



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

UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN



MÉMOIRE

Présenté à la

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

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

Par

DIB Nihel

Sur le thème

Préparation et caractérisation des HDLs. Application en catalyse d'oxydation

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

Président	Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine	Professeur à U.Tlemcen
Encadreur	Mr BACHIR Redouane	Professeur à U.Tlemcen
Examineurs	M ^{me} BEDRANE Sumeya	Professeur à U.Tlemcen
	M ^{me} CHAKER Hanane	MAB à U. Aïn Temouchent

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

Dédicace

A mes chers parents

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soient-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Vous avez su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Vos conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Votre patience sans fin, votre compréhension et encouragements sont pour moi le soutien indispensable que vous avez toujours su m'apporter. Je vous dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester votre fierté et ne jamais vous décevoir.

Que Dieu, le tous puissant, vous préserve, vous accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et vous protège de tout mal.

A ma sœur Naila, mon frère Mounir et sa femme Ghizlene

Merci d'être toujours à mes côtés, par votre présence, par votre amour dévoué et votre tendresse, pour donner du goût et du sens à ma vie. En témoignage de mon estime et mon sincère attachement, je prie Dieu, le tout puissant, pour qu'il vous donne bonheur et prospérité.

A ma meilleure amie Guellil Wissem

Ta confiance et encouragement étaient le flambeau qui a éclairé mes moments de désespoir. Merci énormément pour ton soutien plus que précieux, merci pour ton grand cœur toutes tes qualités qui seraient trop longues à énumérer. Ma vie ne serait pas aussi magique sans ta présence.

A Hennane Elhadi et Zineb Bensaine

Votre amitié est un honneur et une fierté pour moi. Je vous remercie d'avoir embelli ma vie par de précieux moments de bonheur. J'espère du fond du cœur que vous trouverez dans ce travail l'expression de mon amour et de mon estime les plus sincères.

A mes amis Bouayed Aouicha Mounia, Soulef Selka et a tous ceux que je n'ai pas pu citer et qui se reconnaîtront.

Remerciement

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 Nouredine, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

A « Mr.BACHIR Radouane» mon encadreur pour son soutien, sa compréhension, sa présence, sa patience et la confiance qu'il m'a attribué. Je lui serai toujours reconnaissante.

Je tiens à remercier « Mr. Choukchou-Braham Nouredine » de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Le professeur « Mme Bedrane Sumeya » d'une part d'avoir examiné mon travail et d'autre part pour son enseignement qui nous a donné le goût de percer dans le domaine de la catalyse. Ainsi que madame « Chaker Hanane » d'avoir accepté de juger ce travail. Je leur suis très reconnaissante pour le temps qu'ils ont consacré à lire et corrigé mon travail.

Aussi à tous les professeurs qui m'ont suivie tout le long de ma formation.

Je remercie également madame «Berrahou Ghezlene» doctorante au laboratoire qui m'a formé et accompagné tout au long de cette expérience avec beaucoup de patience et de pédagogie. Enfin je remercie Mokri Fatima et Nacer Amina ainsi que tous les membres du laboratoire LCSCO pour les conseils qu'ils m'ont prodigués au cours de ce stage

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : partie bibliographique

I.	Introduction :	3
II.	Les HDLs :	4
1.	Définition des HDLs :	4
2.	Structure :	5
3.	Composition des feuillets :	5
4.	L'espace interfeuille :	6
5.	Le taux de substitution x :	6
6.	Préparation des HDLs :	6
a.	Méthode de co-précipitation :	6
b.	Echange anionique :	7
c.	Reconstruction :	7
d.	Méthode de sel-oxyde :	7
e.	Méthode à l'urée :	7
7.	Les propriétés des HDLs :	8
a.	La capacité d'échange anionique (CEA) :	8
8.	Applications des HDLs :	8
a.	Applications médicales :	8
b.	Application industrielles :	8
c.	Application environnementales :	8
d.	Précurseurs de catalyseurs :	9
III.	Le furfural :	9
1.	Définition :	9
2.	Les propriétés du furfural :	9
3.	Les applications du furfural :	10
4.	Production du furfural :	10

