذه النتائج تبين ان طيلة التجربة الشوائب السطحية تمت ازالتها. الاكسدة المحفزة للليمونين بواسطة أكسيد الكوبالت  $CoO$  تعطي معدل التحويل من 5 الى 40 بالمئة حسب نسبة تشريب الكوبالت. نتجت عنها 73.53 بالمئة.

## Résumé:

Le but principale de notre travail était d'étudier l'oxydation sélectif du limonène par le catalyseur d'oxyde de cobalt, le limonène est un terpène avec son agréable parfum fruité.

Les catalyseurs préparés par imprégnation au cobalt supporté sur charbon actif ont présenté des caractérisations intéressantes. La DRX a montré que le cobalt est présent dans le solide à l'état de  $Co(III)$ , dans sa variété allotropique  $Co_2O_3$  et l'IR-TF montre quant augmentant la température de calcination, les intensités des bandes de tous les pics ont diminué. Ces résultats indiquent que durant le traitement les impuretés de surface ont été éliminées.

L'oxydation catalytique du limonène par le  $CoO$  donne un taux de conversion allant de 5 à 40% selon le pourcentage d'imprégnation du Cobalt. et une sélectivité maximale en carvone de 73,53%.

**Mots clés :** limonène, oxydation catalytique, carvone, oxyde de cobalt.

## ABSTRACT

The main goal of our work was to study the selective oxidation of limonene by cobalt oxide catalyst, limonene is a terpene with its pleasant fruity scent.

The catalysts prepared by impregnation with cobalt supported on activated carbon showed interesting characterizations. DRX showed that the cobalt is present in the solid state of  $Co(III)$ , in its allotrope  $Co_2O_3$  and FT-IR shows on increasing the calcination temperature, the band intensities of all peaks have decreased. These results indicate that during treatment the surface impurities are removed.

Catalytic oxidation of limonene by the  $CoO$  gives a conversion rate of 5 to 40% depending on the percentage of impregnation of the Cobalt. Selectivity and maximum of carvone 73.53%.

**Keywords:** limonene, catalytic oxidation, carvone, cobalt oxide.

## LISTE DES FIGURES

Figure I. 1	Huiles essentielles de fruits, de fleurs et de feuilles d'agrumes	4
Figure I. 2	Huiles essentielles d'orange	5
Figure I.3	Entraînement à la vapeur d'eau descendante	5
Figure I.4	Extraction par un solvant organique	6
Figure I. 5	Différentes molécules présentes dans l'huile essentielle d'orange	7
Figure I. 6	le limonène avec les deux unités isopréniques	8
Figure I. 7	Les deux formes énantiomères du limonène	8
Figure I.8	Gouttes d'huile essentielle perlant de la peau par simple pression	9
Figure I.9	Schéma de déterpination par distillation de l'huile essentielle d'orange.	10
Figure I.10	Structure de la carvone	11
Figure II .1	Le premier essai d'oxydation du limonène	14
Figure II.2	Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs PdCl <sub>2</sub> ; Pd/C ;CuCl <sub>2</sub> ; LiCl	14
Figure II .3	Oxydation du limonène par le catalyseur Co(acac) <sub>2</sub> @C <sup>13M</sup>	14
Figure II. 4	Oxydation du limonène par le catalyseur Ti-MCM41	15
Figure II .5	Oxydation du limonène selon P. Oliveira	15
Figure III.1	Schéma de déterpination par distillation de l'huile essentielle d'orange	20
Figure III.2	Etapes de préparation du catalyseur par la méthode d'imprégnation	21
Figure III.3	Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène	23
Figure IV.1	Diffractogramme de rayon X du solide Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CA	26

Figure IV.2	Spectre Infra-rouge à Transformé de Fourier des systèmes 10 % $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$ calciné à : (a) 200°C (b) 300°C (c) 400 °C	27
Figure IV. 3	Spectre Infrarouge à Transformé de Fourier des systèmes 5 % $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{C}$ calciné à: (a) 400°C (b) 300°C et (c) 200 °C.	27
Figure IV .4	Evolution des taux de conversion en fonction du temps	29
Figure IV.5	Histogramme de la sélectivité en carvone en fonction de la température	30
Figure IV.6	Histogramme de la sélectivité en carvone en fonction du pourcentage de $\text{Co}(\text{O})$	31

## Liste des symboles et abréviation

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: hydrogène peroxyde

Co(O) : oxyde de cobalt

CPG : chromatographe

GCMS : chromatographe Spectrométrie de masse

CA : charbon actif

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.1	Composition de l'huile essentielle avant déterpénation avec CPG	28
Tableau IV.2	composition de l'huile essentielle après déterpénation avec CPG	28
Tableau IV.3	Taux de conversion avec différent pourcentage en catalyseur	32
Le Tableau IV.4	Sélectivité en carvone avec différents catalyseur	34

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE I. LES HUILES ESSENTIELS D'ORANGE</u>	3
I.1 Introduction	3
I.2 Les huiles essentielles et les Citrus	3
I.3 Huile essentielle	4
I.3.1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	5
I.3.2 Extraction par un solvant organique	6
I.4 Différentes molécules présentent dans l'huile essentielle d'orange	6
I.5 Présentation du limonène	8
I.6 Utilisations	9
I.7 Aspects biologiques et toxicologie	10
I.8 Déterpénation de le l'huile essentielle d'orange	10
I.9 Présentation du carvone	11
I.10 Utilisations	12
<u>CHAPITRE II. OXYDATION CATALYTIQUE</u>	13
II.1 Introduction	13
II.2 Oxydation catalytique du limonène en carvone	13
II.3 Qualité d'un catalyseur	17
II.3.1 Activité	17
II.3.2 Sélectivité	17
II.3.3 Stabilité	17
II.4 Catalyseur oxyde de cobalt Co(O)	17
II.5 Support catalytique	18
II.6 Caractérisation des catalyseurs	18
<u>CHAPITRE III. MATERIEL ET METHODE</u>	20
III.1 Déterpénation de le l'huile essentielle d'orange	20
III.1.1 Déterpénation par distillation de l'huile essentielle	20
III.2 Préparation du catalyseur	21
III.3 Caractérisation de catalyseur	22
III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	22

III.3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
III.3	Oxydations du Limonène par le Co(O)	23
<u>CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSION</u>		24
IV.1	Déterpénation de le l'huile essentielle d'orange	24
IV.2	Caractérisation de catalyseur	25
IV.2.1	Résultat de l'analyse DRX	25
IV.2.2	Résultat de l'analyse (FTIR)	25
IV.3	Test catalytique	28
CONCLUSION GENERALE		32
Référence		
Annexes		

# Introduction générale

Chapitre I :  
les huiles essentielles  
d'oranges

# Chapitre II :

## Oxydation catalytique

# Chapitre III :

## Matériels et Méthodes

# Chapitre IV :

## Résultats et discussions

# Conclusion générale

# Annexe

### **I.1- Introduction**

Les utilisations des substances odorantes des plantes sont connues depuis l'antiquité. Des textes akkadiens datant de plus de quatre mille ans, nous apprennent qu'à Babylone, on brûlait du cyprès pour enrayer les épidémies. Les premiers textes relatant l'utilisation d'huiles fines et de parfums sont des papyrus hiéroglyphes égyptiens datant de plus de 2800 ans [1].

Les civilisations chinoises et indiennes employaient également les huiles essentielles pour les soins thérapeutiques et cosmétiques [1].

Plus généralement la phytothérapie, l'utilisation de substances issues des plantes dans la médecine, est connue de toutes les civilisations. La naissance de l'aromathérapie moderne est due au chimiste René Maurice Gattefossé, dans les années 1920[2].

Maintenant les chercheurs sont intéressés par la matière première végétale comme les huiles essentielles qui substitue un solvant organique pétrochimique toxique à un solvant "vert" qui est issue des déchets de l'industrie agro-alimentaire, dans l'objectif est de valoriser les déchets industrielles.

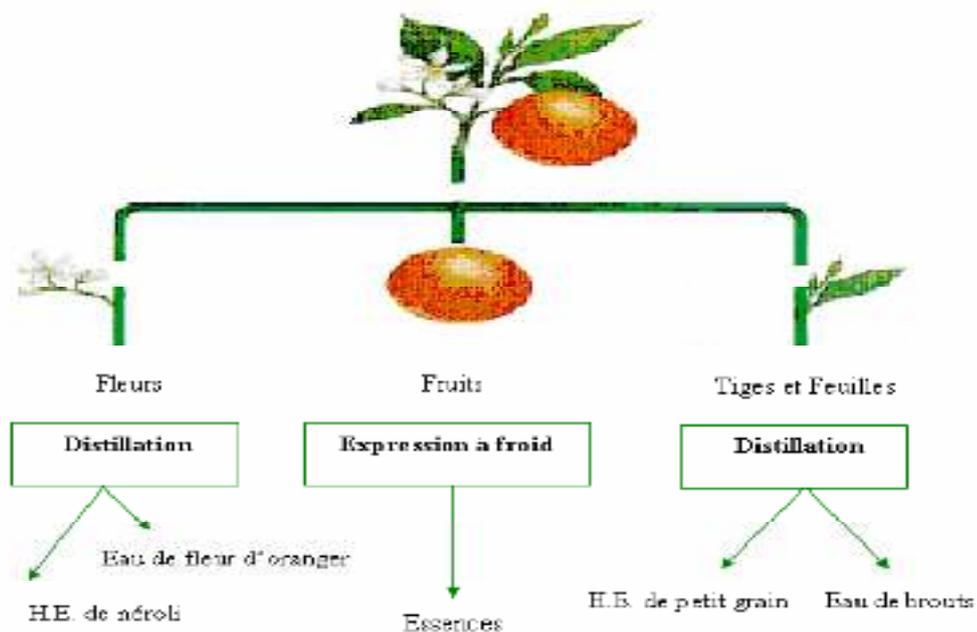
Les huiles essentielles des plantes ont trouvé leur place en aromathérapie, en pharmacie, en parfumerie, en cosmétique et dans la conservation des aliments.

### **I.2- Les huiles essentielles et les *Citrus***

Rien ne perd et rien ne se jette dans les Citrus. Les fleurs par distillation vont donner de l'huile essentielle de néroli, parmi les plus chères du marché et les plus demandées en parfumerie pour l'introduire en note de cœur dans les parfums féminins. La distillation générée un sous produit "l'eau de fleur d'orange", la plupart des contrefaçons bon marché trouvées dans les commerces mélanges d'eau et d'arômes de synthèse, n'ont droit qu'à l'appellation "arôme de fleur d'orange".

