



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à la
FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par

ZIDOURI OUAHIBA

Sur le thème

*Valorisation d'une molécule issue de la biomasse algérienne (furfural).
Préparation et caractérisation d'HDL à base de Ni/Al*

Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	KIBOU Zahira	MCA à l'université d'Ain Temouchent
Encadreur	BACHIR Redouane	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs	BENDAHOU Karima, AMEUR Nawel	MCA à l'Université de Tlemcen, MCB à l'ESGEE d'Oran.

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

.....

Dédicaces

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et
qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de
persévérance.*

A mes grandes mères

A mon fiancé

A mes sœurs Souad, Fatima ainsi que leurs époux

A mes frères Ismail et Ahmed

A tous ceux qui me sont chers

.....

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen sous la direction de Monsieur CHOUKCHOU BRAHAM Nourredine professeur à l'université Abou bekr belkaid-Tlemcen.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Monsieur BACHIR Redouane professeur à l'université de Tlemcen, pour toute la diligence qu'il m'a consentis tout au long de l'élaboration de ce mémoire par ses encouragements et ses précieux conseils.

Je voudrais, aussi, remercier très sincèrement Madame KIBOU Zahira maitre de conférences à l'université d'Ain Temouchent, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie également madame BENDAHOU Karima maitre de conférences à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle a bien voulu me réserver en acceptant de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à mademoiselle AMEUR Nawel maitre de conférences à l'ESGEE d'Oran, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à tous mes enseignants pour la bonne formation qu'on m'a transféré durant ces deux dernières années, les professeurs R.Bachir, L. Cherif, A.Choukchou Braham, , S.Bedrane, K.Bendahou, I.Rekkeb et S.Korso pour leurs efforts déployés.

J'adresse mes sincères remerciements à madame BERRAHOU Ghezlane doctorante en 4^{ème} année, pour son aide précieuse durant mon stage, son assistance, sa disponibilité, ses encouragements ainsi que ses qualités humaines qui m'ont aidée à réaliser ce travail.

Je tiens à remercier également les ingénieurs du laboratoire particulièrement Mlles MOKRI Fatima et NACER Amina.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail.

.....

Sommaire:

-Abréviations.

-Introduction Générale. 1

Chapitre 1: Partie bibliographique

I-Introduction. 2

II- Définition de la biomasse. 2

III-Classification de biomasse. 2

IV-Définition de la biomasse lignocellulosique. 2

V- Le furfural. 3

V-1-Définition du furfural. 3

V-2-Propriétés du furfural. 3

V-3-Production du furfural. 4

V-4-Utilisation et application du furfural. 5

VI-Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires. 6

VI-1- Historique de la découverte. 6

VI-2-Structure des HDLs. 6

VI-3-Composition des feuilletts. 7

VI-4-Composition de l'espace interfoliaire. 7

VI-5-Taux de substitution. 7

VII-Méthodes de synthèse 8

VII-1-La coprécipitation. 8

VII-2-La méthode de l'urée. 9

VII-3-L'échange anionique. 9

VII-4-La reconstruction. 9

VIII-Domains d'applications des hydrotalcites. 9

VIII-1- Catalyse redox. 9

VIII-2-Catalyse basique.	9
VIII-3-Environnement.	9
VIII-4-Pharmacie.	10
VIII-5-Electrochimie.	10
IX-Application des HDLs en catalyse.	10
Références.	11

Chapitre 2 : Partie expérimentale.

I-Méthode de préparation.	13
I-1-Synthèse des HDLs.	13
I-1-1-Méthode de coprécipitation.	13
I-1-2-Méthode de l'Urée.	14
II-Characterisation.	15
II-1-Diffraction des rayons x.	15
II-1-2- Principe de diffraction des rayons X.	16
II-2-Spectroscopie à transformée de fourier(IRTF).	17
II-3-L'adsorption /désorption de N2.	17
III-Test catalytique.	18
III-1-Mode opératoire.	20
III-2-Analyse des produits.	20
III-2-1-Chromatographie liquide à haute performance HPLC.	20
Références.	21

Chapitre 3 : Résultats et discussion.

I-Characterisation par diffraction des rayons X.	23
II-Characterisation par adsorption / désorption d'azote.	25
III-Characterisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	27

IV-Test catalytique.	30
Références.	31
Conclusion générale.	32

.....

Abréviations:

HDL: Hydroxydes doubles lamellaires.

FAL : 2-Furaldéhyde (furfural).

HMF: 5- Hydroxyméthylfurfural.

FDCA: Acide 2,5-furandicarboxylique.

H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène.

AS : Acide succinique.

PP: Polypropylène.

PS: Polystyrène.

MO: Méthyle orange.

BET: Brunauer, Emmett et Teller.

DRX: Diffraction des rayons X.

FTIR: Infrarouge à transformé de fourier.

FA: Acide fumarique.

FuA: Acide furoïque.

.....

Introduction générale

L'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme matière renouvelable, de faible coût, est un enjeu majeur pour les différentes industries chimiques (Energie, intermédiaires chimiques, produits pharmaceutiques, agroalimentaires,....).

La biomasse Lignocellulosique est majoritairement constituée de cellulose, hémicellulose et lignine. Elle représente une matière riche en hydrocarbures pouvant servir de source inépuisable pour la production de produits chimiques organiques.

En effet, il existe des procédés permettant d'en extraire des molécules plateformes comme le furfural. Cependant, la transformation de ces molécules en produits à plus haute valeur ajoutée à travers des procédés économiquement viables reste un challenge très important pour la recherche scientifique.

Par ailleurs, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentent une classe de matériaux de plus en plus intéressants. Ils sont exploités dans différents domaines comme la médecine, la dépollution, ...etc.

L'une des utilisations les plus prometteuses de ces HDL est la catalyse en raison de leurs faibles couts, leur capacité d'échange ionique et la possibilité de les synthétiser avec une très grande pureté.

Cette étude à pour objectif de préparer des HDL à base de Ni et de Al avec différent rapports Ni/Al en utilisant différentes méthodes de préparation. Ces matériaux sont ensuite caractérisés par DRX, BET, FTIR et enfin, testés en réaction d'oxydation du 2-furaldehyde (furfural).

Le manuscrit est organisé en trois chapitres comme suit:

- Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques rappels bibliographiques portant sur la biomasse, la molécule plateforme du furfural et des hydroxydes doubles lamellaires.
- Le second chapitre est dédié à la partie expérimentale.
- Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

I-Introduction:

La biomasse végétale constitue une importante réserve de matière première carbonée [1]. L'utilisation de la biomasse comme matière renouvelable pour diversifier les ressources est donc un enjeu majeur, que ce soit d'un point de vue énergétique ou concernant la production d'intermédiaires chimiques. La biomasse lignocellulosique représente une source très importante de carbone renouvelable disponible en large quantité [2].

II-Définition de labiomasse :

La biomasse est définie comme étant l'ensemble des matières organiques renouvelables, provenant directement d'un processus biologique. Les sources de biomasse utilisées dans la production d'intermédiaires sont très variées [3].

III-Classification de biomasse: Il existe différentes classifications de biomasse, citons [3] :

- **La biomasse naturelle:** Produite par les écosystèmes naturels sans intervention humaine.

- **Les cultures énergétiques:** Il s'agit de cultures dédiées uniquement à la production d'énergie, et non à des fins alimentaires.

Elles peuvent être divisées en deux types:

- ✓ **Les cultures à croissance rapide:** Comme l'eucalyptus ou le peuplier.

- ✓ **Les cultures d'espèces végétales annuelles:** Comme le cardon cynara.

- **La biomasse résiduelle:** Filière des biocarburants liquides de deuxième génération. Elle est générée par les résidus des processus de production agricole, forestière et industrielle.

IV-Définition de la biomasse lignocellulosique :

Le terme de « biomasse » regroupe tous les types de matière organique provenant d'un Processus biologique [2]. Elle se constitue de trois composés majeurs: **La cellulose (40-50%):** Est le polysaccharide le plus présent dans la nature. **L'hémicellulose (25-35%):** Qui est un polysaccharide linéaire/réticulé. **La lignine (15-20%):** C'est un polymère naturel complexe et irrégulier. Les trois éléments de la biomasse sont intimement liés entre eux. La figure 1 montre la structure de la biomasse lignocellulosique.

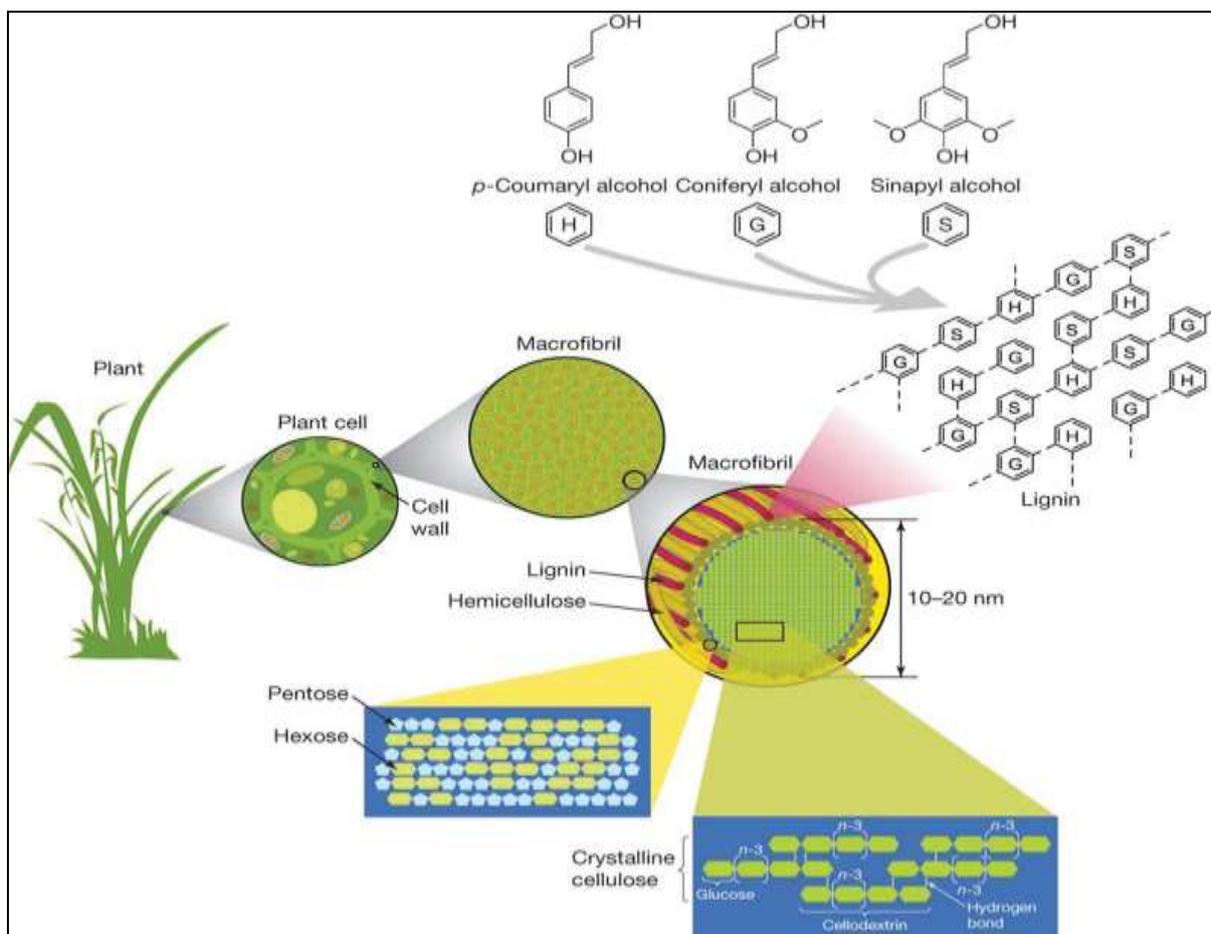


Figure1: Structure de la biomasse lignocellulosique [2].