Sommaire

5.	Transformations du furfural :	10
a.	Réactions d'hydrogénation et condensation du furfural :.....	10
b.	Réactions d'oxydation du furfural :.....	12

Chapitre II: partie expérimentale

I.	Introduction :	13
II.	Synthèse des HDLs :	13
1.	Méthode de co-précipitation :	13
a.	Mode opératoire :	14
2.	Méthode à l'urée :	14
a.	Mode opératoire :	14
III.	Caractérisation des HDLs synthétisés :	15
1.	Diffraction des rayons X (DRX) :	15
a.	Principe :	15
b.	Appareillage :	15
2.	Méthode BET :	16
a.	Principe :	16
b.	Mesure de surface spécifique: théorie BET :	17
c.	Mesure de la taille des pores: théorie BJH :	17
d.	Appareillage :	17
3.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :	18
a.	Principe :	18
b.	Appareillage :	18
IV.	Test d'oxydation du furfural avec de H_2O_2 :	19
1.	HPLC :	20
a.	Principe :	20
b.	Appareillage :	20

Chapitre III: résultats et discussion

I.	Introduction :	22
II.	Caractérisation des phases HDLs :	22
1.	Caractérisation par DRX :	22
2.	Mesure de surface spécifique et volume poreux :	23
3.	Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR :	39
a.	Méthode de co-précipitation :	26
b.	Méthode à l'urée :	27
III.	Tests catalytiques :	28
IV.	Conclusion :	30
Conclusion générale.....		31

Abréviations

HDLs : hydroxydes doubles lamellaire.

MTHF : 2-méthytétrahydrofurane

THF : tétrahydrofurane

h : heure

Copré, Co : co-précipitation

U : urée

Fur : furfural

Pro : produit

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation des produits issus de la biomasse lignocellulosique. En effet, l'un des objectifs majeur en recherche actuelle est de réduire la dépendance des industries chimiques envers les produits pétroliers et de les remplacer par des sources de la matière première plus pérennes et ce afin d'assurer un développement durable.

À cet égard, la biomasse lignocellulosique, renouvelable, naturelle, propre, abondante et répandue, est considérée comme une source idéale aux combustibles fossiles traditionnels. Ces dernières années, différentes méthodes de conversion catalytique ont été développées pour la conversion de la biomasse en composés bio, à partir des quels on peut obtenir une large gamme de produits cibles. Parmi ces composés renouvelables, on trouve le « furfural », qui est l'un des éléments constitutifs important de la bio-raffinerie, produit par l'hydrolyse et la déshydratation de la xylose contenue dans l'hémicellulose.

Plusieurs procédés ont été étudiés sur la molécule plate forme « Furfural » citons son oxydation, hydrogénation, condensation avec de l'acétone en utilisant différents catalyseurs.

L'oxydation catalytique est utilisée pour la conversion du furfural en de nombreux intermédiaires chimiques et en produits finaux, y compris la furanone, l'acide furoïque, l'acide fumarique, l'acide succinique et l'acide maléique.

La voie du furfural semble intéressante, car celui-ci est actuellement produit avec un taux d'environ 300 Ktonnes/an. Il représente déjà plusieurs applications commerciales en tant que matière première pour différentes industries chimiques. Le furfural a été désigné comme l'un des principaux produits chimiques dérivés de la biomasse à haute valeur ajoutée.

L'oxydation du furfural peut être réalisée en phase gazeuse, mais malheureusement ça nécessite une pression élevée (1-2 MPa) résultant des rendements faibles en utilisant le O_2 comme oxydant; elle peut être aussi réalisée en phase liquide à des températures plus basses (303-343 K), ce qui peut être intéressant pour une application commerciale.

En effet, le défis actuel est de trouver des procédés chimiques et particulièrement des catalyseurs permettant d'améliorer la rentabilité de l'oxydation du furfural issu de la biomasse afin d'augmenter sa compétitivité avec les procédés pétrochimiques.