Les fruits de Citrus donnent du jus d'orange ou de pamplemousse, et l'expression de l'écorce produit une essence de Citrus dont la valeur commerciale n'a cessé de baisser vu la concurrence internationale surtout des pays d'Amérique du sud [3].

Pour les feuilles, on obtient l'huile essentielle de petit grain qui entre dans la formulation des parfums et une eau de brouts.



**Figure I. 1** : Huiles essentielles de fruits, de fleurs et de feuilles d'agrumes

### I.3- Huile essentielle

Le terme “Huile” soulignant le caractère visqueux et hydrophobe de ses substances, le terme essentielle signifie la caractéristique principale de la plante à travers ces exhalaisons [4] ; aucune des définitions des huiles essentielles n'a le mérite de la clarté, ni celui de la précision. Cet auteur définit les huiles essentielles comme des mélanges de divers produits issus d'une espèce végétale, ou et à Produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement par la vapeur d'eau dans une opération de distillation, soit par distillation sèche, soit par expression à froid.



**Figure I. 2 :** Huiles essentielles d'orange

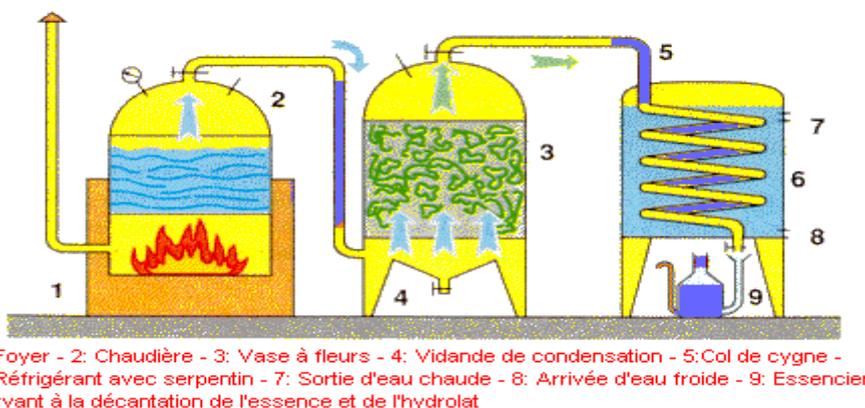
Il existe plusieurs méthodes d'extraction des huiles essentielles, mais les plus utilisées sont :

### I. 3.1- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

L'huile essentielle d'orange peut être obtenue comme de nombreuses autres huiles par hydro distillation, c'est-à-dire en entraînant l'huile avec de la vapeur d'eau [5].

En effet, si le limonène seul présente une température d'ébullition de  $175^{\circ}\text{C}$  (à pression atmosphérique), un mélange d'eau et de limonène distille à  $97,4^{\circ}\text{C}$  [6] en formant un azéotrope. Par condensation de la vapeur, on obtient un mélange d'eau et de limonène qui se sépare sous la forme d'une huile.

C'est la méthode la plus utilisée à l'industrie



**Figure I.3 :** Entraînement à la vapeur d'eau descendante [7].

### I.3.2- Extraction par un solvant organique

Au laboratoire, le limonène peut-être extrait des oranges par de l'hexane au moyen d'un appareil particulier : le Soxhlet.

Les peaux peuvent être cryogénisées par de l'azote liquide (-176°C) puis réduite en poudre ou réduites en bouillie par des billes métalliques dans un récipient rotatif avant d'être extraites à l'hexane [8].

S'il est possible de récupérer jusqu'à 99% des huiles contenues dans l'écorce par cette méthode, on extrait en revanche également des composés huileux non souhaités.

Il a été montré que la sonification de l'extracteur (envoi d'ultrasons sur le système d'extraction) permettait de diminuer de moitié le temps d'extraction. Les ultrasons dégradent les parois cellulaires, favorisant la mise en liberté du limonène et donc son extraction

#### L'extraction par les solvants volatils

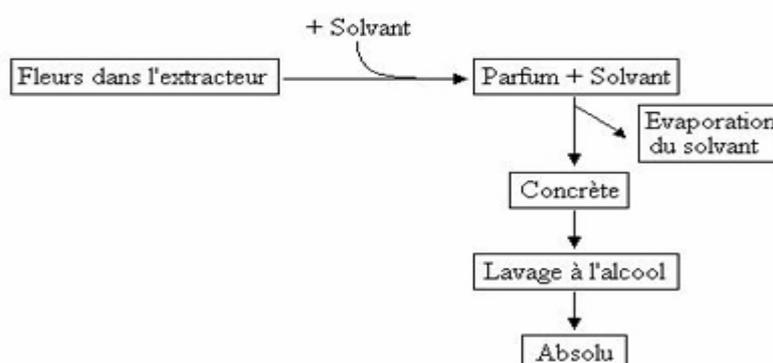
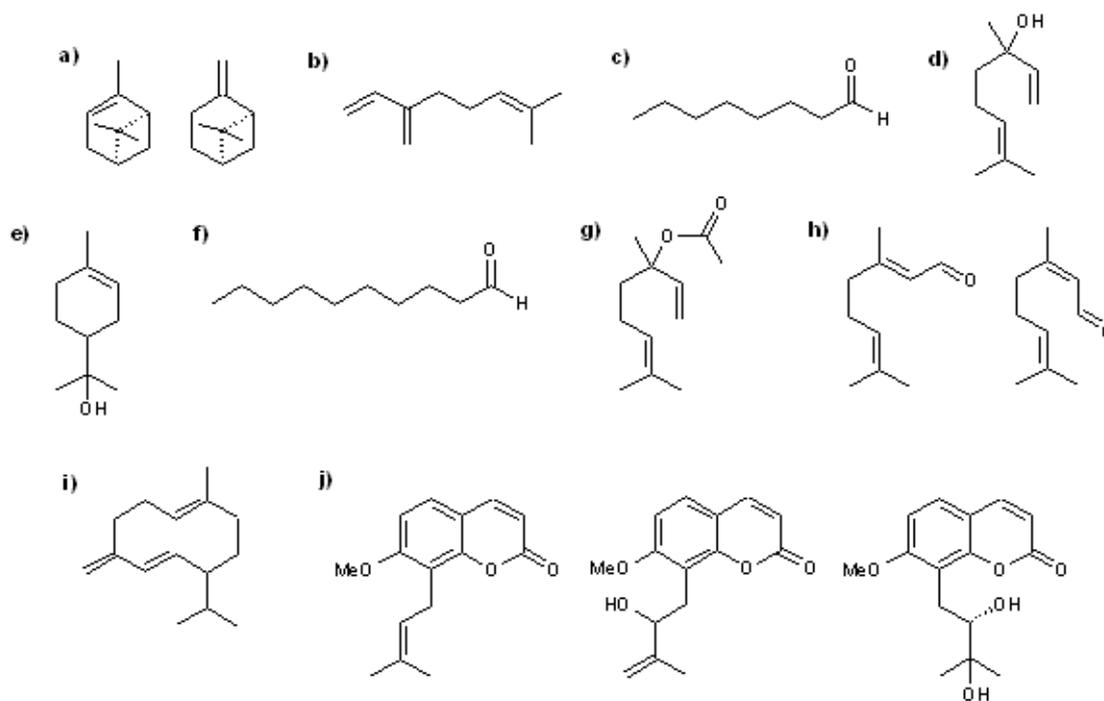


Figure I.4 : L'extraction par un solvant organique

### I.4- Différentes molécules présentent dans l'huile essentielle d'orange

L'huile essentielle d'orange est composée en très grande partie de limonène (de 91 à 97 %) et constitue donc une source naturelle intéressante de ce composé.

Cependant, il a été identifié par chromatographie en phase gazeuse 14 autres composés dans l'huile obtenue par pressage représentés sur la figure I.5 [9].



**Figure I. 5:** Les différentes molécules présentes dans l'huile essentielle d'orange :

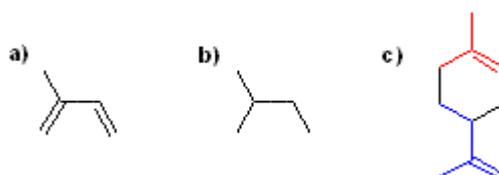
a)  $\alpha$  et  $\beta$ -pinènes (< 2 %). b)  $\beta$ -Mycènes (< 2 %). c) Octanal (< 0,2 %). d) Linalol (< 1 %). e)  $\alpha$ -terpinéol (< 1 %). f) Décanal (< 0,5 %). g) Acétate de linalyle (< 0,5 %). h) Néral et Géraniel (< 0,2 %). i) Germacrène D (< 0,5 %). j) Osthole + Aurapténol + Méranzanine (< 1 %).

Nous nous sommes intéressés au limonène et à son extraction à partir de peaux d'oranges. Nous verrons qu'en plus de son agréable parfum fruité, cette molécule possède de nombreuses applications : réactif en synthèse organique, application en thérapie anticancéreuse, solvant industriel...

### I.5 Présentation du limonène

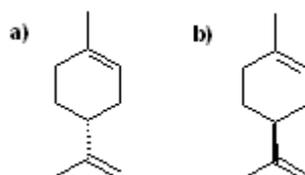
Le limonène est un hydrocarbure rattaché au groupe des terpènes. Les terpènes sont des molécules formées d'un multiple pair ou impair d'unités isopréniques. d'au moins deux entités isoprènes (dérivant de l'isoprène). On distingue les mono terpènes (deux unités isopréniques, 10 atomes de carbones), les sesquiterpènes (trois unités, 15 atomes de carbones) et les diterpènes (quatre unités, 20 atomes de carbones)

Le limonène est donc un monoterpène et l'on retrouve facilement les deux unités isopréniques (en rouge et en bleu) :



**Figure I. 6 :** Structure du limonène.  
 a) 2-Méthylbuta-1,3-diène (isoprène).  
 b) Entité isoprène (certaines peuvent contenir des doubles liaisons).  
 c) Limonène

Le limonène est une molécule chirale et existe sous deux formes énantiomères (images l'une de l'autre dans un miroir, mais non superposables) : le R-(+)-limonène son extraction à partir d'écorces d'oranges et le S-(-)-limonène son extraction à partir de peaux de citrons.



**Figure I. 7 :** Les deux formes énantiomères du limonène.  
 a) R-(+)-limonène. b) S-(-)-limonène.

Actuellement, l'huile essentielle d'orange de meilleure qualité s'obtient par simple pressage des peaux d'orange [10].