V-Le furfural:

V-1-Définition:

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique, avec la structure cyclique (furane). Sa formule chimique est $C_5H_4O_2$. Ce dernier est le précurseur de nombreux composés furaniques et se trouve impliqué dans de nombreuses synthèses catalytiques menant à des produits chimiques à haute valeur ajoutée [2].

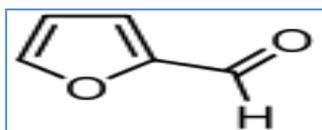
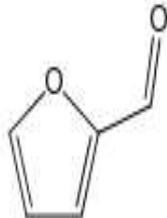


Figure2: 2-Furaldehyde

V-2-Propriétés du furfural :

Le furfural est l'une des molécules plateformes produites à grande échelle à partir de la biomasse lignocellulosique. Sa formule chimique ($C_5H_4O_2$) a été déterminée au début du vingtième siècle par le chimiste écossais John Stenhouse qui a réussi à le produire à partir de rafles de maïs et du son d'avoine par hydrodistillation en milieu acide sulfurique [1]. Le tableau 1 regroupe les propriétés physico-chimiques du furfural.

Tableau1: Propriétés physico-chimiques du furfural [1].

N° CAS	98-01-1
Nom IUPAC	Furan-2-carbaldéhyde
Formule développée	
Formule brute	C ₅ H ₄ O ₂
Apparence	Liquide incolore à jaune, d'odeur caractéristique
Masse molaire	96,08 g mol ⁻¹ (C 62,5 %, H 4,2 %, O 33,3 %)
Température d'ébullition	162 °C
Solubilité à 20 °C	Dans l'eau 83 g L ⁻¹ , totalement soluble dans les solvants organiques
Masse volumique à 20 °C	1,159 g mL ⁻¹

V-3-Production du furfural:

Les Dérivés de furannes sont obtenus par élimination de trois molécules d'eau à partir de monosaccharide, sont des intermédiaires utiles dans la bio-raffinerie. Par exemple, le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et le 2-furaldéhyde (furfural) [4].

Le furfural est obtenu par la déshydratation du xylose en présence d'un catalyseur acide minéral. L'hémicellulose dans la biomasse est hydrolysée et le xylose est déshydraté en furfural comme le montre la figure 3. Cependant, le catalyseur acide homogène tel que H₂SO₄ et H₃PO₄ ont produit des effluents toxiques à partir d'acide minéral. Des études antérieures sur le développement des catalyseurs acides hétérogènes pour la déshydratation du xylose, en se concentrant sur les problèmes rencontrés couramment par les catalyseurs à base d'acide minéral comme une toxicité élevée, une récupération corrosive et difficile [5]. Dans le but de réduire ou d'éliminer les effluents acides générés par les procédés traditionnels de fabrication du furfural, de nombreux systèmes catalytiques hétérogènes ont été étudiés afin de se passer de l'utilisation des milieux acides forts homogènes et des conditions de températures et de pressions excessives de vapeur d'eau. Parmi ces systèmes catalytiques on trouve les zéolithes acides, les hétéropolyacides, les oxydes dopés, les résines acides et les chlorures métalliques [1].

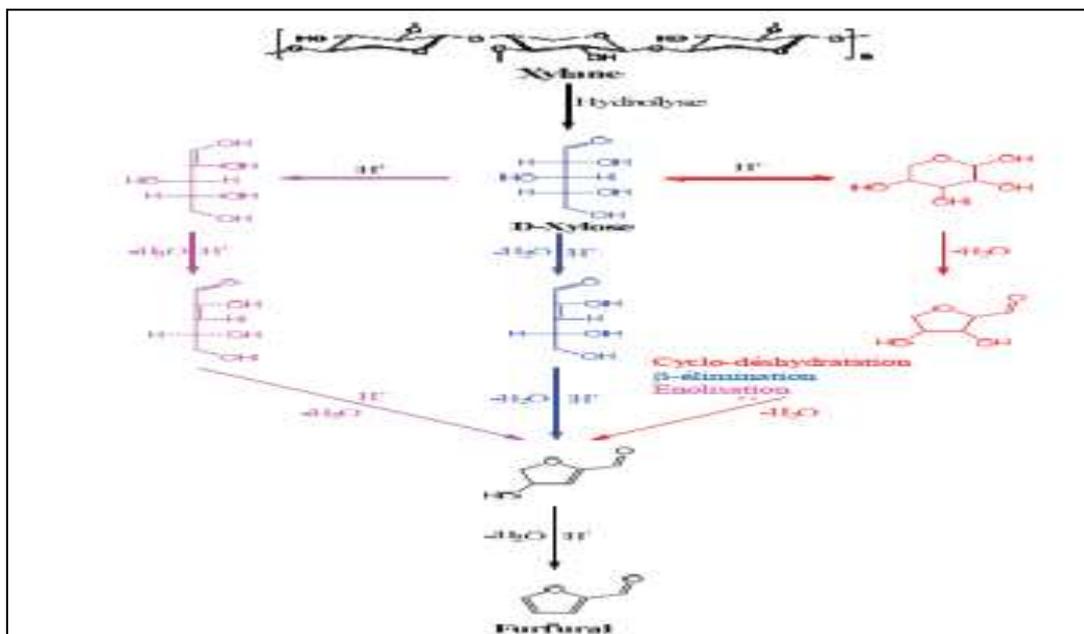


Figure 3: Mécanisme de déshydratation du xylose en furfural [1].

V-4-Utilisation et application du furfural:

Grace a sa grande solubilité dans de nombreux solvants organiques et du fait qu'il soit facilement recyclable par distillation, le furfural est largement utilisé dans l'industrie notamment pour dissoudre les composés aromatiques, et autres oléfines insaturées. Le furfural peut également être utilisé lors de la production de résines phénoliques, et plus largement lors de la fabrication de composés pour les industries automobiles ou il est connu comme étant solvant réactif [2]. Le furfural est largement employé comme précurseur lors de la synthèse de nombreux composés furaniques et d'alcool comme le montre la figure 4.

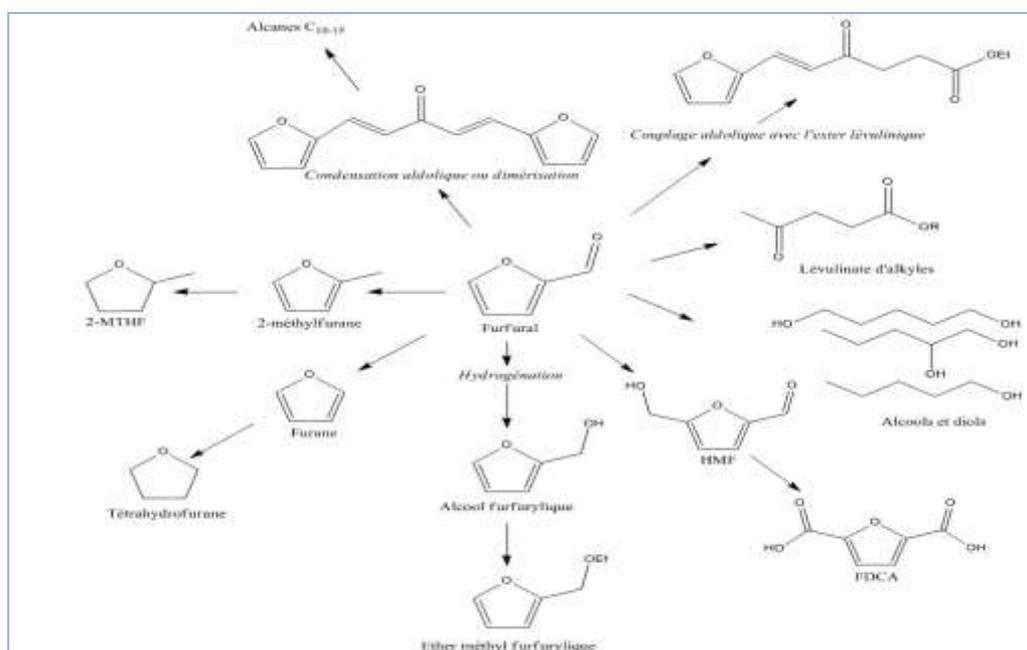


Figure 4 : Quelques composés pouvant être issus du furfural [2].

VI-Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires :

Les hydrotalcites sont des hydroxydes doubles lamellaires synthétiques ou naturels. Ils ont récemment attiré une grande attention dans beaucoup de domaines technologiques importants, tels que la catalyse, la nanomédecine, la séparation et la nanotechnologie, en raison de leurs propriétés intéressantes dans l'échangéabilité des anions, la flexibilité, la composition et la biocompatibilité [6].

VI- 1-Historique de la découverte :

Les hydrotalcites ou argiles anioniques appartiennent à la famille des HDLs, sont plus rares à l'état naturel que les argiles cationiques mais plus aisément synthétisables au laboratoire.

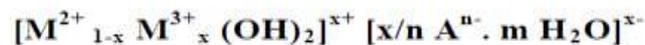
Le premier composé hydrotalcite a été découvert en 1842, Ce dernier est un minéral réductible en poudre blanche semblable au talc. Mais la première description structurale des hydroxydes doubles lamellaires a été établie en 1910 [7]. Leur structure s'apparente à celle de l'hydrotalcite naturel de Magnésium-Aluminium hydroxycarbonaté de formule générale: $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ [8].

Depuis la fin des années soixante, les HDLs font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène [9].

VI-2-Structure des HDLs :

Les HDL sont une famille d'argiles anioniques synthétiques composées de matériaux inorganiques de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [10], constitués d'octaèdres, qui sont reliés par des groupements hydroxyles, et forment un réseau hexagonal de type CdI_2 [8]. La structure des feuillets HDLs est représentée dans la figure 5.

La formule générale peut s'écrire :



$$x = n (\text{M}^{3+}) / n (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$$

- M^{2+} : est un métal divalent tels Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
- M^{3+} : est un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}
- A^{n-} : étant l'anion de compensation CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- ,.....
- n : charge de la couche; m : nombre de molécules d'eau.

Cette formule montre qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec de stoechiométries différentes.