Dans ce contexte les hydroxydes doubles lamellaires présentent un intérêt réel pour ce type de réactions en raison de:

- Ils sont synthétisés purs en laboratoire a faible cout.
- Ils sont échangeurs anionique, absorbants et catalyseurs
- Ils forment des oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite.
- Ils ont un «effet mémoire» (la reconstruction de la structure lamellaire).

Dans ce mémoire, nous allons étudier l'oxydation du furfural par le H_2O_2 aqueux en utilisant des HDLs à base de Mg et Al comme catalyseurs.

Ce manuscrit regroupe l'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude et il se présente comme suit :

- Un premier chapitre sera consacré à une brève étude bibliographique portant sur la biomasse et l'effet des matériaux catalytiques « HDLs » dans la réaction d'oxydation du furfural.

- Le second chapitre sera destiné à la partie expérimentale
- Le dernier chapitre rassemblera les différents résultats obtenus lors du travail.

Chapitre I

I. Introduction :

La biomasse lignocellulosique est parmi les plus abondantes sur terre. Elle se trouve dans les feuilles mortes, les branchages, les déchets de l'industrie du bois et du papier ou encore les résidus agricoles tels que la paille. Ces végétaux sont composés de lignine, cellulose et hémicellulose en proportions variables. Des extraits de type phénolique et des minéraux sont également présents[1, 2].

Ce sont essentiellement des carbohydrates et des sucres qui peuvent être valorisés sous différentes formes tels que [3] :

- La production de différents alcanes avec un taux élevé de cétones ce qui leur confère la qualité de carburant d'origine renouvelable (biomasse) sans traces de sulfures.
- La production de gaz de synthèse.
- La production de bioéthanol lignocellulosique par fermentation des sucres [4].

Par ailleurs, une solution originale consiste à utiliser ces matériaux comme sources de composés chimiques, précurseurs de l'industrie pharmaceutique ou pétrochimique à partir des quels on peut obtenir une large gamme de produits cibles [5-9].

La matière lignocellulosique est constituée principalement de l'hémicelluloses, la lignine et la cellulose (**figure1**) [10, 11]. Cette dernière, est un polymère partiellement cristallin de glucose, est déjà largement utilisée dans de nombreuses industries [2]. Elle est aussi transformée en glucose, et en intermédiaire chimique pour divers produits à haute valeur ajoutée comme les acides organiques et les polyols[1].

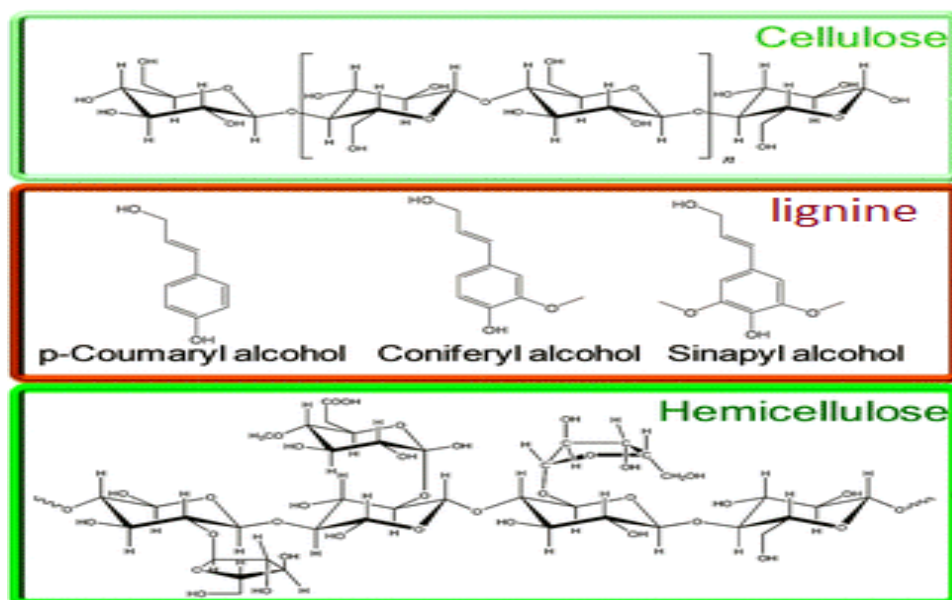


Figure 1 : Structure de la biomasse lignocellulosique avec la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [3, 12].