En effet l'huile essentielle est contenue dans de petites poches insérées dans la peau de l'orange. Il suffit alors de presser celle-ci entre ses doigts pour voir perler des microgouttes d'un liquide fortement odorant : l'huile essentielle.



**Figure I.8 :** Gouttes d'huile essentielle perlant de la peau par simple pression.

Le d-limonène est largement répandu dans la nature. Le d-limonène est un sous-produit de l'industrie des jus d'oranges, de citrons et de pamplemousses. Il est obtenu à partir de l'huile des pelures de ces agrumes dans laquelle sa concentration peut atteindre 97 % en poids [10].

### **I.6- Utilisations**

Depuis quelques dizaines d'années, il a pu être trouvé de nombreuses utilisations du limonène. En effet, cette molécule est obtenue comme sous-produit par « l'industrie des jus de fruit » à plus de 5000 tonnes par an au Brésil [11]. L'industrie ne pouvait laisser perdre une telle quantité de matière première (écorces d'oranges). Diverses applications ont été envisagées, du domaine médical à la fabrication de plastiques pour ce produit.

Le d-limonène est utilisé aussi comme arôme dans les parfums, les savons, les crèmes, les lotions et les détergents. Il est utilisé aussi comme arôme dans les aliments et les boissons. Son utilisation récente comme dégraissant et nettoyant, a permis

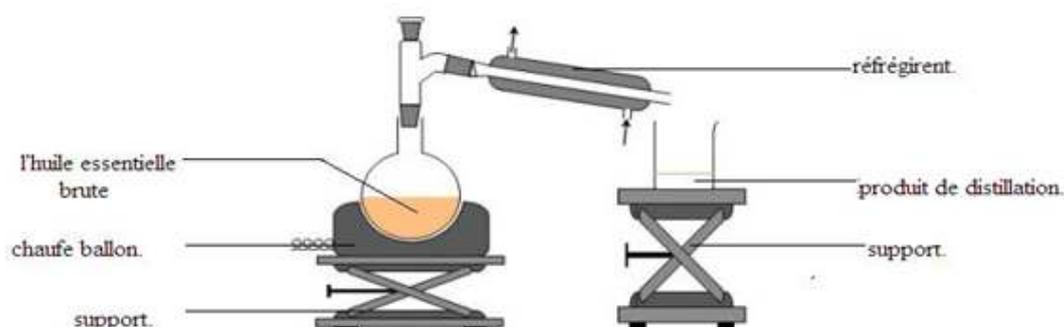
d'attirer l'attention à des spécialistes de la santé et de la sécurité du travail. En effet, le d-limonène est maintenant utilisé comme nettoyeur des pâtes de soudage dans l'industrie de l'électronique et comme dégraissant de surfaces métalliques dans diverses industries de fabrication de produits métalliques ainsi que lors de travaux d'entretien mécanique[12]. Comme, Il est aussi utilisé en imprimerie offset pour le nettoyage [13].

### I.7- Aspects biologiques et toxicologie

Le limonène en lui-même n'est pas un agent sensibilisant de la peau. En revanche, ses produits d'oxydation par l'air (notamment l'oxyde de limonène) sont irritants [14]. Il a été noté que l'oxydation du limonène dans l'air favorise la formation de particules solides [15]. En effet, le simple fait de peler une orange libère dans l'air de très faibles quantités de limonène (103 parties par milliards), mais qui sont cependant suffisantes pour favoriser la formation de particules solides d'un diamètre supérieur à 7 nm. L'ozone (produit par des appareils électriques) présent dans l'air en faible quantité oxyde le limonène, formant ainsi des nanoparticules. En raison de leur taille, ces particules peuvent pénétrer dans les poumons même si l'on ne connaît pas encore la toxicité de celles-ci.

### I.8- Distillation simple de le l'huile essentielle d'orange

Le limonène représente entre 90 et 95% d'huile essentielle d'orange, on peut alors obtenir le limonène pur par une distillation, par simple distillation fractionnée comme le montre la figure II.1:



**Figure I.9** : Schéma de distillation de l'huile essentielle D'orange.

Le procédé de déterpénation nous a permis d'obtenir une huile essentielle, qui contient que du d-limonène à 100%

Ce solvant sera utilisé comme réactif dans la réaction d'oxydation catalytique du limonène par un catalyseur synthétisé le Co(O) supporté sur charbon actif pour l'obtention du carvone ou du carveol.

### I.9- Présentation de la carvone

Dans l'Antiquité, les Romains ont utilisé le cumin à des fins thérapeutiques, mais la carvone n'a été isolée qu'en 1881 par Varrentrapp sous le nom de carvol donné par Schweizer. Goldschmidt et Zürer l'ont identifié comme une cétone apparentée au limonène. C'est Georg Wagner qui en a précisé sa structure en 1894.

La carvone (2-méthyle-5-(1-méthyléthényl)-2-cyclohexène-1-one) ( $C_{10}H_{14}O$ ) est un liquide incolore à jaune pâle ayant une température d'ébullition de  $230^{\circ}C$ . La molécule de carvone appartient à la famille des terpènes et possède un carbone asymétrique. Elle existe donc sous deux formes (des énantiomères) ayant les mêmes propriétés chimiques et physiques et qui ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire. La R-carvone (L-carvone) (lévogyre) est présente en grande quantité dans les essences de menthe verte. La S-carvone (D-carvone) (dextrogyre) est le constituant majeur des essences extraites d'aneth et des graines de carvi. Beaucoup d'essences naturelles, comme celles extraites de la menthe poivrée, contiennent du carvone en petites quantités.

Fait assez rare parmi les énantiomères volatils, les deux molécules possèdent une odeur différente alors que leur composition chimique est rigoureusement la même. Ceci confirme le fait que les récepteurs olfactifs de l'homme sont sensibles à la chiralité des molécules. On retrouve le même phénomène avec le limonène dont un des énantiomères possède une odeur de citron et l'autre une odeur d'orange.

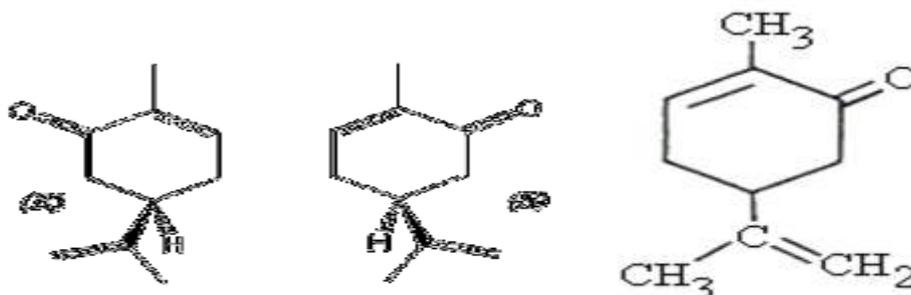


Figure I.10 : Structure de la carvone

**I-10- Utilisations**

Les deux formes carvones (R) et (S) sont employées dans l'industrie de nourriture et de saveur [16]. La carvone est également employée pour les produits rafraîchissants d'air et, comme beaucoup huiles essentielles, des huiles contenant des carvones sont employées dans l'aromathérapie et en médecine alternative.

Comme le composé le plus responsable de la saveur du cumin, de l'aneth et de la menthe verte, la carvone a été employé pendant des milléniums en nourriture.

La gomme de menthe verte de Wrigley's est une gomme imbibée dans du carvone et la poudre de sucre [16].

La carvone est également employée pour empêcher la germination prématurée des pommes de terre pendant le stockage [17].

## II.1- Introduction

L'importance de l'oxydation des hydrocarbures dans l'industrie est liée à l'intérêt des produits issus de cette réaction : alcools, époxydes, cétones, aldéhydes, intermédiaires pour la synthèse organique, la synthèse des solvants et de monomères, ce qui conduit à une valorisation des produits chimiques.

Pour à nombreux procédés d'oxydations, les catalyseurs utilisés se divisent en deux catégories : les catalyseurs à base de métaux précieux (Platine, Palladium, Rhodium, ...) et les catalyseurs à base d'oxydes métalliques (oxydes à base de Cr, Fe, Mo, W, Mn, Co, Cu, Ni),

Ces catalyseurs peuvent être supportés sur des supports inorganiques comme par l'alumine, les argiles, les zéolithes ou le charbon actif sur lequel est déposée l'espèce active.

Ces métaux peuvent catalyser l'oxydation selon plusieurs types de mécanismes :

### 1- Initiation par des radicaux libres :

Il s'agit des réactions d'autoxydation dont l'une des étapes essentielles est l'action de l'oxygène moléculaire sur un radical organique

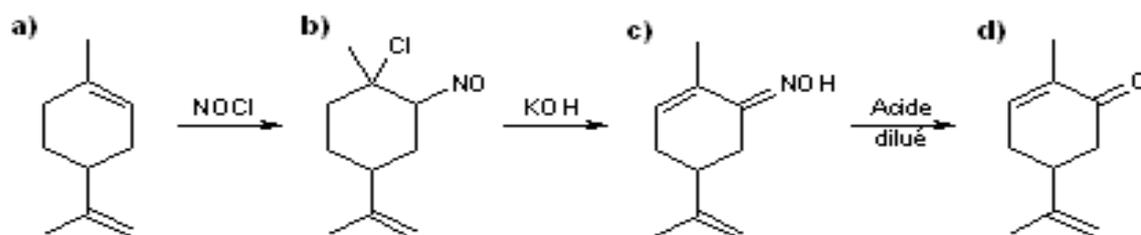
### 2- Activation de l'oxygène moléculaire par coordination :

S'il peut y avoir coordination de la molécule d'oxygène et du substrat sur le même centre métallique, on peut espérer des conditions plus favorables pour l'oxydation sélective des substrats organiques.

## II.2- Oxydation catalytique du limonène en carvone

Cette réaction a été largement étudiée cette dernière décennie. En général, le limonène se transforme en carvone avec des rendements, de l'ordre de 20%, variant en fonction du catalyseur adopté. Pour notre part, nous avons utilisé un protocole d'oxydation optimisé mis en jeu le cobalt comme catalyseur d'oxydation.