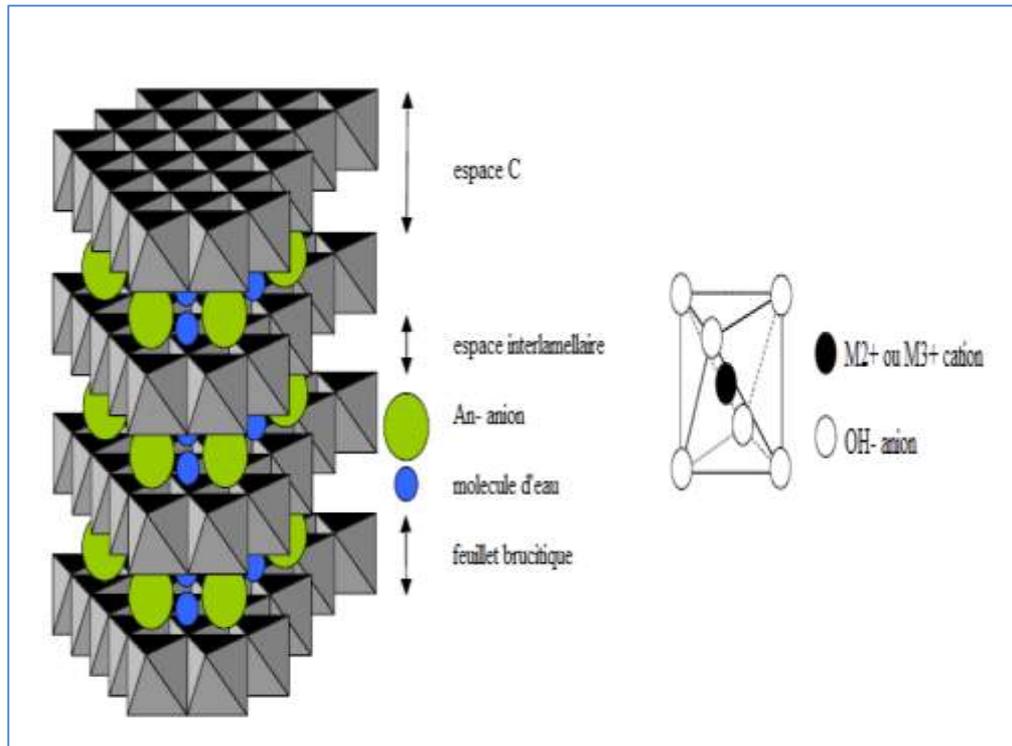
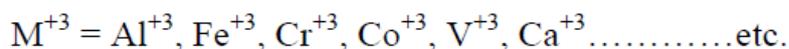
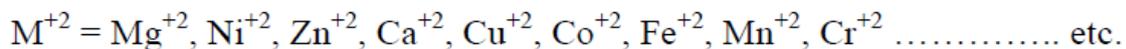


Figure 5 : Structure des feuillets HDLs [11].

VI-3-Composition des feuillets:

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être substitués pour conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium comme dans l'hydrotalcite naturelle.



Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalents et 0,62-0,69 Å pour les trivalents. Avec l'exception notable pour Al: 0,53 Å.

VI-4- Composition de l'espace interfoliaire:

Le domaine interfoliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. Cette région est également appelée « espace de Van der Waals ».

De nombreux paramètres influencent l'espacement interfoliaire. Par exemple, la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau peuvent largement contribuer aux changements structuraux observés.

VI-5-Taux de substitution x :

Représente une partie de cations trivalents substitués dans les couches d'hydroxydes. Elle est définie par le rapport suivant:

$$x = n M^{3+} / n (M^{2+} + M^{3+}).$$

L'obtention d'une structure de type hydrotalcite nécessite que la valeur de x soit comprise entre 0,10 et 0,5, mais pour des valeurs de x comprises entre 0,2 et 0,35 on peut obtenir une structure pure, avec des valeurs de x hors de cet intervalle on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes [12].

VII-Méthodes de synthèse:

Les HDLs sont des matériaux simples et faciles à synthétiser. Les méthodes de synthèse les plus courantes sont la Coprécipitation, l'échange anionique et la reconstruction, La figure 6 montre les méthodes de synthèse usuelles des hydrotalcites. Ces dernières permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites, leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc.

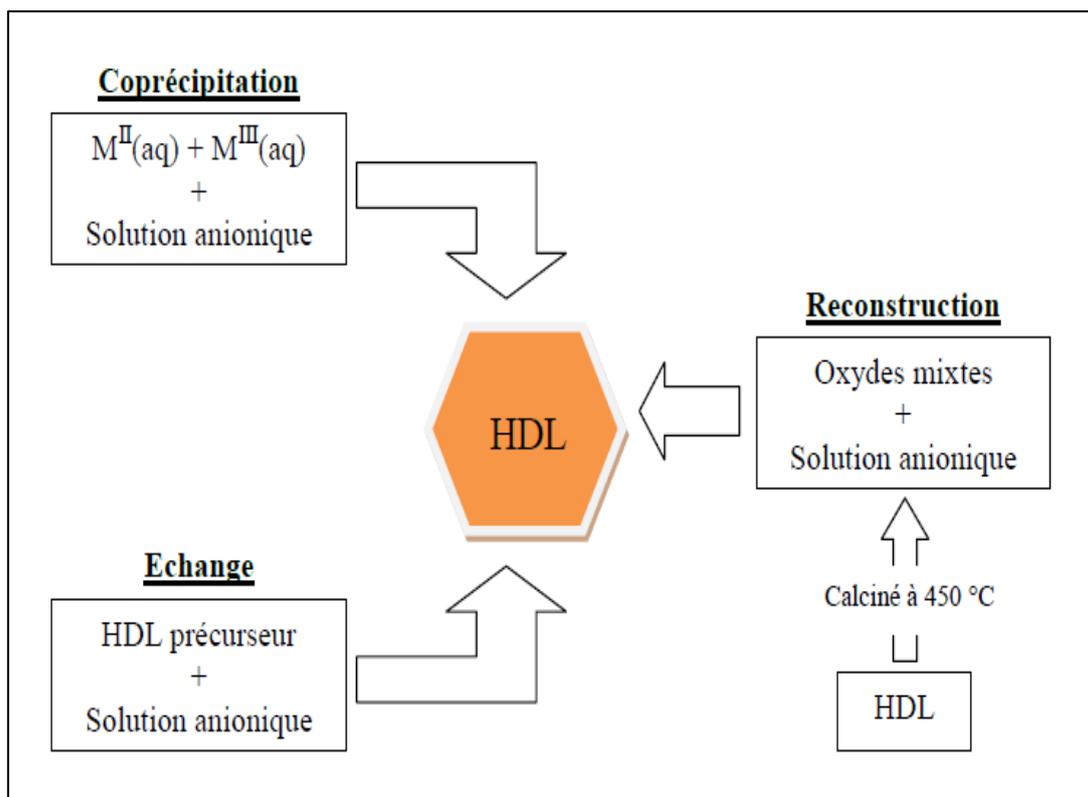


Figure 6: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs [7].

VII-1-La coprécipitation:

C'est la méthode la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des HDLs avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les interfeuillets. Cette méthode consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique (généralement la soude et le bicarbonate du sodium) de façon à maintenir le pH à une valeur souhaitée [13].

VII-2- la méthode de l'urée:

Cette méthode consiste à utiliser l'urée comme agent précipitant des solutions métalliques homogènes. L'urée est une base faible de Bronsted ($pK_b=13.8$), très soluble dans l'eau, son hydrolyse peut être facilement contrôlée par le contrôle de la température de la réaction.

VII-3-L'échange anionique:

L'échange anionique est une méthode de synthèse qui consiste à mélanger les HDLs précurseurs avec une solution anionique. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables.

VII-4-La reconstruction:

La méthode de reconstruction se base sur une propriété particulière des HDLs appelée « effet mémoire ». Lorsqu'on calcine une phase HDL (à une température n'excédant pas à 450°C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. L'effet mémoire permet la reconstruction de la structure originale d'hydrotalcites après la mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler [14-15].

L'intérêt de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination.

VIII-Domains d'applications des hydrotalcites :

Les matériaux HDL ont été étudiés pour leur utilisation comme catalyseur, photocatalyseur, adsorbant, anion échangeur et médicaments. Ces applications dépendent de leur structure en couche, porosité, surface, la forme et la distribution granulaire.

VIII-1-Catalyse redox:

Les HDLs sont utilisés dans le reformage des hydrocarbures, la réaction de méthanation de CO (à partir d'hydrotalcites à base de nickel) et dans la synthèse du méthanol à basse et à haute pression [16].

VIII-2-Catalyse basique :

Les oxydes obtenus après traitement thermique (500°C) des hydrotalcites interviennent dans plusieurs réactions tel que : la polymérisation, la déshydrogénation, la condensation, l'alkylation et l'aldolisation [17].

VIII-3-Environnement :

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés comme adsorbant pour piéger les polluants organiques ou inorganiques, en raison de leurs capacités d'échange [18].

VIII-4-Pharmacie:

Les hydrotalcites ont été utilisés comme des antiacides pour traiter les ulcères gastriques. La capacité d'adsorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti-inflammatoires.

VIII-5-Electrochimie:

Les hydrotalcites ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques.

IX-Application des HDLs en catalyse :

En 2014, P. Manash et al [19], ont réussi à synthétiser Ni-Al-HDL par la méthode de coprécipitation à partir de leurs sels de nitrates. Le Ni-Al-HDL a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination du colorant de méthyle orange (MO), le potentiel d'adsorption a été étudié avec succès par des expériences d'adsorption. Les expériences révèlent que la capacité d'adsorption du Ni-AL-HDL augmente avec l'augmentation de la température, la capacité d'adsorption maximale de Ni-Al HDL est de $5,7 \cdot 10^{-4}$ g/mol à 50 °C.

En 2015, V.Khachatur et al [20], ont montré que l'hydroxyde double lamellaire Ni-Al est un précurseur efficace pour produire 80% de NiAl_2O_3 . Le catalyseur NiAl_2O_3 présente une excellente stabilité pendant la production de l'hydrogène à partir de la décomposition de l'éthanol par rapport aux catalyseurs préparés par imprégnation.

Un autre travail a été effectué en 2012 par M. Gabrovska et al [21]. Le processus consiste à synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires Ni-Al avec des rapports molaires de 1,5 à 3 par coprécipitation et les étudiées comme précurseurs de catalyseurs pour la purification de mélange de gaz contenant CO par oxydation de CO en CO_2 , en présence de la vapeur d'eau.

En 2013, une série de nanocomposites en polystyrène (PS) a été synthétisée avec une concentration variée de Ni-Al-HDL (3 à 7% en poids). L'effet de la teneur Ni-Al-HDL sur les propriétés thermiques et la cinétique de dégradation de nanocomposites PS /Ni-Al-HDL ont été étudiés, les résultats obtenus révèlent que les nanocomposites de PS préparés avec diverses teneur en Ni-Al-HDL présentent des propriétés thermiques améliorées, la stabilité des nanocomposites PS/Ni-Al-HDL augmente par rapport au PS pur avec l'augmentation de la teneur en HDL de 3% à 7% [22].

Dans la même année, Y. Zhang et al [23], ont synthétisés avec succès des hydroxydes doubles lamellaires NiFeCO_3 , par une hydrolyse de l'urée dans des conditions hydrothermales. Les facteurs qui influencent la composition et le degré de cristallinité de Ni-Fe-HDL, tels que la fraction molaire urée/ NO_3^- en solution, la concentration totale d'ions métalliques en solution et le temps de vieillissement ont été étudiés. Les résultats indiquent que le matériau NiFeCO_3 possède une grande pureté avec une cristallinité uniforme.

K.Kakati et al en 2011 [24], ont étudié l'influence des HDLs organomodifiées sur les propriétés thermiques et la cinétique de dégradation des nanocomposites PP/HDL. Les résultats montrent une stabilité thermique significativement améliorée de PP/HDL par rapport

au PP pur, la température de décomposition pour le nanocomposite PP/HDL à 10% de perte de poids est de 15°C plus élevée que le PP pur.