L'hémicellulose est composé de pentoses sucres C5, principalement le xylose et l'arabinose [2] et d'hexoses sucres C6, glucose ou galactose [10, 13]. Ces composés représentent une source renouvelable de molécules à applications chimiques, pharmaceutiques et agroalimentaires.

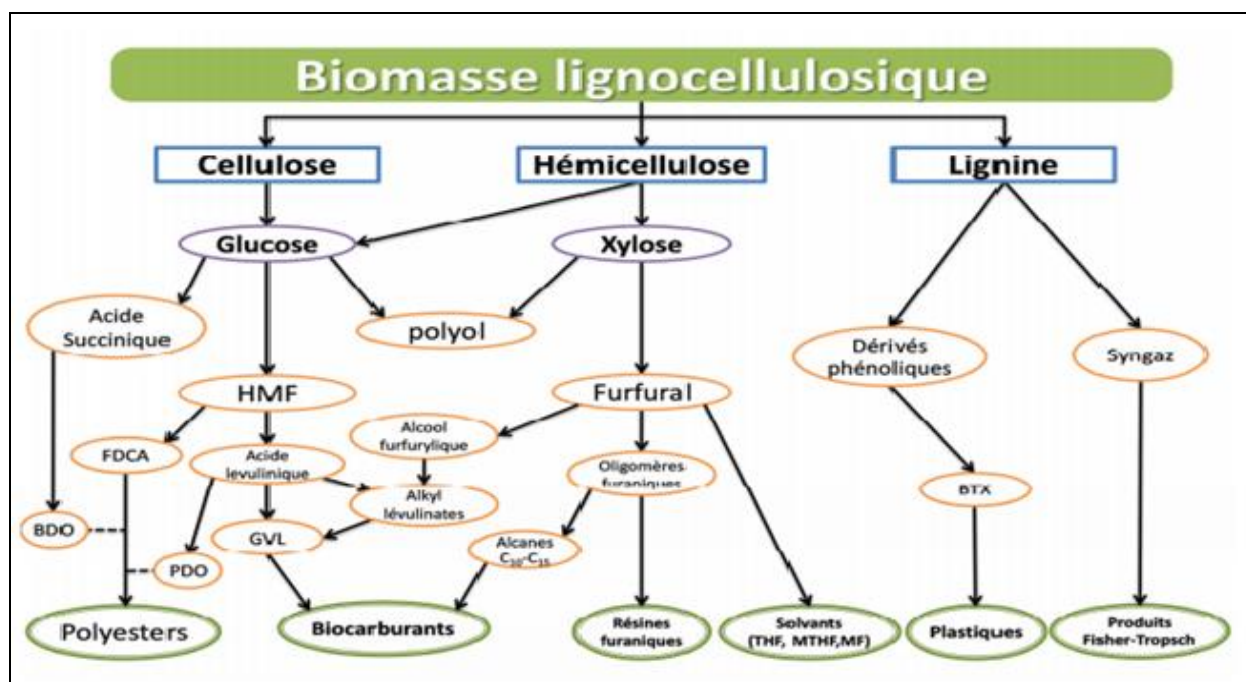


Figure 2 : Feuille de route pour la conversion de la biomasse lignocellulosique.

La **figure 2** résume les différentes transformations pouvant être réalisées sur la biomasse lignocellulosique pour aboutir à des produits finis. Parmi ces transformations, la voie de production du furfural à partir de l'hémicellulose et sa transformation présente un grand intérêt économique[5] [4, 11, 14].

Par ailleurs, Les Hydroxydes doubles lamellaires « HDLs » sont des matériaux qui ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leur utilité potentielle en tant qu'adsorbants, échangeurs d'anions et plus important encore comme catalyseurs basiques[15, 16].