Le premier essai d'oxydation de limonène a été réalisé en 1951 par C. Bordenca [18] avec un rendement de 35 %. Le schéma de la réaction est représenté sur la figure II.1.



a) Limonène. b) Nitrosochlorure de limonène. c) Carvoxime. d) Carvone

Figure II .1: Le premier essai d'oxydation du limonène [18]

En 2002, D. Alexandre et al [19] ont réalisé l'oxydation catalytique du limonène par les catalyseurs :  $\text{PdCl}_2$  ;  $\text{Pd/CA}$ ;  $\text{CuCl}_2$  ;  $\text{LiCl}$ . L'étude a été réalisée avec deux systèmes : l'un, homogène utilisant  $\text{PdCl}_2$  et l'autre hétérogène avec  $\text{Pd}$  supporté sur du charbon actif. L'utilisation du catalyseur en phase homogène, a permis d'améliorer, sans conteste, la sélectivité en carvone (50%). Avec les conditions opératoires adoptées, les rendements sont voisins de 30 %.

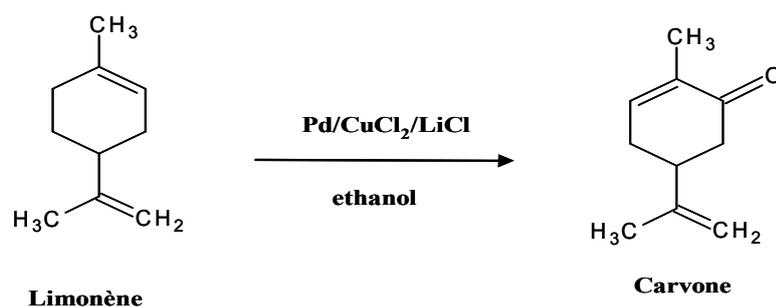


Figure II.2 : Oxydation du limonène en carvone par les catalyseurs  $\text{PdCl}_2$  ;  $\text{Pd/C}$  ;  $\text{CuCl}_2$  ;  $\text{LiCl}$  [18]

De son côté A.M. Ramos et al en 2005 ont étudié l'oxydation du limonène avec le catalyseur avec le  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , il avait trouvé un taux de conversion de 95 % avec une sélectivité en carvone et carveol respectivement 17 % et 14 % [20].

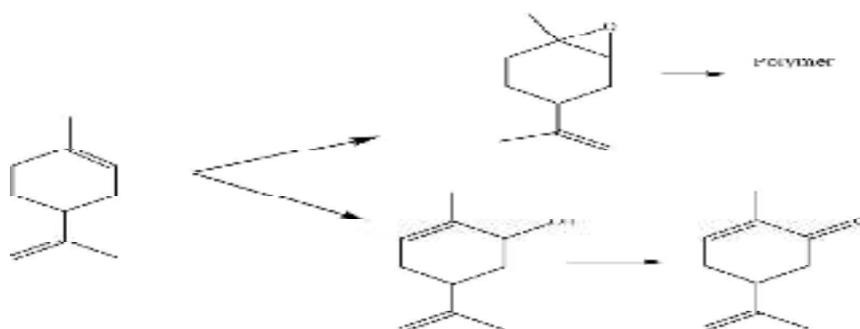


Figure II .3: Oxydation du limonène par le catalyseur  $\text{Co}(\text{acac})_2$  [20]

Pour leur part M. V. Cagnoli et al, la même année (2005), avaient réalisé l'oxydation du limonène avec le catalyseur Ti-MCM41, il avait trouvé un taux de conversion 78.0% pour une sélectivité en carvone de 12% et en carveol de 11% [21].

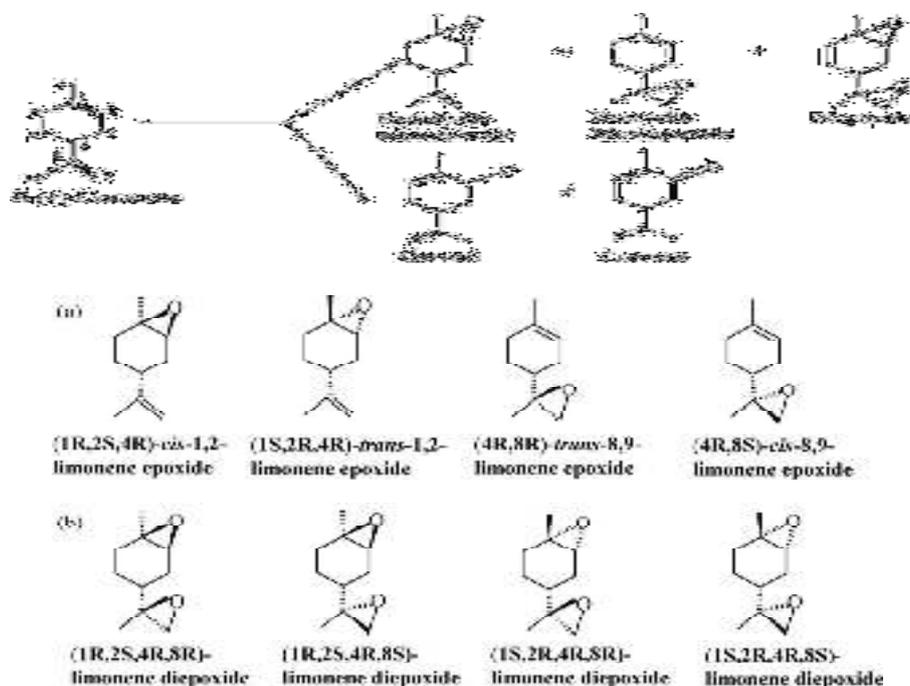


Figure II.4 : Oxydation du limonène par le catalyseur Ti-MCM41

P. Oliveira et al en 2006 avaient réalisé l'oxydation du limonène avec le catalyseur  $V_2O_5/TiO_2$ , il avait trouvé un taux de conversion 98.1% une sélectivité en carvone de 19.9% [22].

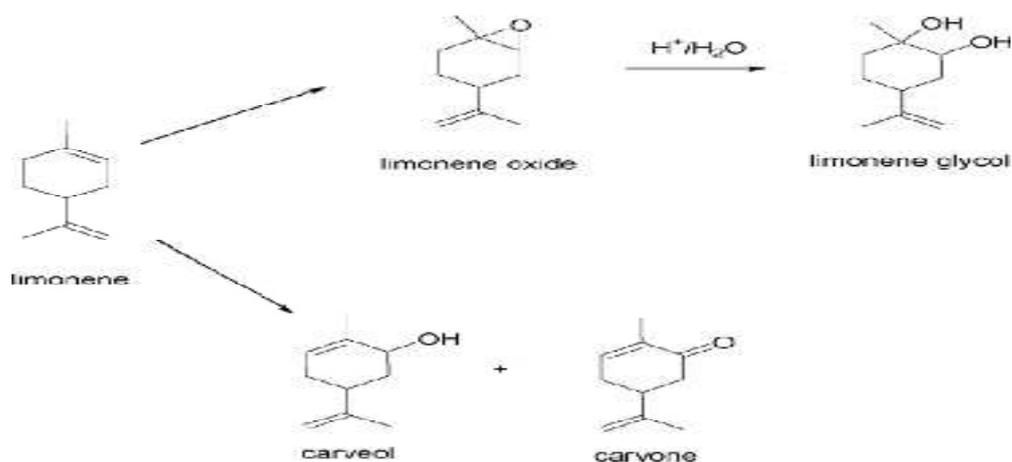


Figure II.5: Oxydation du limonène selon P. Oliveira [22]

Toute fois, L. Saikia et al en 2007 avaient procédé à l'oxydation du limonène avec catalyseur SBA-15-pr-NH<sub>2</sub>. Il avait trouvé un taux de conversion de 75.9% une sélectivité en carvone de 7.2% et en carveol de 5.2% [23].

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système présentant des caractéristiques physiques et chimiques conférant au catalyseur des propriétés catalytiques appréciables. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, de compositions de phase variables, des systèmes présentant des interactions métal support plus ou moins importantes.

Comme méthode de préparation du catalyseur nous avons opté pour la méthode d'imprégnation.

## **II.4- Qualité d'un catalyseur**

### **II .1.1- Activité**

C'est la première qualité qu'on exige d'un catalyseur; la principale conséquence d'une bonne activité est la réduction du volume du réacteur.

### **II .1.2- Sélectivité**

La vitesse de formation de sous produit non désiré doit rester faible même à des taux de conversion importante, en général le couple activité et sélectivité varie avec la température et la pression partielle.

### **II .1.3- Stabilité**

L'activité et la stabilité des catalyseurs est requises pour différent réaction d'oxydation chimique.

La durée de vie des catalyseurs est liée à l'aspect économique des procédés.

## **II.5- Catalyseur oxyde de cobalt CoO**

Le catalyseur oxyde de cobalt est utilisé pour la synthèse des essences synthétiques (carburant diesel) à partir du gaz de synthèse (mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène :  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) par la réaction de Fischer-Tropsch (découverte en 1923). La synthèse de Fischer-Tropsch est une voie intéressante pour l'obtention de carburant diesel propre. En effet, l'hydrogénation du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de cobalt peut produire des alcanes de longue chaîne carbonée (C10 - C20). Lors de la deuxième guerre mondiale, l'Allemagne produisait des carburants synthétiques par la réaction de Fischer-Tropsch. Ce procédé amélioré est exploité

encore aujourd'hui en Afrique du Sud par la société SASOL (South African Synthetic Oil Limited).

Ces catalyseurs peuvent aussi être utilisés dans les pots catalytiques des automobiles, dans les fours de cuisson pour la dégradation catalytique des graisses, etc.

## II.6- Support catalytique

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le CA ne peut être employé en présence de  $H_2$  au dessus de 700 K, ni en présence d' $O_2$  au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production. De plus, après réaction, le CA peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [24]. La grande surface spécifique et la large distribution des pores du CA favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le CA est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine [24], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre qu'il n'y paraît. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes (principalement oxygène et azote).

Les CA sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Co, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [25].

## II.7- Caractérisation des catalyseurs

L'intérêt principal des caractérisations physiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés. Toutefois, l'établissement de corrélation entre les propriétés

physico-chimiques et les performances d'un catalyseur demandent l'utilisation de techniques de caractérisation in situ permettant de se rapprocher des conditions de la réaction.

Comme techniques de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs , on cite la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse texturale (BET), la réduction en température programmée (RTP) et la thermogravimétrie (TG).