En 2016, *M. Manikandan et al* [25], ont étudié l'hydrogénation sélective du furfural en présence d'un catalyseur hydrotalcite à base de Ni. Les conditions de la réaction sont optimisées, Ainsi une conversion de 95% et une sélectivité de 98% en alcool furfurylique ont été atteintes. Les résultats ont montré que l'incorporation de Mg améliore considérablement l'interaction entre le Ni et le support, la dispersion de Ni et l'activité catalytique.

Références :

- [1] H.A. Rass, Transformation chimique du furfural en acide 2, 5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène, Université Claude Bernard-Lyon I, 2014.
- [2] A.-C. Doiseau, Déshydratation catalytique du xylose en furfural, Lyon 1, 2014.
- [3] T. Sauvageon, Optimisation d'une hydrolyse enzymatique dans le processus de transformation de matériel ligno-cellulosique en bioéthanol, Université Lorraine, 2012.
- [4] H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, *Applied Catalysis A: General* 458 (2013) 55-62.
- [5] S. Kaiprommarat, S. Kongparakul, P. Reubroycharoen, G. Guan, C. Samart, *Fuel* 174 (2016) 189-196.
- [6] G. Carja, L. Dartu, K. Okada, E. Fortunato, *Chemical engineering journal* 222 (2013) 60-66.
- [7] B. Grégoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Université de Lorraine, 2012.
- [8] V. Rives, M.a.A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews* 181 (1999) 61-120.
- [9] C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001.
- [10] N. Rasouli, M. Movahedi, M. Douidi, *Surfaces and Interfaces* 6 (2017) 110-115.
- [11] K.-H. Goh, T.-T.Lim, Z. Dong, *Water research* 42 (2008) 1343-1368.
- [12] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays and Clay Minerals* 37 (1989) 396-402.
- [13] A. Mendiboure, R. Schöllhorn, *Revue de Chimie minérale* 23 (1986) 819-827.
- [14] J. Rocha, M. Del Arco, V. Rives, M. Ulibarri, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 2499-2503.
- [15] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. van der Pers, *Chemistry—A European Journal* 13 (2007) 870-878.
- [16] A. Vaccari, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [17] V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalai, S. Sivasankar, V. Sathe, *Tetrahedron* 55 (1999) 9325-9332.

- [18] S.P. Newman, W. Jones, *Journal of Solid State Chemistry* 148 (1999) 26-40.
- [19] P. Monash, G. Pugazhenthii, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33 (2014) 154-159.
- [20] K.V. Manukyan, A.J. Cross, A.V. Yeghishyan, S. Rouvimov, J.J. Miller, A.S. Mukasyan, E. Wolf, *Applied Catalysis A: General* 508 (2015) 37-44.
- [21] M. Gabrovska, V. Idakiev, K. Tenchev, D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, D. Crisan, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 87 (2013) 2152-2159.
- [22] M.K. Sinha, G. Pugazhenthii, Influence of Organomodified Ni-Al Layered Double Hydroxide (LDH) Content on the Thermal Properties and Degradation Kinetics of Polystyrene (PS)/Ni-Al LDH Nanocomposites Prepared via Solvent Blending Method, *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*, 2013, pp. 23-26.
- [23] Y.C. Zhang, Hydrothermal Synthesis of Ni-Fe Layered Double Hydroxide with High Crystallinity Using Homogeneous Precipitation Method, *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*, 2013, pp. 1313-1316.
- [24] K. Kakati, A. Prakash, G. Pugazhenthii, Thermal Properties and Thermal Degradation Kinetics of Polypropylene/Organomodified Ni-Al Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation Technique, *Key Engineering Materials, Trans Tech Publ*, 2011, pp. 209-214.
- [25] M. Manikandan, A.K. Venugopal, K. Prabu, R.K. Jha, R. Thirumalaiswamy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 417 (2016) 153-162.

I-Méthode de préparation :

L'ensemble des matériaux synthétisés dans ce travail ont été préparés à partir des produits chimiques mentionnés dans le tableau 1:

Tableau 1: Produits chimiques utilisés.

Produits	Formule brute	Propriété	Fournisseur
Le nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$	M=290,81 g/mol Pureté=97%	Aldrich
Le nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	M=375,14 g/mol Pureté=98%	Riedel de Hein
Hydroxyde de sodium	NaOH	M=39,997 g/mol Pureté \geq 98%	Sigma Aldrich
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	M=105,9884	Sigma Aldrich
Urée	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	M=60,06 g/mol Pureté=99%	Biochem chemopharma

I-1-Synthèse des HDLs :

Les hydroxydes doubles lamellaires types NiAlCO_3 ont été préparés par deux méthodes ; la coprécipitation et la méthode de l'urée.

I-1-1-Méthode de coprécipitation:

Nos solides NiAlCO_3 ont été préparés par la méthode coprécipitation avec différentes valeurs de x valeurs. Plusieurs protocoles expérimentaux sont mentionnés dans la littérature pour la synthèse des HDLs par coprécipitation. Dans les travaux de Lifang Zhang [1], les matériaux NiAlCO_3 ont été préparés par coprécipitation de solution de sels de métaux mélangé et de solution de base avec des rapports molaires Ni/Al allant de 1 jusqu'à 5. Le tableau 2 présente les masses des produits chimiques utilisés pour la synthèse d'hydrotalcites.

Tableau 2 : Masses des produits chimique utilisées dans la synthèse d'hydrotalcites.

Catalyseurs	Masses (g)			
	NaOH	Na_2CO_3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2,6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ni}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{CO}_3$	7,994	5,299	3,877	2,086
$\text{Ni}_{0,78}\text{Al}_{0,22}\text{CO}_3$	7,994	5,299	4,362	1,566
$\text{Ni}_{0,83}\text{Al}_{0,17}\text{CO}_3$	7,994	5,299	4,653	1,252
$\text{Ni}_{0,86}\text{Al}_{0,14}\text{CO}_3$	7,994	5,299	4,846	1,043
$\text{Ni}_{0,88}\text{Al}_{0,12}\text{CO}_3$	7,994	5,299	4,985	0,895

Mode opératoire :

Nos matériaux NiAlCO_3 ont été préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant, qui consiste à mélanger deux solutions. Une solution (A) contient le sel de nitrates d'un métal bivalent $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le sel de nitrates d'un métal trivalent $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 100 ml d'eau distillée et une autre solution B qui contient le carbonate de sodium (Na_2CO_3) dissous dans 100ml d'eau distillée. La solution A a été ajoutée goutte à goutte avec un débit de 0,2ml /min. Le contrôle de pH se fait par l'ajout de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour mettre le pH à une valeur basique, une fois la réaction terminée, le produit est centrifugé, lavé 3fois avec l'eau distillée jusqu'à élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- , Na^+ etc.). Puis séché à l'étuve à 70°C pendant une nuit. Le produit final est sous forme d'un solide qui doit être broyé dans un mortier, afin d'obtenir une poudre très fine.

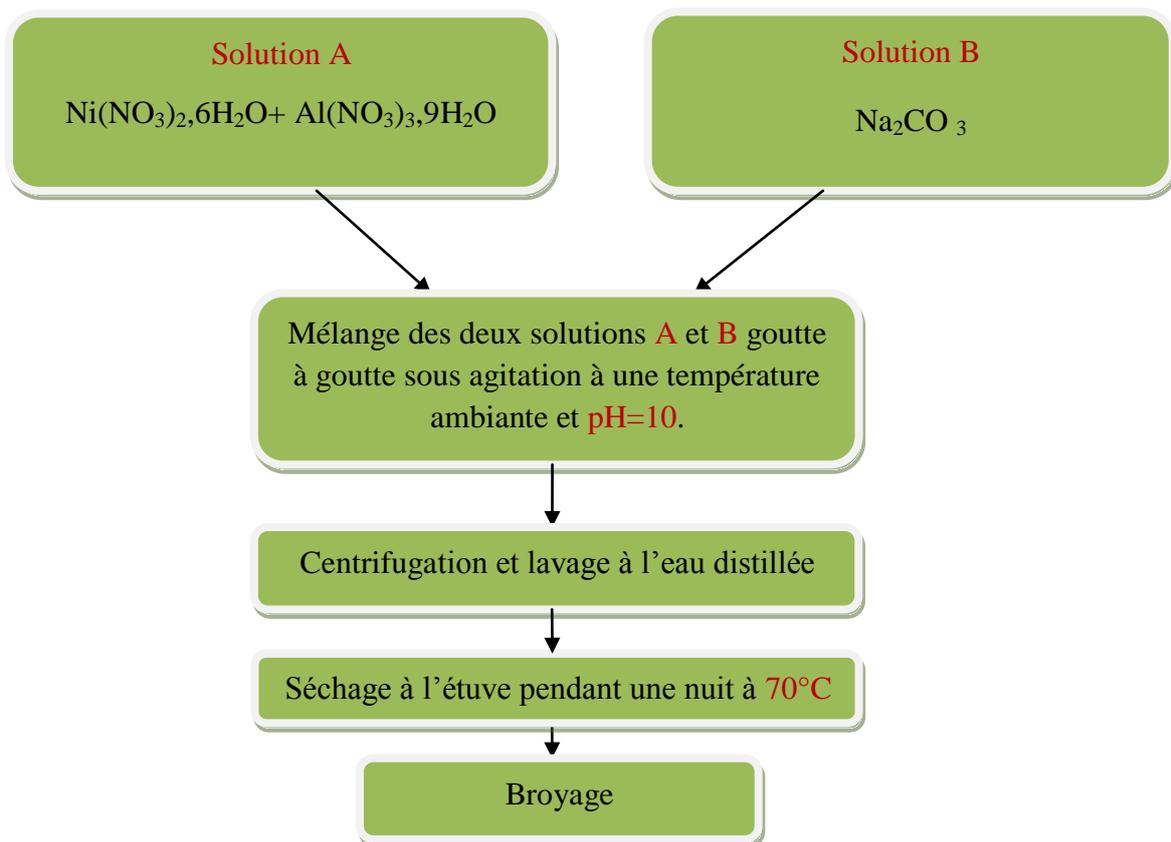


Figure 1 : Les étapes de préparation des hydrotalcites par la méthode de coprécipitation.

I-1-2-Méthode de l'Urée :

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent aussi être synthétisés par la méthode de l'urée. L'urée présente d'excellentes caractéristiques et peut également être utilisé comme un agent de précipitation dans le but de modifier : les propriétés texturales et la capacité d'absorption du matériau [2]. Le tableau 3 présente les masses des produits chimiques utilisés pour la synthèse d'hydrotalcites.

Tableau 3: Masses des produits chimiques utilisées dans la synthèse des HDLs.

Catalyseurs	Masses (g)		
	CH ₄ N ₂ O	Ni (NO ₃) ₂ ,6H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O
Ni _{0,70} Al _{0,30} CO ₃	30 ,03	19 , 3858	10 ,43638
Ni _{0,78} Al _{0,22} CO ₃	30 ,03	21 ,80902	7,828075
Ni _{0,83} Al _{0,17} CO ₃	30,03	23 ,26296	6,26246
Ni _{0,86} Al _{0,14} CO ₃	30,03	24,2321	5,21871
Ni _{0,88} Al _{0,12} CO ₃	30 ,03	24,92 335	4,47318

Mode opératoire :

Les conditions de la réaction : La température =80°C,une bonne agitation,temps de la réaction=17h.