Dans ce chapitre, nous allons reporter un rappel bibliographique concernant les HDLs et le furfural et ses transformations.

II. Les HDLs :

1. Définition des HDLs :

Le terme HDL désigne les hydroxydes doubles lamellaires, synthétiques ou naturels, nommés aussi argiles anioniques qui contiennent deux types de cations métalliques : divalents et trivalents dans les feuillets et dans l'espace interfeuillet des anions et des molécules d'eau.

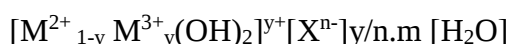
Ces argiles sont très rares dans la nature, on y trouve les hydrotalcites une poudre blanche semblable au talc ayant une composition chimique : $Mg_6Al_2(OH)_6CO_3 \cdot 4H_2O$ découverte en suisse en 1842 [15], sous forme de plaquettes ou d'agrégats lamellaires [17]. La stoechiométrie et la formule chimique de l'hydrotalcite, a été correctement déterminée en 1915, par contre, ce n'est qu'à partir des années soixante que la structure des HDLs a été décrite avec précision [18, 19].

2. Structure :

La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui se compose de cation Mg^{2+} octaédrique entourés par des groupements hydroxyle OH^- . Ces

unités octaédriques sont colées par les arêtes et forment des couches infinies, avec des liaisons O-H perpendiculaires au plan des couches [20]. Dans les phases HDLs, des cations trivalents M^{3+} substituent une partie des cations M^{2+} dans les couches induisant ainsi la formation de feuillets chargés positivement, cet excès de charge positif est compensé par des anions et des molécules d'eau qui se trouve dans l'espace interfeuille et permettent l'électroneutralité.

La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est :



- M^{2+} et M^{3+} : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.
- X^{n-} : représente l'anion de compensation intercalé de valence n.
- m : le nombre des molécules d'eau.
- Y : la fraction du cation (3+) dans la structure qui est définie comme $y = \text{M}^{3+} / (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ [21].

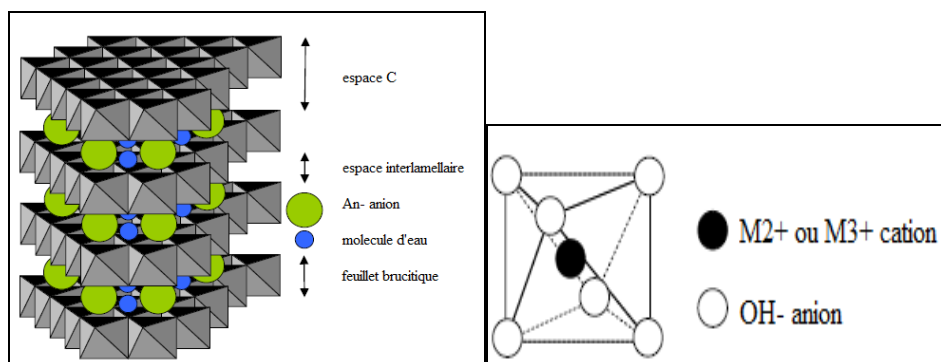


Figure 3 : Présentation schématique d'une phase HDL.

Sur la base d'études radiologiques, Aminoff et Broome ont développé deux types d'hydrotalcite, le premier ayant une symétrie rhomboédrique et le second ayant une symétrie hexagonale[15].

3. Composition des feuillets :

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont de type Mg-Al comme l'hydrotalcite naturel, ce pendant d'autres métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments peuvent s'accommoder pour former les feuillets des HDL [22] :

- cations divalent: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...
- cations trivalent: Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga...

4. L'espace interfeuillelet :

Dans l'espace interfeuillelet délimité par les empilements des feuillets hydroxylés, sont présents des molécules d'eau et des anions[15], et parfois même des cations alcalins.