### III.1- Déterpénération de l'huile essentielle d'orange

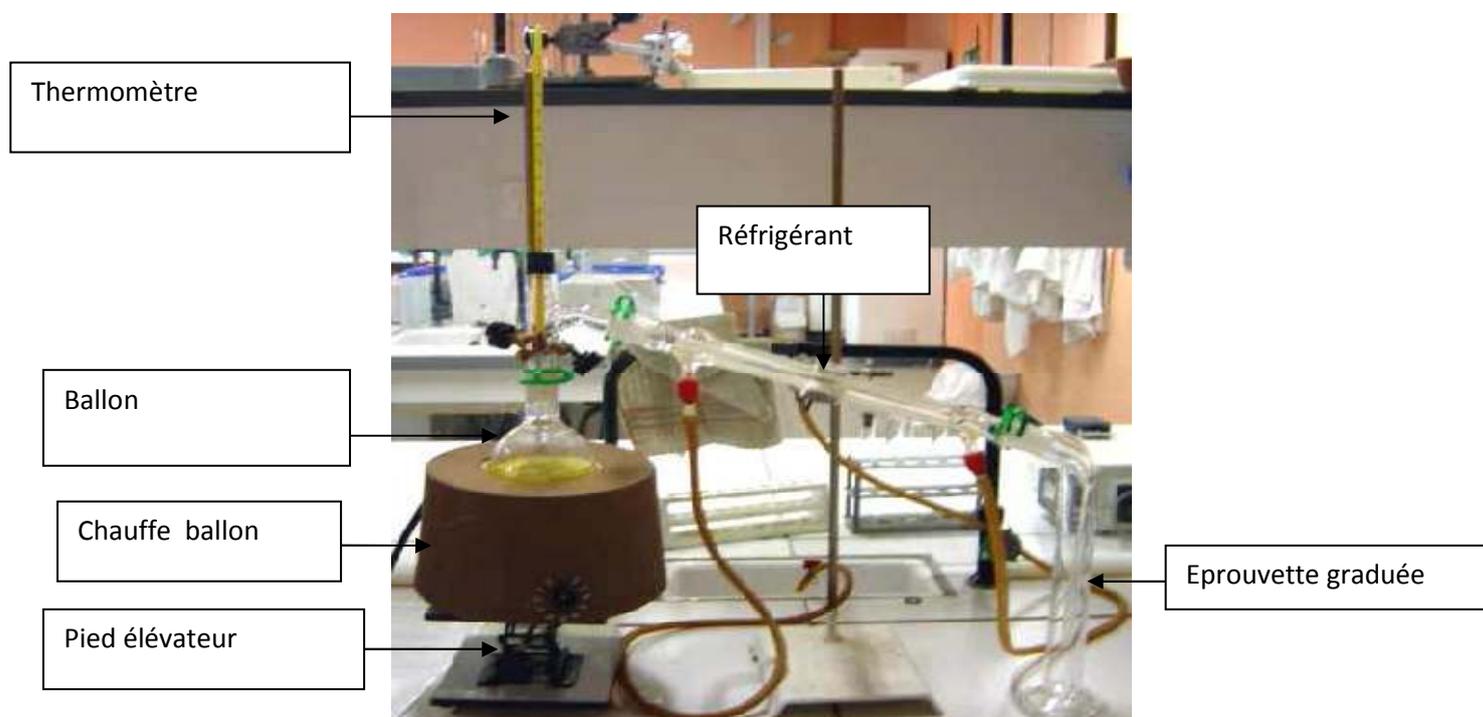
Nous avons acquis notre l'huile brute de l'unité de Zidane production des huiles essentielles et engrais biologique situé à Bouderbala willaya de Bouira.

Afin de purifier notre l'huile d'orange et augmenter sa concentration en limonène nous avons procédé à la déterpénération par distillation fractionné

#### III .1.1- Déterpénération par distillation de l'huile essentielle brute

Nous avons introduit 140 ml de l'huile essentielle brute dans un ballon. La température du chauffe ballon est maintenu à 150°C. Les vapeurs sont condensés au niveau du réfrigèrent qui est maintenu entre 10-15°C. Puis nous avons récupéré notre distillat dans un bécher.

Le produit est analysé par CPG pour déterminer en concentration la composition de notre l'huile.

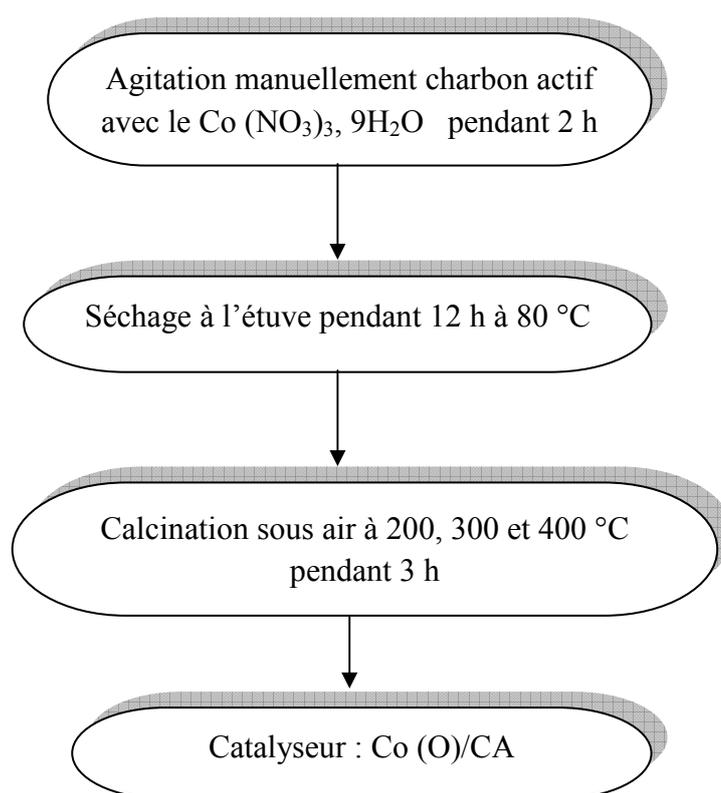


**Figure III.1** : Schéma de déterpénération par distillation de l'huile essentielle d'orange

### III.2- Préparation du catalyseur

Dans le cadre de notre travail, nous avons préparé des catalyseurs à base de cobalt par la méthode d'imprégnation. Le support sélectionné est du charbon actif en poudre dérivé commercial (la marque Riedl de Haën), ce dernier est ajouté après traitement thermique avec l'acide nitrique, cette opération est nécessaire pour éliminer les impuretés de surface.

Le support est ajouté pour adsorption après une mise en solution de nitrate de cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (de marque Panreac et de pureté 98%) à 10 % en poids de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  dans l'eau bidistillée. Le mélange pâteux ainsi obtenue est séché à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12h puis calcinée à 200, 300 et à  $400^\circ\text{C}$  sous courant d'air pendant 3 h. Les étapes de préparation du catalyseur par la méthode imprégnation sont représentées sur la figure III.1.



**Figure III.2 :** Etapes de préparation du catalyseur par la méthode d'imprégnation.

### III.3- Caractérisation de catalyseur

#### III.3.1- Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet la détermination de la nature des phases cristallisées. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin ( $d_{hkl}$  = distance inter réticulaire de familles de plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde  $\lambda$ ) par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

Avec n est l'ordre de diffraction.

L'appareil utilisé est un diffractomètre type *BRÜKER D5005* se compose : d'un tube scellé à anode de cuivre, alimenté par une haute tension (50 kV et 35 mA) et émettant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ), un goniomètre automatique vertical, équipé d'un scintillateur NaI comme détecteur, un monochromateur courbe en graphite placé entre l'échantillon et le détecteur et un micro-ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 10 à 80° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0,02° et une durée d'acquisition de 1 s par pas.

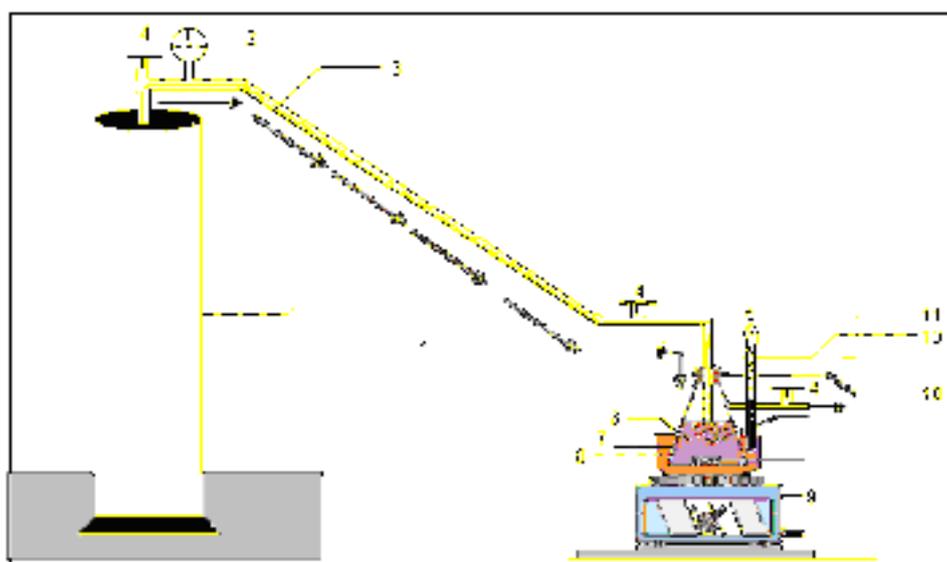
#### III.3.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier ont été enregistrés en transmission sur un appareil "*Perkin-Elmer Fourier Transform 1720-x*", sur une gamme entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les solides ont été broyés dans le KBr (150 mg) et comprimés sous une pression de 6 x 10<sup>5</sup> Pa (5 tonne).

### III.3- Oxydations du Limonène par le Co(O)

Les réactions ont été effectuées dans un ballon tri col de 50 ml bronché sur une bouteille d'Azote pour barbotage d'air (1 atm) et nous agitions à température ambiante température. La température étant maintenue à 64 °C avec un bain d'huile thermostatique. Nous mettons dans le ballon 50 mg de catalyseur d'oxyde de cobalt, et nous ajoutons 10ml d'oxydant ( $H_2O_2$ ) avec 2,34ml de limonène et 12,66ml de solvant. Le mélange réactionnel a été agité pendant 4 h. Les produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse de type GC-17A la marque SHIMADZU, le type de la colonne et (SE30).

Le schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène est représenté sur la figure III.3.



- 1- Bouteille d'Azote.      2- Manomètre.      3- Azote (gaz inerte) 4- Robinet à deux voies.      5- Thermo couplé      6- Mélange réactionnel.      7- Réacteur.      8- Huile      9- Plaque chauffante.      10- Pince      11- Statif.