Le protocole est le suivant :

- ✓ On met dans un réacteur la solution de l'urée dissous dans 500 ml d'eau distillée, Après 3 heures on ajoute le mélange de sels de nitrates (Ni(NO₃)₂,6H₂O+ Al(NO₃)₃9H₂O) dissous dans 100ml d'eau distillée.
- ✓ On laisse le mélange sous agitation pendant 17h.
- ✓ Le produit est lavé en deux étapes : d'abord une fois avec l'éthanol et 3 fois avec l'eau distillée.
- ✓ Après lavage le précipité est séché à l'étuve pendant 24 heures.
- ✓ Broyage du solide avec un mortier.

II-Caractérisation:

Pour mieux comprendre les performances catalytiques dans la réaction test, Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les catalyseurs synthétisés telles que:

- La diffraction des rayons X (DRX).
- L'analyse spectroscopique à transformée de fourier (FTIR).
- La détermination de la surface spécifique par adsorption/désorption de l'azote, en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T).

II-1-Diffraction des rayons X:

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les différentes phases cristallines présente dans un échantillon. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde (0.01 et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons X sont utilisés dans divers domaines. Ils sont utilisés plus particulièrement dans le domaine de la détermination des structures cristallines [3].

II-1-2- Principe de diffraction des rayons X :

La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons x de longueur d'onde bien définie de même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons x diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions; on parle de phénomène de diffraction on enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme .

Mode opératoire :

- ✓ Préparation de l'échantillon: broyage de l'échantillon afin d'obtenir une poudre fine.
- ✓ La poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon.
- ✓ L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant.
- ✓ Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientés d'une manière aléatoire.
- ✓ Les conditions d'analyse peuvent être modifiées de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues.

Conditions d'analyse :

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Rigaku, Mini Flex 600 équipé d'un détecteur (SC-70). Plage d'analyse de $2\theta = 2$ à 80° ; Pas = $0,01^\circ$; Temps d'acquisition = $2^\circ / \text{min}$.



Figure 2 : Appareil de diffraction des rayons X.

II-2-Spectroscopie à transformée de fourier(FTIR) :

Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [4].

Mode opératoire :

- ✓ Etalonnage de l'appareil.
- ✓ On dépose l'échantillon sur un accessoire ATR.
- ✓ On presse sur le matériau, puis on ferme le compartiment d'analyse.
- ✓ On effectue l'analyse.

Dans cette étude, les spectres IR sont enregistrés à température ambiante dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 cm^{-1} . Ont été collectés sur un appareil Agilent Technologies-Caty -600 series FTIR spectrometer type ATR.



Figure 3 : Spectrophomètre infrarouge

II-3-L'adsorption /désorption de N₂ :

Les isothermes d'adsorption-désorption permettent de caractériser les propriétés texturales des matériaux c'est-à-dire la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux. Les isothermes d'adsorption s'obtiennent par une méthode volumétrique: on introduit une certaine quantité de gaz inerte (N₂) au dessus du matériau à analyser, on mesure la pression P avant et après adsorption (lorsque l'équilibre est atteint) et on en déduit la quantité de gaz adsorbé

(V_{ads}) par le matériau. Les isothermes résultent du tracé des courbes du volume adsorbé (V_{ads}) en fonction des pressions relatives P/P_0 , P_0 étant la pression de saturation. Les isothermes de désorption s'obtiennent de la même manière une fois que l'on atteint la pression de saturation, mais en réduisant la pression du dessus de l'échantillon [5].

Mode opératoire :

- ✓ Le dégazage: Pour effectuer le dégazage on va traiter l'échantillon sous vide à une température choisie. Pour cela on place la cellule avec l'échantillon préalablement pesé dans le compartiment de dégazage, puis on démarre le dégazage en sélectionnant une température de 200°C.
- ✓ On pèse la cellule avec l'échantillon pour savoir la masse du catalyseur après dégazage.
- ✓ L'analyse: Pour l'analyse on retire la cellule de la partie dégazage et on la place dans le compartiment d'analyse. L'appareil respecte les paramètres entrés par l'utilisateur.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil NOVA 1000 e : Surface Area and Pore Size Analyser.



Figure 4 : L'appareil d'adsorption/désorption de N_2 .

III-Test catalytique :

L'activité catalytique des matériaux synthétisés a été testée dans la réaction d'oxydation du furfural. L'oxydation du 2-furaldéhyde (furfural) a été étudiée en utilisant un catalyseur hétérogène (un hydroxyde double lamellaire type $NiAlCO_3$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans un milieu aqueux pour former l'acide succinique. Le schéma 1 représente cette réaction.

L'acide succinique (SA) est l'acide 1,4 dicarboxylique, et il est devenu un produit chimique d'importance ces dernières années. SA a été identifié comme l'un des 12 produits chimiques à valeur ajoutée les plus importants à produire à partir de la biomasse.

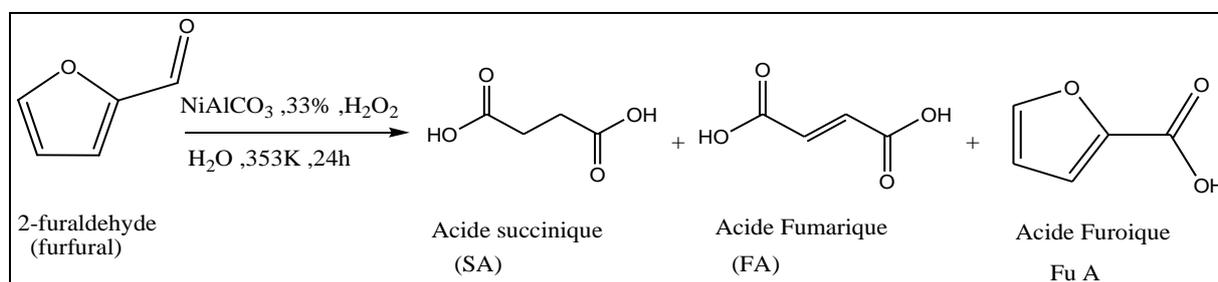


Schéma 1 : réaction d'oxydation du furfural.

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont résumées dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produits chimique	Propriétés	Pureté	Fournisseur
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂ M=34,0147 g/mol	P=33%	Sigma Aldrich
2-furalaldéhyde	C ₅ H ₄ O ₂ M=96,0841 g/mol	P=99%	Sigma Aldrich

Montage expérimental :

La figure 5 représente la photo du dispositif expérimental utilisé pour les tests catalytiques :



Figure 5: Photo du dispositif expérimental de test catalytique.

III-1-Mode opératoire :

- ✓ Le test catalytique de l'oxydation du furfural se déroule comme décrit : Dans un ballon bicol, 0,194g du furfural est mélangé avec 0,824g de peroxyde d'hydrogène dans 6 ml de l'eau bidistillée et 0,1 g du catalyseur. Le mélange est mis sous agitation pendant 24h à T=80°C.
- ✓ Etude de la cinétique :

Pour étudier la cinétique de cette réaction on prépare des prélèvements identiques de volume $V_p = 2,1 \text{ ml}$; avec $V_p =$ est le volume de 0,1 ml de prélèvement dans 2ml de l'eau bidistillée.

Les premiers prélèvements sont effectués chaque 5 min. Le dernier prélèvement est récupéré après 24 heures.

- ✓ Les échantillons prélevés au cours des tests catalytiques sont filtrés avec un filtre seringue afin d'éliminer les particules du catalyseur.

III-2-Analyse des produits :**III-2-1-Chromatographie liquide à haute performance HPLC :**

La HPLC est l'une des techniques les plus employées dans les laboratoires d'analyses chimiques. Elle permet l'identification, la séparation et le dosage de composés chimiques dans un mélange. La chromatographie en phase liquide a permis de réaliser des analyses qui n'étaient auparavant pas possible avec les techniques sur couche mince ou en phase gazeuse.

Mode opératoire :

La quantification des produits en phase liquide est réalisée sur une HPLC (YL 9100) représentée dans la figure 6, c'est un type de chromatographie qui utilise une phase mobile liquide (eau, acide sulfurique, acétonitrile) et une phase stationnaire. La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression avec un débit de 1ml /min.

- ✓ Etalonnage de l'appareil: Nous avons préparés 4 solutions (acide succinique, acide fumarique, acide furoïque et le furfural) d'une concentration connue à partir des quelles nous avons préparés les solutions filles qui ont été dosées par HPLC.
- ✓ Les échantillons à injectés sont dilués 20 fois (en fonction de la concentration de départ).
- ✓ L'échantillon à analyser est injecté puis transporté à travers le système chromatographique.
- ✓ Les composés en solution se répartissent suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire.
- ✓ La détection des produits est assurée par un détecteur en sortie de la colonne.

- ✓ Enfin, les différents solutés sont caractérisés par un pic, l'ensemble des pics (chromatogramme) est enregistré. Le tableau 5 regroupe les différentes conditions analytiques.



Figure 6 : Chromatographie liquide haute performance.

Tableau 5 : les différentes conditions analytiques.

Phase mobile	Volume injecté	Débit	Température	λ (nm)	Détecteur	Colonne
Eau : 73% Acide : 23% sulfurique Acétonitrile: 2%	20 μ L	1ml /min	30°C	$\lambda_{\text{succinique}}= 210$ $\lambda_{\text{fumarique}}= 210$ $\lambda_{\text{furoique}}= 250$ $\lambda_{\text{furfural}}= 280$	UV	C ₁₈

Références :

- [1] L. Zhang, M. Ou, H. Yao, Z. Li, D. Qu, F. Liu, J. Wang, J. Wang, Z. Li, *Electrochimica Acta* 186 (2015) 292-301.
- [2] A. Jaiswal, R. Mani, S. Banerjee, R.K. Gautam, M. Chattopadhyaya, *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015) 52-61.
- [3] M. FOUZIA, Contribution à l'étude du rôle de l'eau de structure dans le mécanisme de formation de α -PbO₂, 2014.

[4] D.W. Van Krevelen, K. TeNijenhuis, Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier, 2009.

[5] B. Abdellah, Utilisation des matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran.

[6] H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, Applied Catalysis A: General 458 (2013) 55-62.

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats de caractérisation et test catalytique effectué sur les matériaux préparés dans le cadre de cette étude. Ainsi nous avons préparés différentes HDLs type $Ni_{1-x}Al_xCO_3$, et cela en utilisant 2 méthodes de préparation, la coprécipitation et le dépôt à l'urée. Le tableau 1 regroupe l'ensemble des matériaux préparés et les masses obtenues.

Tableau 1: Les masses obtenues des catalyseurs types $Ni_{1-x}Al_xCO_3$.

Catalyseurs	Méthode	Masse (g)
$Ni_{0,70}Al_{0,30}CO_3$	La coprécipitation	1,72
$Ni_{0,78}Al_{0,22}CO_3$		1,98
$Ni_{0,83}Al_{0,17}CO_3$		0,91
$Ni_{0,86}Al_{0,14}CO_3$		1,96
$Ni_{0,88}Al_{0,12}CO_3$		1,96
$Ni_{0,70}Al_{0,30}CO_3$	Le dépôt à l'urée	3,35
$Ni_{0,78}Al_{0,22}CO_3$		3,85
$Ni_{0,83}Al_{0,17}CO_3$		4,26
$Ni_{0,86}Al_{0,14}CO_3$		5,63
$Ni_{0,88}Al_{0,12}CO_3$		3,93

- **U:** Catalyseurs préparés par la méthode de l'urée.
- **Co:** Catalyseurs préparés par la méthode de coprécipitation.