Les premières études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal [19, 21], la diffraction sur poudre [23], et la RMN [24] montrent que les espèces qui occupent l'espace interfeuillelet se réalise d'une manière plutôt désordonnée. En ce qui concerne la nature de l'anion qui servira à compenser la charge positive des feuillets brucitique, il n'y a pratiquement aucune restriction, sous réserve de l'obtention de phases pures bien cristallisées. En effet, il est généralement constaté que l'état de cristallinité final d'une phase HDL dépend fortement du type d'anion se trouvant dans cet espace.

Nous citons ci dessous quelques exemples d'anions intercalés dans les phases HDLs [25] :

- Les anions simples: CO_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ... [26] et les complexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...[25]
- Les cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...[25].
- Oxometallates (molybdates), polyxométallates, oxocomplexes [25].
- Les anions organiques : benzoates, tetraphthalates, carboxylates, tartrates, malonates, laurates [27].
- Les polymères : polyacrylates, polyéthylène glycol, poly (styrène) sulfonâtes, polyaniline, poly (venyl) alcool [25].

5. Le taux de substitution x :

Dans les minéraux naturels de type hydrotalcite, le rapport $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ est souvent proche de 3 ce qui correspond à une valeur de x de 0,25, La plupart des auteurs [21, 28-31] s'accordent pour fixer le taux de substitution x entre 0,2 et 0,4 pour les composés synthétiques.

6. Préparation des HDLs :

Différentes méthodes de préparation ont été établies pour la synthèse des HDLs où l'on peut citer:[32]

a. Méthode de co-précipitation :

C'est la méthode la plus simple et la plus utilisée, elle s'est répandue après les développements apportés par Miyata (1975)[33] : Elle permet d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les espaces interfeuillets.

La coprécipitation doit être effectuée à une valeur de pH proche de celle à laquelle l'hydroxyde le plus soluble est précipité.

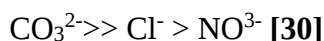
Le procédé à pH variable implique l'addition d'un mélange de solutions de sels $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler sous agitation. Cela conduit à

une variation continue de la valeur pH de la solution au cours de la précipitation, Une seconde solution basique est ajoutée progressivement afin de maintenir le pH à une valeur souhaitée.

Cependant, certaines phases HDLs ne peuvent être obtenues par co-précipitation ; à cause de la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. La préparation se réalise alors par d'autres méthodes, tel que la réaction d'échange anionique.

b. Echange anionique :

Pour réaliser l'échange anionique, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement, puis sont difficilement à échanger. Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des matériaux contenant des anions carbonates ou des chlorures, car l'affinité des ions NO₃⁻ est plus grande que celles des ions Cl⁻ [34]. Cette affinité diminue comme suit :

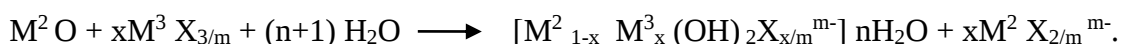


c. Reconstruction :

Les HDLs ont « l'effet mémoire » [35] c'est-à-dire ils ont la propriété de pouvoir se reconstituer après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion se dégrade durant la calcination, il peut être remplacé par un autre. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des phases HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL.

d. Méthode de sel-oxyde :

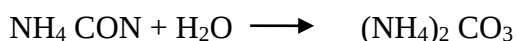
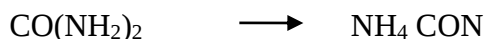
Cette méthode a été initiée avec les travaux de Boehm [36] par la synthèse de [ZnCr-Cl]; le même composé a été préparé par Lal et Howe [37] qui ajoutent progressivement le chlorure de chrome en proportion adéquate à la suspension aqueuse d'oxyde de zinc maintenue sous agitation mécanique. L'équation bilan de la réaction s'écrit alors sous la forme suivante:



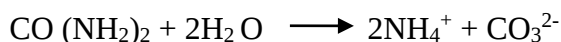
Cette méthode est également utilisée pour la préparation des matériaux HDLs avec différentes combinaisons de métal divalent et trivalent donnant lieu à des produits bien cristallisés [37].

e. Méthode à l'urée :

Constantino et al. [38] ont été les premiers à mettre au point une nouvelle méthode de préparation des phases HDLs par décomposition thermique de l'urée, ce dernier est utilisé comme agent de précipitation des solutions métalliques homogènes, en hydroxydes ou en sels insolubles en présence d'anions. L'urée est une base faible de Bronsted (pK_b=13.8), très soluble dans l'eau, son hydrolyse peut être contrôlée par la température de la réaction [39, 40], et consiste à la formation de cyanate d'ammonium, en générale, il donne le cyanate de carbonate [40].