**Figure III.3: Schéma d'installation de la réaction d'oxydation du limonène**

#### IV. 1- Déterpènation de l'huile essentielle d'orange

Les résultats de l'analyse CPG et GCMS de la composition de l'huile essentielle d'orange avant et après déterpènation sont représentés dans les tableaux IV.1 et IV.2

**Tableau IV.1 :** Composition de l'huile essentielle d'orange avant déterpènation

composés	Concentration en %
Limonène	90.4
myrcene	3.17
sabinienne	1.04
pinène alpha	0.86
linalol	0.80

**Tableau IV.2 :** Composition de l'huile essentielle d'orange après déterpènation

compose	T.R (min)	peak height	corr. area	corr. %max	% total
d-limonene	9.965	5777521	350268591	100.00%	100.00%

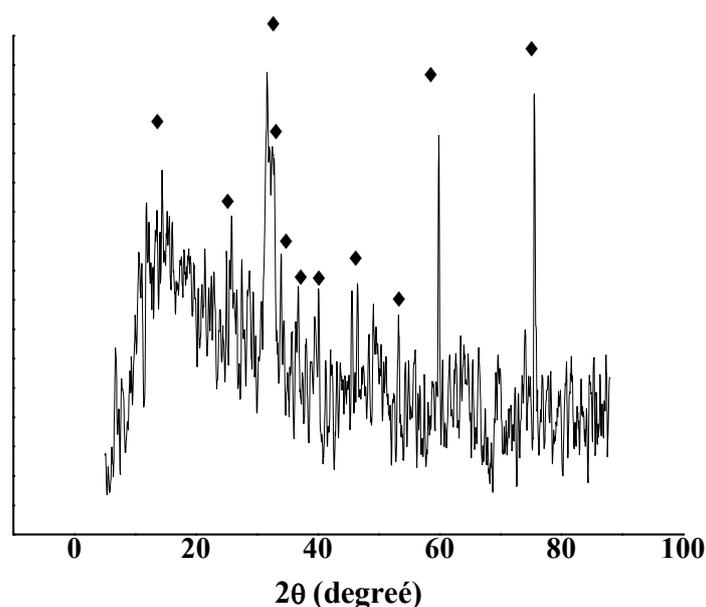
L'examen des résultats illustrés dans les tableaux IV.1 et IV. 2, montre que la concentration en limonène passe de 90.4 % dans l'huile essentielle brute à 100% dans le distillat.

Le procédé de déterpènation par distillation fractionnée, nous a permis d'obtenir une l'huile essentielle qui contient que du d-limonène. Nous pouvons prétendre que le réactif utilisé pour la réaction d'oxydation du limonène est pur.

## IV.2-Caractérisation du catalyseur

### IV.2.1 - Résultat de l'analyse DRX

Le spectre de diffraction des rayons- X de catalyseur, à 10 % en oxyde de cobalt, supporté sur le charbon actif est illustré par la figure II.1. A la température de calcination 400 °C, il vient de l'analyse de spectre que le cobalt est présent dans le solide à l'état de Co (III), dans sa variété allotropique  $\text{Co}_2\text{O}_3$  .



**Figure IV.1:** Diffractogramme de rayon X du solide  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$

(♦)  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

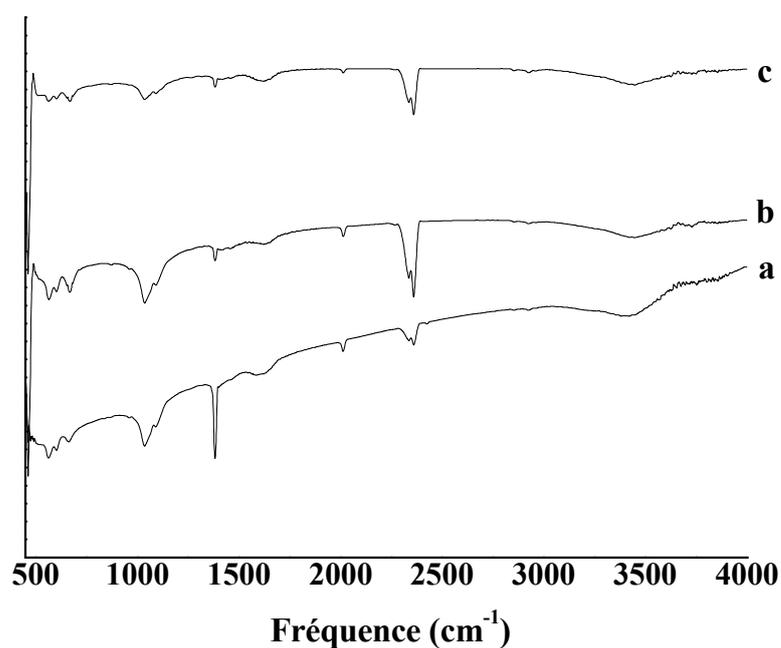
### IV.2.2- Résultat de l'analyse (FTIR)

L'interprétation des spectres de nos systèmes (Figures II.2 et II.3) montre une fréquence de vibration du groupement hydroxyle observée vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des groupements Co-OH. Le doublet dans la région  $2363\text{-}2332\text{ cm}^{-1}$  correspond aux bandes de rotation-vibration de  $\text{CO}_2$ . Le pic vers  $200\text{ à }0\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux espèces carbonyles CO.

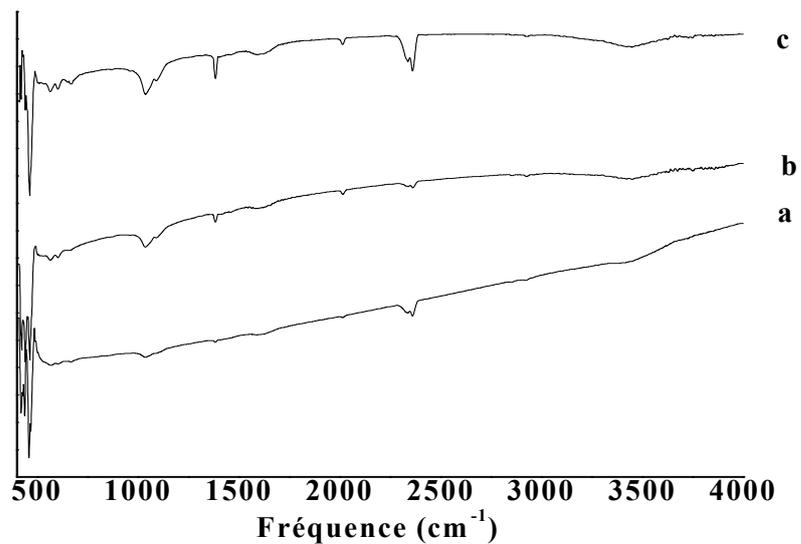
Une bande très intense vers  $1385\text{ cm}^{-1}$ , une pic à  $1600\text{ cm}^{-1}$  et les deux bandes aux alentours de  $1102\text{ et }1300\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations C-H. Les liaisons M-O et M-OH sont caractérisées par les bandes d'absorptions situés dans le domaine de

vibration  $675\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation de liaison Co-O et le partage du groupement OH entre les atomes Co et C.

En augmentant la température de calcination, les intensités des bandes de tous les pics ont diminué. Ces résultats indiquent que durant le traitement les impuretés de surface ont été éliminés.



**Figure IV.2 : Spectre Infra-rouge à Transformé de Fourier des systèmes 10 %  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CA}$  calciné à : (a)  $200^\circ\text{C}$  (b)  $300^\circ\text{C}$  (c)  $400^\circ\text{C}$ .**



**Figure IV. 3 : Spectre Infra-rouge à Transformé de Fourier des systèmes 5 % Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C calciné à: (a) 400°C (b) 300°C et (c) 200 °C.**

### IV .3- Test catalytique

L'oxydation catalytique du limonène par l'oxyde de cobalt CoO imprégné sur charbon actif à différent pourcentage, donne des taux de conversions qui sont regroupés dans le tableau IV.3

**Le Tableau IV.3** Taux de conversion avec différents pourcentages en catalyseur.

Echantillon	Conversion %
CoO 10% à 400°C	5.37
CoO 5% à 400°C	10.54
CoO 10% à 300°C	16.59
CoO 5% à 300°C	32.94

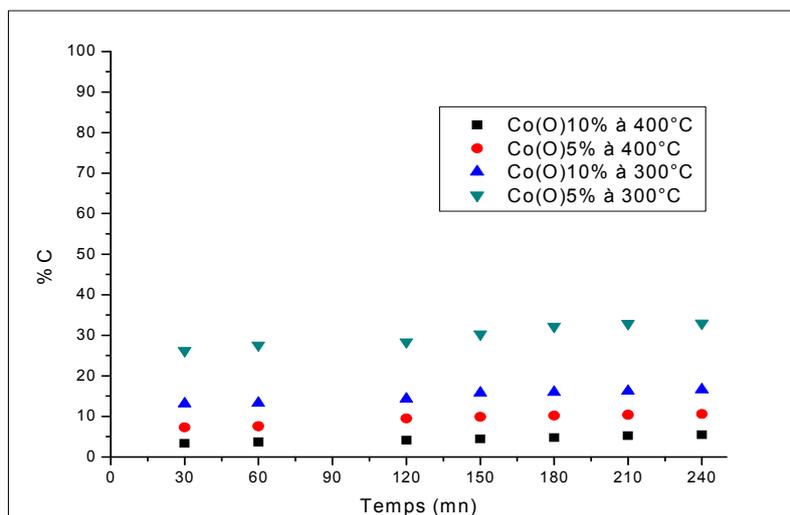
D'après les résultats du tableau IV.3, nous constatons que le taux de conversion du limonène varie de 5 à 33 % pour les échantillons de charbon actif à pilier au oxyde de cobalt. Nous constatons que la conversion du limonène dépend du taux d'imprégnation du catalyseur et de sa température de calcination.

Puisque une augmentation de la température de calcination de 100°C, diminue l'efficacité en conversion de moitié.

De plus le taux d'imprégnation par l'oxyde de cobalt sur le charbon actif révèle une augmentation de l'efficacité du catalyseur le moins imprégné vis-à-vis de la conversion de 300%.

Nous distinguons que le catalyseur d'oxyde de cobalt à 5 % et 300°C de calcination présente le taux de conversion en limonène le plus élevé.

L'évolution des taux de conversion globaux, de la réaction d'oxydation sur les quatre catalyseurs imprégnés par 5% et 10% de cobalt, en fonction de temps, sont illustrées sur la figure IV.4.