I-Caractérisation par diffraction des rayons X:

Afin de vérifier la structure HDL de nos matériaux, nous avons caractérisé par DRX 2 échantillons de chaque série de catalyseurs selon la méthode de préparation. Les diffractogrammes DRX des matériaux $Ni_{1-x}Al_xCO_3$ sont représentés dans les figures 1 et 2 les phases obtenues présentent des raies caractéristiques des HDL qui sont indexées dans le groupe d'espace rhomboédrique [1], nous constatons que les matériaux préparés par précipitation de l'urée présentent une meilleure cristallinité du fait de la présence de pic plus fin et plus intense. Aussi un décalage des pics vers les faibles 2 théta est due à la méthode de synthèse.

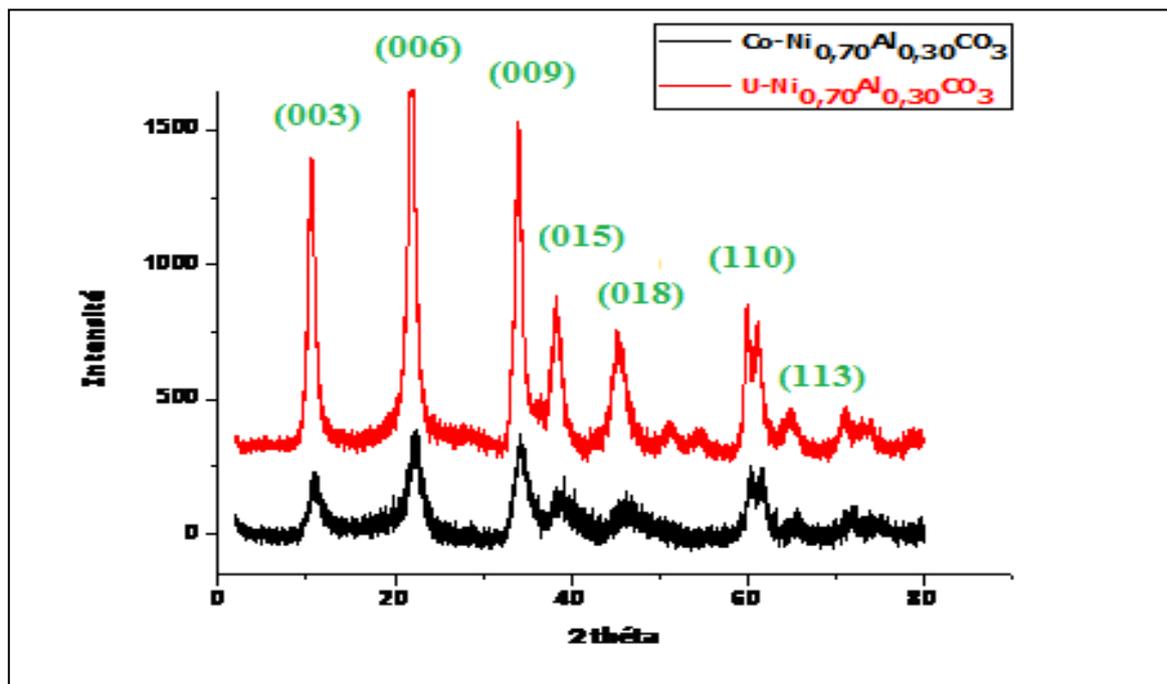


Figure 1: Diffractogrammes DRX des catalyseurs $\text{U-Ni}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{CO}_3$ et $\text{Co-Ni}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{CO}_3$.

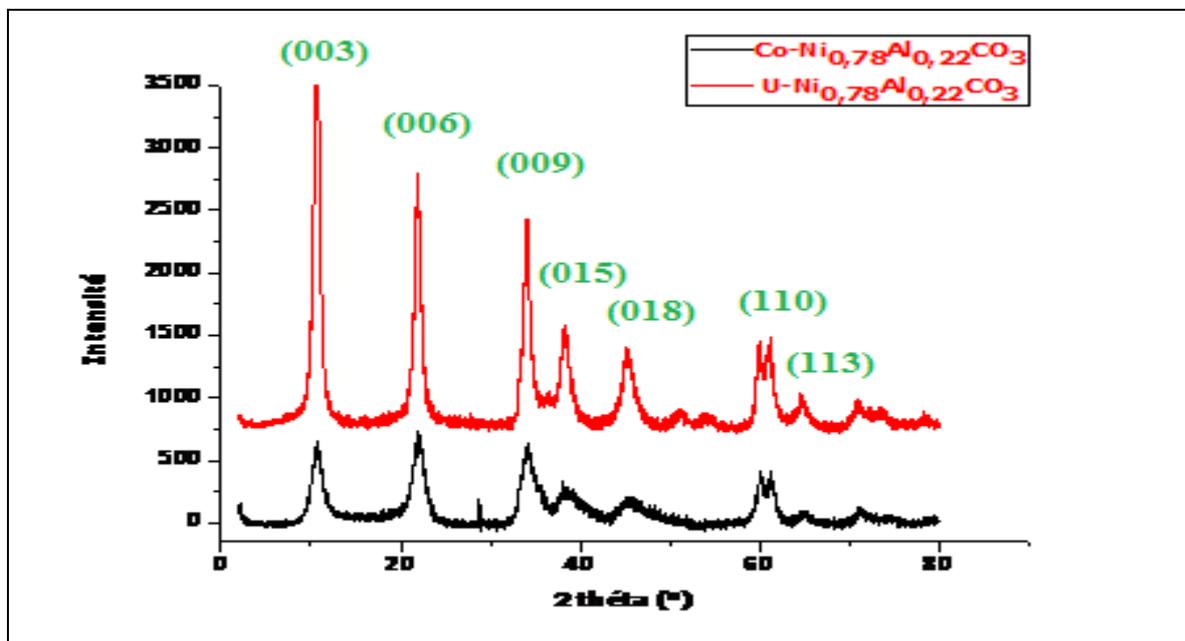


Figure 2: Diffractogrammes DRX des catalyseurs $\text{Co-Ni}_{0,78}\text{Al}_{0,22}\text{CO}_3$ et $\text{U-Ni}_{0,78}\text{Al}_{0,22}\text{CO}_3$.

Nous remarquons une série de pic d (00 3), d (006), d (009) vers les faibles 2 thêta, à partir des quels on peut calculer le paramètre c de maille $c=3.d_{003}$ selon la loi de Bragg [2]. Un autre pic intéressant vers 2 thêta=60°C indexé comme la raie d(110) permet de calculer la distance interatomique $a=2.d(110)$ [3]. Nous remarquons pour les matériaux préparés par coprécipitation que la distance interatomique diminue en fonction de la valeur de x ceci est due au rayon atomique d'aluminium qui est plus faible que celui de Ni (Al =125pm,

Ni=135pm). En revanche la méthode de l'urée influe peu sur la distance interatomique. Le tableau 2 regroupe l'ensemble de ces résultats.

Tableau 2: Paramètres de maille des matériaux HDL.

Catalyseurs	d(003)	c (Å°)	d(110)	a (Å°)
Co-Ni _{0,70} Al _{0,30} CO ₃	8,05	24,15	1,53	3,06
Co-Ni _{0,78} Al _{0,22} CO ₃	8,22	24,68	1,51	3,02
U-Ni _{0,70} Al _{0,30} CO ₃	8,33	24,99	1,51	3,03
U-Ni _{0,78} Al _{0,22} CO ₃	8,28	24,84	1,52	3,04

- **a:** Correspondent à la distance entre 2 cations métalliques voisins.
- **c:** Correspondent à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

II-Caractérisation par adsorption / désorption d'azote:

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller) pour la détermination des aires spécifiques, diamètre des pores et du volume poreux des échantillons caractérisés au préalable par DRX.

L'isotherme d'adsorption-désorption de diazote met en évidence les propriétés texturales du matériau. Selon la classification de l'IUPAC [4] l'isotherme d'adsorption est de type IV confirmant une mésoporosité du matériau. L'augmentation du volume adsorbé d'azote pour la pression relative entre 0,5 et 0,9, et la présence de la boucle d'hystérésis confirme la nature mésoporeuse de nos matériaux. La boucle d'hystérésis est de type H₃ selon la classification IUPAC, qui explique des agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme, et justifie la structure lamellaire caractéristique des hydroxydes doubles lamellaires [5].

Les différentes isothermes d'adsorption sont représentées sur les figures 3, 4, 5 et 6.

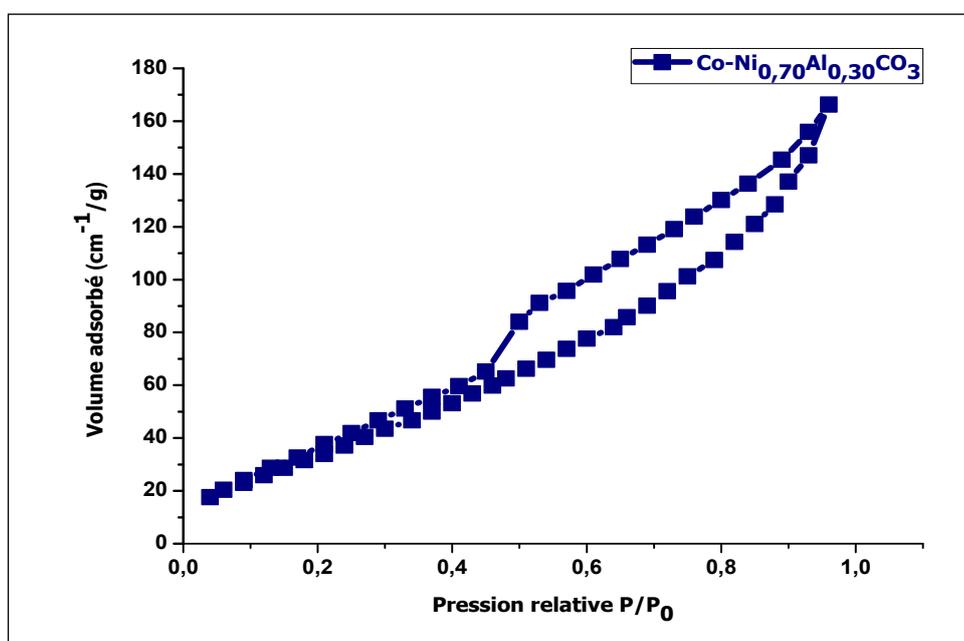


Figure 3: Isotherme d'adsorption du matériau Co-Ni_{0,70}Al_{0,30}CO₃.

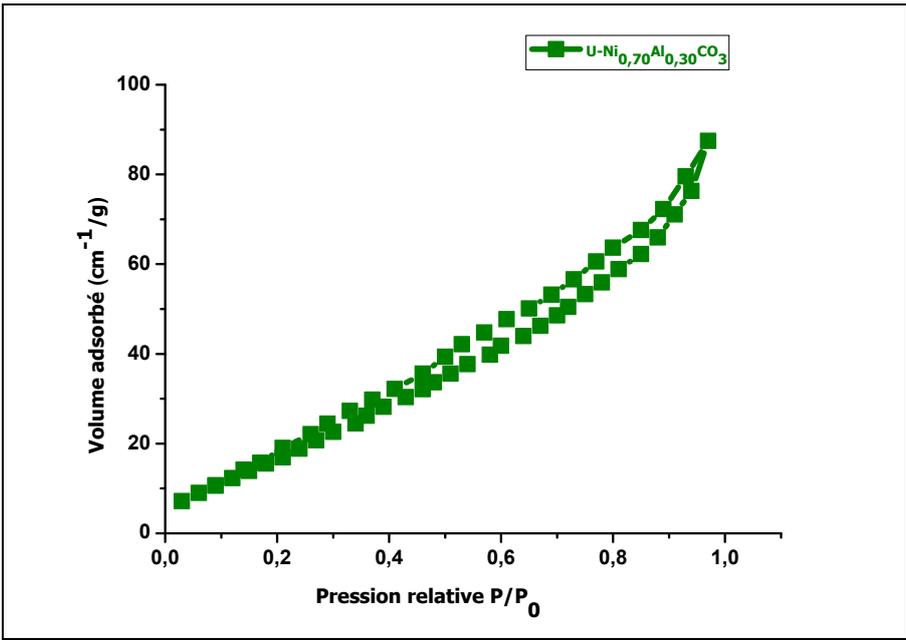


Figure 4: Isotherme d'adsorption du matériau U-Ni_{0,70}Al_{0,30}CO₃.

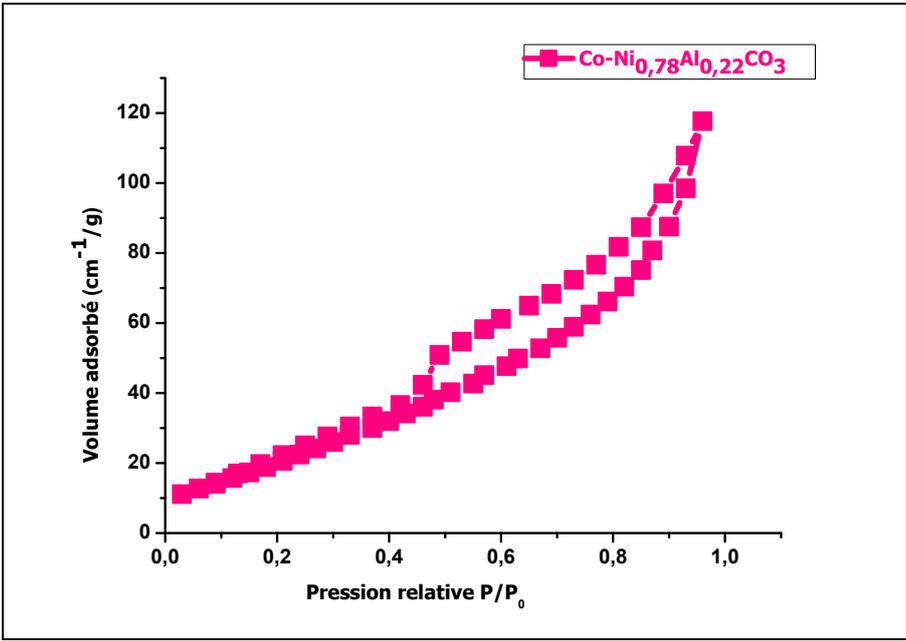


Figure 5: Isotherme d'adsorption du matériau Co-Ni_{0,78}Al_{0,22}CO₃.

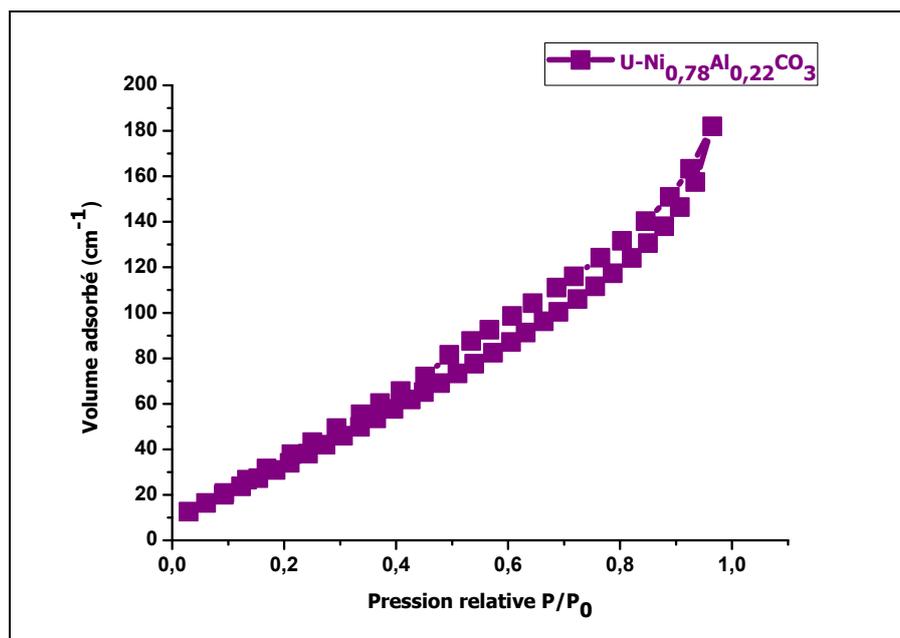


Figure 6: Isotherme d'adsorption du matériau $\text{U-Ni}_{0,78}\text{Al}_{0,22}\text{CO}_3$.

La valeur de la surface spécifique déterminée à partir de la méthode BET est égale à $86 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le $\text{Co-Ni}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{CO}_3$. La méthode BJH donne accès à la distribution de la taille des pores qui présente dans ce cas un maximum à 3.8 nm , confirmant la présence de mésopores. Le volume poreux est, quant à lui, estimé à $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$.

L'analyse des matériaux a révélé que les surfaces spécifiques augmentent quand la valeur de x diminue. En revanche nous pouvons dire que la méthode de préparation des HDLs influe très peu sur la surface spécifique. Le tableau 3 regroupe les propriétés texturales des matériaux HDL.

Tableau 3 : Propriétés texturales des matériaux étudiés.

Catalyseurs	Surface B.E.T (g/m^2)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux (cm^3/g)
$\text{Co-Ni}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{CO}_3$	86	3.80	0.19
$\text{U-Ni}_{0,70}\text{Al}_{0,30}\text{CO}_3$	82	3.08	0.24
$\text{Co-Ni}_{0,78}\text{Al}_{0,22}\text{CO}_3$	146	3.08	0.12
$\text{U-Ni}_{0,78}\text{Al}_{0,22}\text{CO}_3$	166	3.80	0.26

III-Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge permet de donner des informations sur la composition des feuillettes. Les spectres infrarouges des matériaux synthétisés par coprécipitation sont représentés dans les figures 7 et 8:

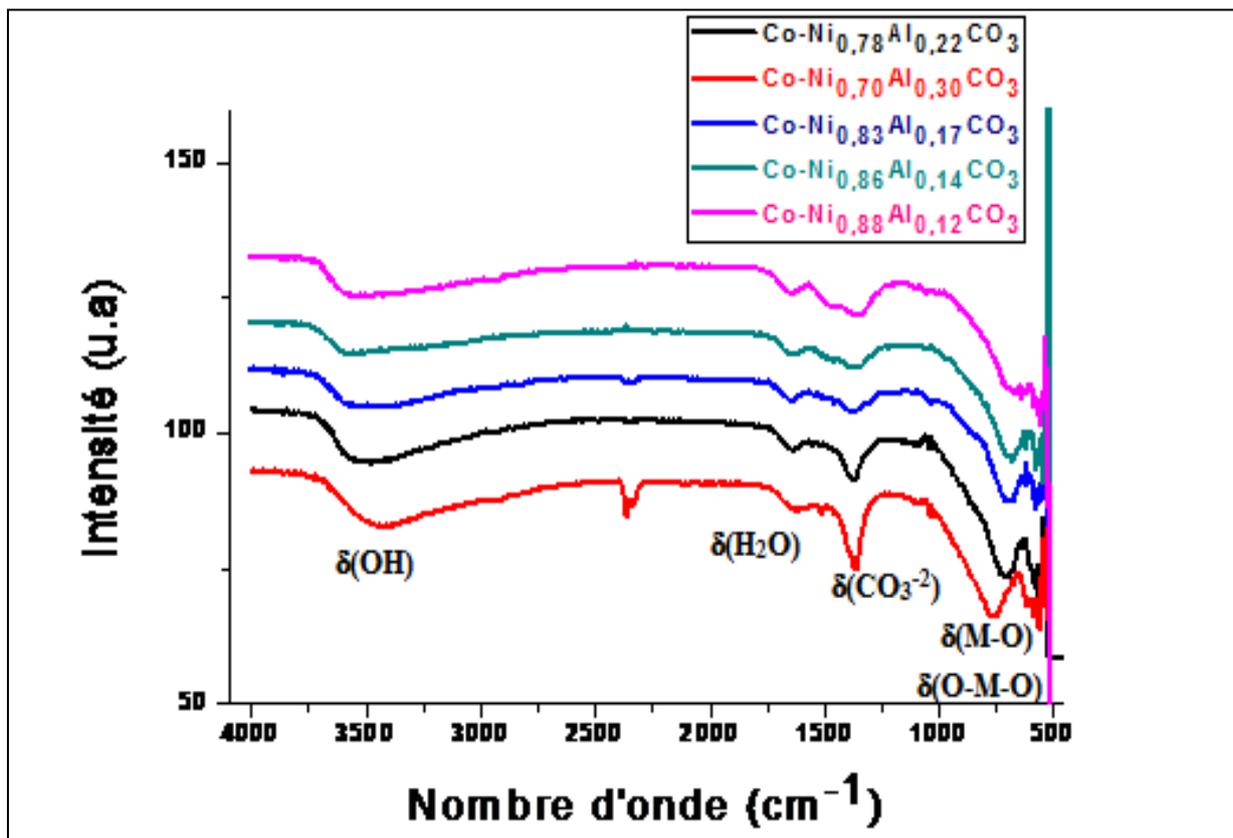


Figure 7: Spectres IR des matériaux préparés par coprécipitation.