**Figure IV .4 :** Evolution des taux de conversion en fonction du temps

Nous constatons que le suivi de la réaction d'oxydation du limonène par les différents catalyseurs au cours du temps, montre que le taux de conversion du limonène augmente avec le temps et atteint un maximum à 3 h de réaction.

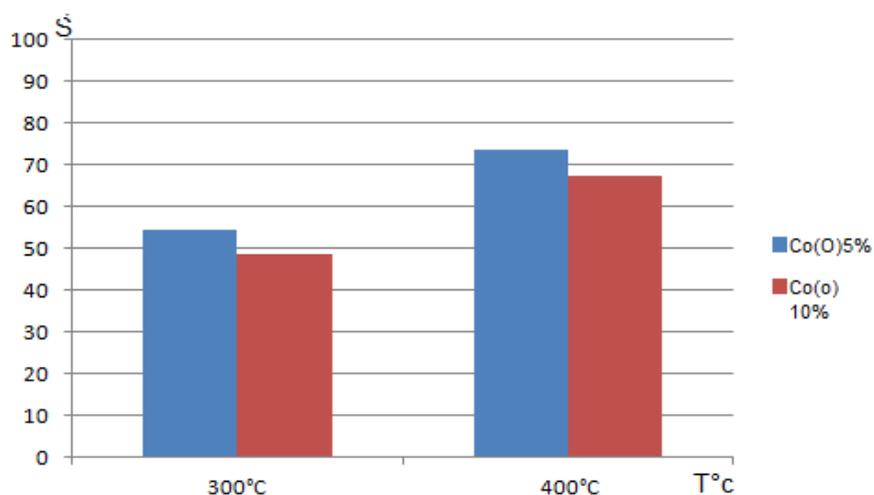
Le tableau IV.4 montre les résultats de la sélectivité en carvone identifié par GC-SM (voir annexe )

**Tableau IV.4** : Sélectivité en carvone avec différents catalyseur

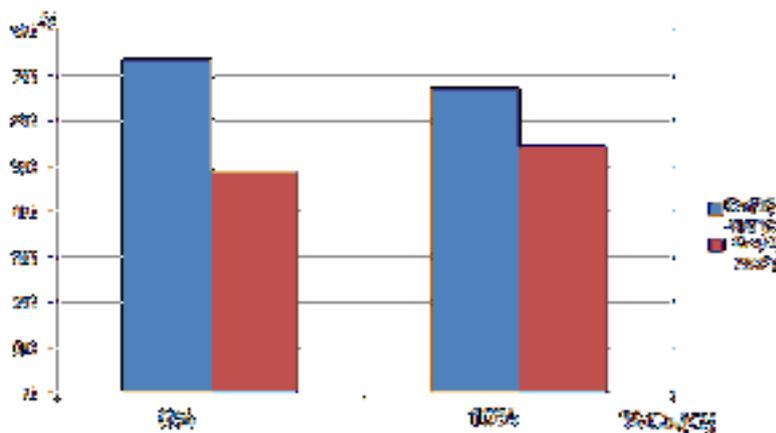
Echantillon	sélectivité %
CoO 5% à 400°C	73.52
CoO 10% à 400°C	67.34
CoO 10% à 300°C	54.56
CoO 5% à 300°C	48.78

Les résultats de la sélectivité en carvone sont très intéressants, elle varie de 48% à 73 %. La plus importante sélectivité est pour le catalyseur qui présente le plus faible taux d'imprégnation (5%) et calciné à 400°C. Nous constatons que le taux d'imprégnation agit sur l'activité catalytique de l'oxydation du limonène.

L'évolution de la sélectivité en carvone de la réaction d'oxydation du limonène en fonction la température et du pourcentage de catalyseur CoO sont présenté sur les histogrammes des figures IV.5 et IV.6.



**Figure IV.5** : Histogramme de la sélectivité en carvone en fonction de la température



**Figure IV.6 :** Histogramme de la sélectivité en carvone en fonction du pourcentage de CoO

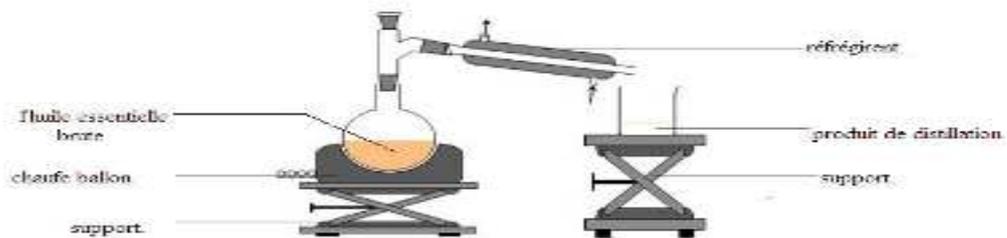
D'après l'historgramme de la figure IV.5, nous constatons que la sélectivité en carvone de la réaction d'oxydation catalytique du limonène augmente avec la température de calcination du catalyseur et que le catalyseur qui présente le faible taux d'imprégnation c'est lui qui donne la meilleur sélectivité.

La figure suivant monter le schéma d'un réaction d'oxydation catalytique :



**Figure III.A.3 : Schéma d'un réacteur d'oxydation de**

La figure suivant monter : Schéma de déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'orange



**Figure II.1 : Schéma de déterpènation par distillation de l'huile essentielle d'orange**

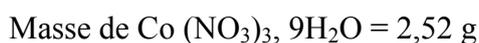
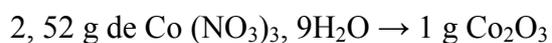
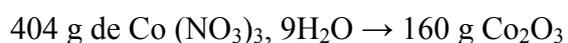
## A .2 .1 Exemple de calcul pour la préparation de Co(O)/ CA :

⊗ L'imprégnation de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  par le charbon à 10 % de Co(O)

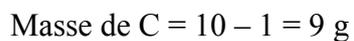


Masse de  $\text{Co}_2\text{O}_3 = 1 \text{ g}$

Masse de nitrates de fer correspond:



Masse de support C:



### Calcule le taux de conversion :

% conversion = (produit de la Ra totaux) / (produit totaux + réactif restant)

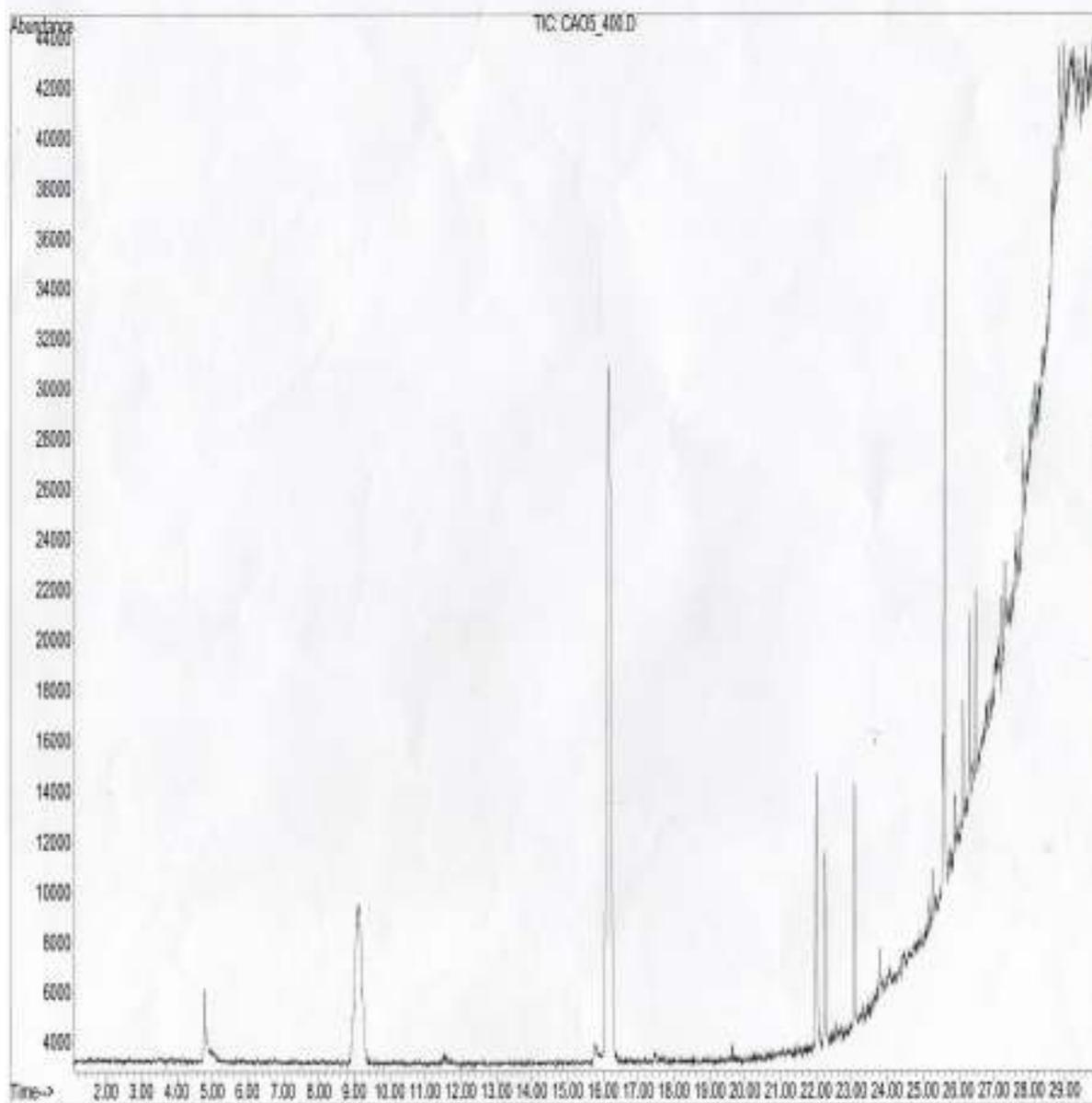
Produit de la Ra totaux = tous les pics - (pic solvant + pic réactif limonène)