Les spectres FTIR des matériaux $Ni_{1-x}Al_xCO_3$ préparés par coprécipitation, montrent 3 domaines type des phases HDL sans impureté :

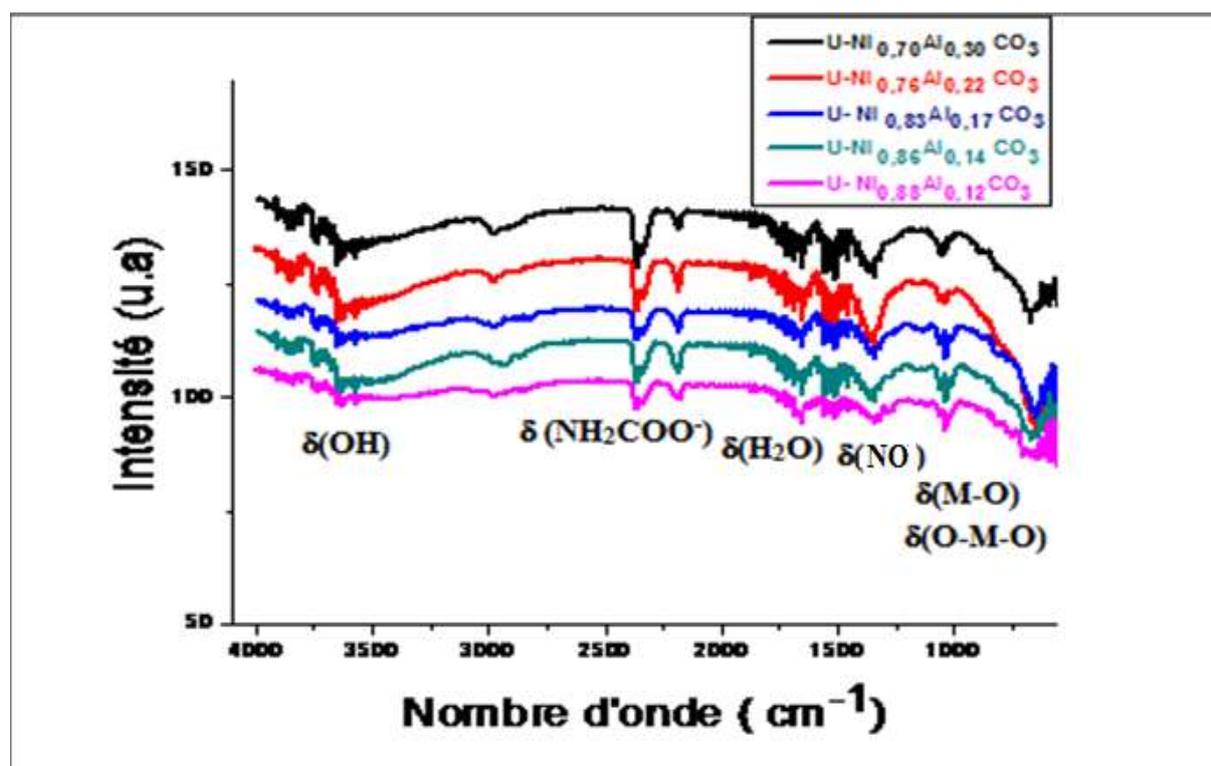
- Nous remarquons la présence d'une large bande de vibration des groupements hydroxyles $\nu(OH)$ visibles vers 3477 cm^{-1} .
- La bande de déformation de l'eau située entre $1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ confirme la présence de l'eau interstitielle.
- La présence des carbonates est confirmée par la bande d'adsorption qui est visible à 1360 cm^{-1} .
- Pour les faibles longueurs d'ondes, nous remarquons des bandes de vibration des M-O-M visibles entre $600\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, et O-M-O près de 516 cm^{-1} . Les bandes de vibrations identifiées sur ces spectres sont similaires à celles mentionnées dans la littérature.

Tableau 4 : Attribution des bandes IR (méthode de coprécipitation).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de liaison	Références
3477	Vibration d'élongation des groupements hydroxyles O-H liés aux différents cations métallique Ni (OH) ₂ et Al (OH) ₃ ainsi qu'au molécules d'eau insérées dans l'espace interlamellaire .	[1]
1620-1650	Vibration de déformation des molécules d'eau intercalées H-O-H	[1]
1360	Une bande d'absorption que nous pouvons associer aux espèces carbonates CO_3^{2-} .	[2]
600-850	La bande est interprétée comme un mode de vibration du réseau qui correspondent à la liaison M-O-M.	[3]
516	Un mode de vibration du réseau lié à la liaison O-M-O.	[3]

Les mêmes bandes d'adsorption des groupements hydroxyles de l'eau et des carbonates sont visibles pour les matériaux préparés par la méthode de l'urée, néanmoins nous remarquons un léger décalage des bandes de vibrations de l'eau vers les faibles intensités.

Aussi les groupements NH_2COO^- issue de l'urée durant la synthèse sont visibles vers 2150 cm^{-1} pour toutes les valeurs de x [8]. Une bande situé à 1380 cm^{-1} due au groupement NO est confondue avec celle de carbonate [9].

**Figure 8**: Spectres IR des matériaux préparés par la méthode de l'urée.

Les résultats des FTIR sont regroupés dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Attribution des bandes IR (méthode de l'urée).

Catalyseurs	$\nu(\text{OH})$ cm^{-1}	$\nu(\text{H}_2\text{O})$ cm^{-1}	$\nu(\text{CO}_3^-)$ cm^{-1}	$\nu(\text{NO})$ cm^{-1}	$\nu(\text{NH}_2\text{COO}^-)$ cm^{-1}
U-Ni _{0,70} Al _{0,30} CO ₃	3600	1590	1370	1382	2150
U-Ni _{0,78} Al _{0,22} CO ₃	3660	1590	1362	1380	2153
U-Ni _{0,83} Al _{0,17} CO ₃	3660	1590	1360	1380	2147
U-Ni _{0,86} Al _{0,14} CO ₃	3660	1590	1365	1380	2153
U-Ni _{0,88} Al _{0,12} CO ₃	3500	1690	1328	1380	2148

IV-Test catalytique :

La réaction étudiée dans ce travail est l'oxydation de la molécule plateforme 2-furaldéhyde sur le catalyseur Co-Ni_{0,78}Al_{0,22}CO₃. La réaction a été réalisée dans un ballon bicol sous agitation et à T=80°C. L'oxydation du furfural est l'une des sources appropriées pour l'obtention des acides linéaires telque : l'acide succinique, furoïque, fumarique et maleique. Les principaux produits formés en compétition avec l'acide succinique sont : l'acide fumarique et l'acide furoïque ces derniers ont été identifiés par HPLC [10].

Le test catalytique d'oxydation du furfural avec le catalyseur Co-Ni_{0,78}Al_{0,22}CO₃ à donner une conversion de presque 73% et une sélectivité de plus de 99% en acide succinique après 24 heures de réaction.

- **Con**: Conversion.
- **Sel**: Sélectivité.

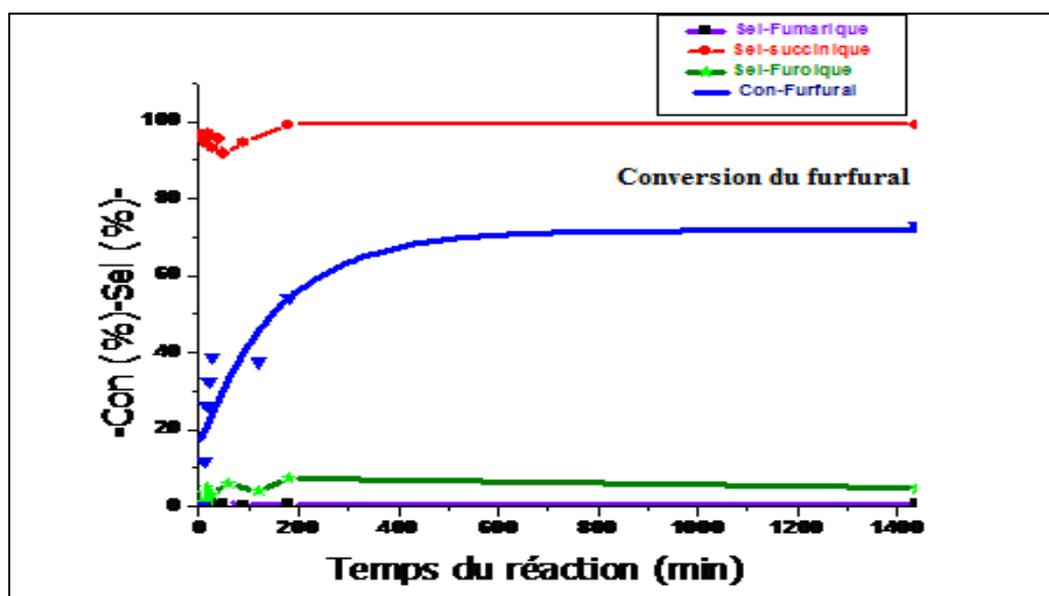


Figure 9 : l'évolution de la sélectivité et la conversion en fonction du temps de prélèvement.

Le tableau 6 représente la conversion et la sélectivité d'oxydation du furfural après 24 heures.

Tableau 6 : Conversion et sélectivité d'oxydation du furfural.

Catalyseur	Conversion du furfural (%)	Sélectivité (%)		
		Acide succinique	Acide fumarique	Acide furoïque
Co-Ni _{0,78} Al _{0,22} CO ₃	73	99	0,80	0,20

Références :

- [1] H. Taylor, Mineralogical Magazine 1973, 39, 377-389.
- [2] K.-H. Goh, T.-T.Lim and Z. Dong, Water research 2008, 42, 1343-1368.
- [3] L. Zhang, M. Ou, H. Yao, Z. Li, D. Qu, F. Liu, J. Wang, J. Wang and Z. Li, ElectrochimicaActa 2015, 186, 292-301.
- [4] K. S. Sing, Pure and applied chemistry 1985, 57, 603-619.
- [5] N. Barka, Université de IbnZohr, Agadir 2008.
- [6] X. Li, J. Liu, X. Ji, J. Jiang, R. Ding, Y. Hu, A. Hu and X. Huang, Sensors and Actuators B: Chemical 2010, 147, 241-247.
- [7] Y. C. Zhang, Advanced Materials Research 2013, pp. 1313-1316.
- [8] M. R. Berber, I. H. Hafez, K. Minagawa, M. Katoh, T. Mori and M. Tanaka, Journal of Molecular Structure 2013, 1033, 104-112.
- [9] A. Jaiswal, R. Mani, S. Banerjee, R. K. Gautam and M. Chattopadhyaya, Journal of Molecular Liquids 2015, 202, 52-61.
- [10] H. Choudhary, S. Nishimura and K. Ebitani, Applied Catalysis A: General 2013, 458, 55-62.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de synthétiser et de caractériser des matériaux HDLs type NiAlCO_3 , puis de les tester dans la réaction catalytique d'oxydation du furfural. En effet, nous avons préparé dix matériaux $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x\text{CO}_3$ par deux méthodes différentes ; la coprécipitation et le dépôt à l'urée. Ces matériaux ont été caractérisés par DRX, B.E.T et FTIR.

La diffraction des rayons X confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques. Nous constatons que les matériaux préparés par la méthode de l'urée présentent une meilleure cristallinité du fait de la présence de pic plus fin et plus intense.

Par ailleurs, les caractérisations par B.E.T indiquent des surfaces spécifiques relativement importantes pour ces échantillons. D'autre part la distribution des rayons des pores montre que ces solides sont des matériaux mésoporeux. Les isothermes d'adsorption sont de type IV confirmant une mésoporosité des matériaux, La boucle d'hystérésis est de type H_3 .

Les analyses par spectroscopie à transformée de fourrier (FTIR) ont confirmé l'obtention des bandes caractéristiques d'hydrotalcite.

Nous avons testé le $\text{Ni}_{0,78}\text{Al}_{0,22}\text{CO}_3$ préparé par coprécipitation en oxydation du furfural. La conversion et la sélectivité ont été estimées par chromatographie liquide à haute performance HPLC. Ainsi une conversion de 73 % et une sélectivité de 99% en acide succinique ont été atteintes.

Les résultats obtenus montrent que les méthodes utilisées permettant de synthétiser des HDLs à base de Ni et Al. Cependant, la méthode de dépôt à l'urée semble plus efficace pour synthétiser des HDLs parfaitement cristallisés. Par ailleurs, le test catalytique réalisé sur l'oxydation du furfural montre que ces matériaux sont de bons candidats pour servir de catalyseurs d'oxydation.