Produit totaux + réactif restant = tous les pics - pic de solvant

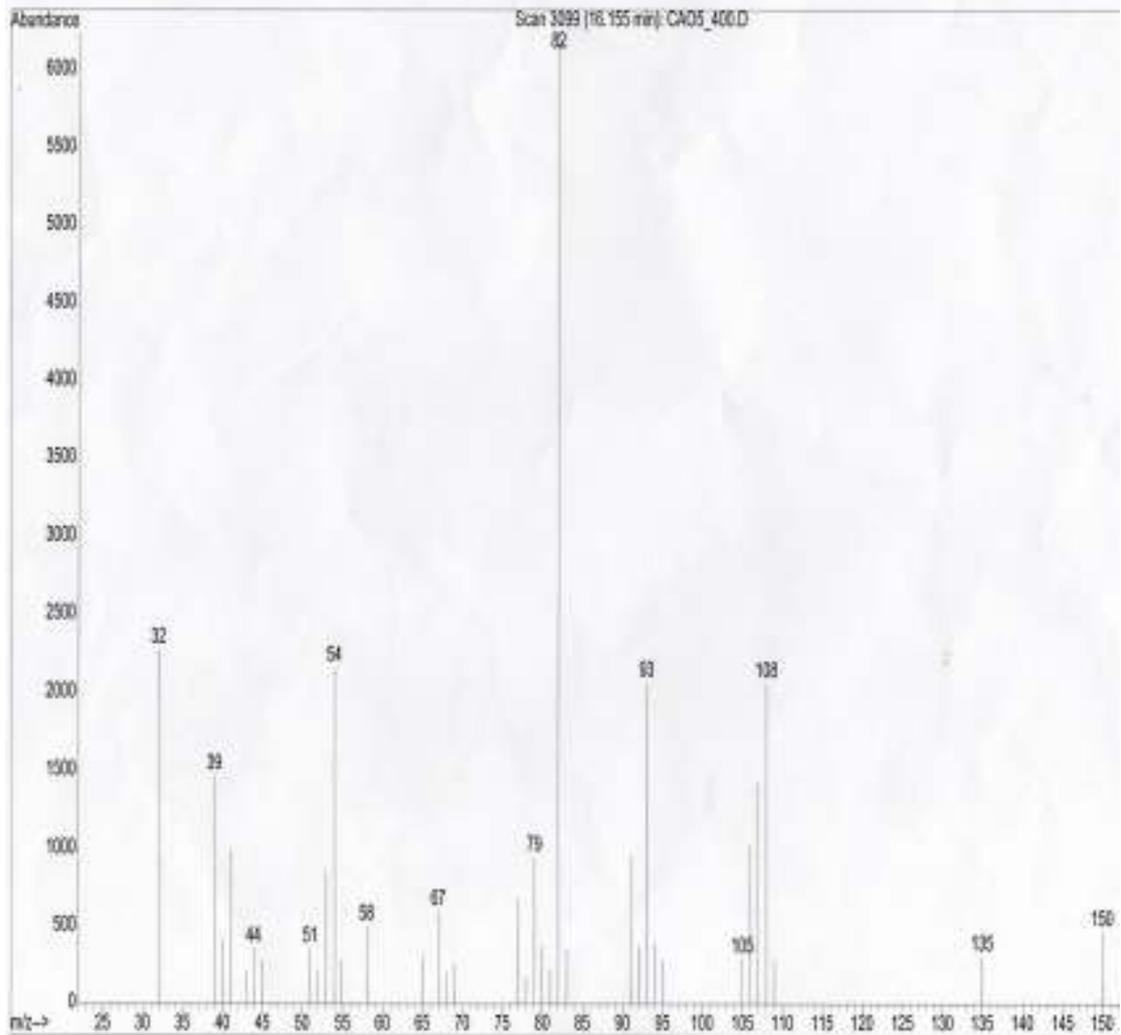
.

## L'analyse spectres de masse GCMS pour le produit d'oxydation :

File : C:\HPCHEM\1\DATA\CAC5\_400.D  
Operator :  
Acquired : 14 Aug 2011 18:39 using AcqMethod KHALED  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name:  
Misc Info :  
Vial Number: 1



File : C:\HPCHEM\1\DATA\CAOS\_400.D  
Operator :  
Acquired : 14 Aug 2011 18:39 using AcqMethod KHALED  
Instrument : GC/MS Ins  
Sample Name:  
Misc Info :  
Vial Number: 1



# Références

- [1] Bouwmeester H.J.; Gershenzon "Plant Physiolog" ; journée sur les huiles Essentielles, 9,120,879 (1999)
- [2] Jean Bruneton, Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales, Techniques et Documentation, 3e édition, 1999 (ISBN 2-7430-0315-4)
- [3] Georges Sens-Olive, « Les huiles essentielles - généralités et définitions », dans Traité de phytothérapie et d'aromathérapie, éd. Maloine, 1979, p. 143-144
- [4] Crawford R.J., Erman W.F.; huiles essentielles J. Am. Chemo. Soc; 94, 4298 (1972)
- [5] Broaddus C.D; "Organic Chemistry", Edition Dutch Pharmacopoeia, 1966-45-123 (1966) .
- [6] Palleros D.R. ;" Experimental Organic Chemistry", Edition John Wiley & Sons 2000-142-987(2000)
- [7] Mira B., Blasco M., Berna A., Subirats S. ; "Méthodes des extractions". Journal of Supercritical Fluids, 14, 95 (1999)
- [8] Arce A., Marchiaro A., Rodriguez O., Soto A. ; " extraction des huiles". AIChE Journal , 52, 2089(2006)
- [9] Crawford R.J., Erman W.F., Broaddus C.D. ; huiles essentiels d'orange J." Am. Chem. Soc";1972, 94, 4298(1972)
- [10] Villecco M.B., Catalan C.A.N., Joseph-Nathan P. huile essential. j Tetrahedron 2003, 59, 959(2003)
- [11] Burdock G.A., Fenaroli's; Handbook of Flavour Ingredients, J. Am Chim, 23, 178(1995)
- [12] Missick, P.;"Health and Safety Impacts of Citrus-Based Terpenes in Printed Circuit Board Cleaning ; J Am. Chim 1993-45-567(1993)
- [13] Missick, P.;"Health and Safety Impacts of Citrus-Based Terpenes in Printed Circuit Board Cleaning"; J. Am . Chim 1993-45-567(1993)
- [14] Matura M., Goossens A., Bordalo O., Garcia-Bravo B., Magnusson K., Wrangsjö et K., Karlberg A.T. ; "les huiles essentielles d'oranges". J. Am. "Acad. Dermatol"; 47, 709(2002)
- [15] Vartiainen E., Kulmala M., Ruuskanen T.M., Taipale R., Rinne.les huiles essentiels d'orange . J. Toxicology and Applied Pharmacolog";2006, 40, 7882(2006)

- [16] De Carvalho, C. C. C. R ; Da Fonseca, M. M. R. « Carvone : j Chimie alimentaire 2006, 95, 413-422 (2006) .
- [17] Wagner. , G; cavone. Chemische Berichte. J. Org. Chim **1894**, 27, 2270(1894)
- [18] Bordenca C., Allison R.K., Dirstine P.H. oxydation des huiles essentiels. J Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 1196 (1951).
- [19] Alexander D. Silva; wacker pd  $\text{cl}_2$ - $\text{cl}_2$  catalytic oxidation process oxidation of limonene; days of Catalysis Communications 3, 435-440 (2002)
- [20] M.Ramos . Oxidation of limonene over carbon anchored transition metal Schiff base complexes; days of Catalysis Today 102, 67-77 (2005)
- [21] Maria Virginia cagrolio. silylation effect on the activity and selectivity the limonene oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  ; days of Catalysis Today ;107, 397-403 (2005)
- [22] Olivera P., “Limonene oxidation over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalysts” ; days of Catalysis Today .118, 307-314 (2006)
- [23] Saikia L. “Comparative catalytique activity of Mn (salen) complexes grafted on SBA- 15 fonctionalized withe amine selective aerial oxidation of limonene” ; Days of Catalysis Today ;104, 225-235 (2007)
- [24] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M.; “Activated carbons from lignocelluloses materials by chemical and/or physical activation” ; Journal of Catalysis; 1111-1118 (1992)
- [25] Calafat A, Laine J, López-Agudo A, Palacios JM. “Effect of Surface Oxidation of the Support on the Thiophene Hydrodesulphurization Activity of Mo, Ni, and NiMo Catalysts Supported on Activated Carbon” ,. Journal of Catalysis; 162: 20-30 (1996)

## *Conclusions*

Dans l'objectif de substituer un solvant organique pétrochimique toxique a un solvant "vert" qui est issue des déchets de l'industrie agro-alimentaire, afin de valoriser les déchets industrielles.

Pour protéger l'environnement, nous avons réexploité les déchets alimentaires d'écorces d'oranges par distillation pour obtenir le monoterpène "Limonène". Ce dernier est utilisé comme réactif d'oxydation catalytique par le charbon actif imprégné par l'oxyde de cobalt pour produire un composé à forte valeur ajoutée la carvone.

L'objet de ce travail est la réaction d'oxydation du limonène en carvone par le système "catalyseur d'oxyde de cobalt/CA / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>"

Le catalyseur CoO est préparé par la méthode d'imprégnation. Le support sélectionné est le charbon actif commercial.

La caractérisation des catalyseurs préparés est réalisée par diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).

L'analyse par DRX montre la présence du cobalt dans le solide à l'état de Co (III), dans sa variété allotropique Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La spectroscopie infra rouge de transformé de Fourier (FTIR) montre la présence de bandes caractéristiques :

Fréquence de vibration du groupement hydroxyle observée vers 3400 cm<sup>-1</sup> indique la présence des groupements Co-OH. Le doublet dans la région 2363-2332 cm<sup>-1</sup> correspond aux bandes de rotation-vibration de CO<sub>2</sub>. Le pic vers 200 à 0 cm<sup>-1</sup> est attribué aux espèces carbonyles CO.

Les liaisons M-O et M-OH sont caractérisées par les bandes d'absorptions situés dans le domaine de vibration 675-450 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de déformation de liaison Co-O et le partage du groupement OH entre les atomes Co et C.

Le test catalytique d'oxydation du limonène sur le charbon actif à pilier à l'oxyde de Cobalt, montre que le taux de conversion du limonène varie de 5 à 33 % pour les différentes proportions d'imprégnation et température de calcination du catalyseur.

Les sélectivités en carvone sont très intéressantes, elle varie de 48% à 73 %. La plus importante sélectivité est pour le catalyseur qui présente le plus faible taux d'imprégnation (5%) et calciné à 400°C. Nous constatons que le taux d'imprégnation agit sur l'activité catalytique de l'oxydation du limonène.

En perspective, une étude sur l'acidité du charbon actif imprégné par l'oxyde de cobalt pour voir son efficacité par rapport au taux d'imprégnation optimum et la température de calcination adéquate vis-à-vis des réactions d'oxydations.