La réaction globale qui se produit est la suivante :



L'hydrolyse de l'ammonium en ammoniac et les carbonates en carbonates hydrogénés, modifie le pH à 9, ce qui correspond à la précipitation d'un grand nombre de métaux.

On obtient des phases HDL de taille uniformes, avec une stoechiométrie désirée, et bien cristallisés ; les couples de métaux synthétisés par l'utilisation de la méthode à l'urée sont : (Mg-Al) ; (Zn-Al) ; (Ni-Al) [40].

7. Les propriétés des HDLs :

Plusieurs propriétés caractérisent les HDLs parmi lesquelles :

a. La capacité d'échange anionique (CEA) :

Les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique à cause de leurs structures particulières. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [41]. Elle s'exprime généralement, en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g) ou en mmol/g.

les HDLs possèdent une grande capacité d'échange entre 2 et 5 mmol/g [42].

8. Applications des HDLs :

a. Applications médicales :

Les HDLs type hydrotalcites [Mg-Al-CO₃] sont appliquées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est aussi un traitement efficace de l'ulcère gastrique[43]. Les hydrotalcites servent également comme antiacides ou anti pepsine ou absorbant intestinal phosphate par leurs propriétés basiques.

b. Application industrielles :

Ces matériaux sont utilisés comme agent stabilisant pour les polymères ou comme aditif dans les films plastiques.

c. Application environnementales :

Les HDLs sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées et l'immobilisation de molécules organiques, inorganiques [44], en raison de leurs propriétés de surface et d'échange anionique.

Ils sont utilisés aussi pour fixer les contaminants inorganiques présents dans les eaux et les sols, comme les oxyanions, tel que les arsénites, chromates, et les éléments halogénés tels que les bromides, chlorides, fluorides; et cela par un processus d'adsorption et d'échanges ioniques [35]. Ils sont aussi utilisés pour éliminer et piéger les polluants

organiques, par exemple ils sont employés comme membrane dans la séparation du pyrène du méthanol dans les hydrocarbures polycycliques aromatiques [35].

d. Précurseurs de catalyseurs :

Les phases de type hydrotalcite peuvent conduire par traitement thermique et réduction à des oxydes mixtes homogènes avec une taille cristalline petite (de l'ordre de quelques μm) ce qui leur confère une surface spécifique élevée, ceci est un avantage en catalyse où les réactions d'interface, sont prépondérantes. Autant que support, ils permettent une bonne dispersion des phases oxydes, limitant les phénomènes de ségrégation, ce qui est un atout supplémentaire pour les réactions de catalyse[41], aussi ils servent de catalyseurs pour la synthèse d'alcools[45]. Les HDLs sont également utilisés comme précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène et d'oxydes de propylène et pour l'oligomérisation de cétone et d'aldéhydes[46].

III. Le furfural :

1. Définition :

Le furfural, est un composé chimique industriel, découvert depuis 1832 par Döbereiner après avoir traité des carbohydrates avec H_2SO_4 et MnO_2 (produits secondaires de la synthèse de l'acide formique)[47]. En 1845, G.Fownes retira la même substance de formule brute $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ de son blé par digestion acide, et appela cette molécule « furfural ». [47] Ce dernier (Figure 4) est aussi connu sous les appellations suivantes : 2-furancarboneal, 2-furaldéhyde, furfuraldéhyde, aldéhyde pyromucique, aldéhyde furfurylique, et furan-2-carboxaldéhyde.

2. Les propriétés du furfural :

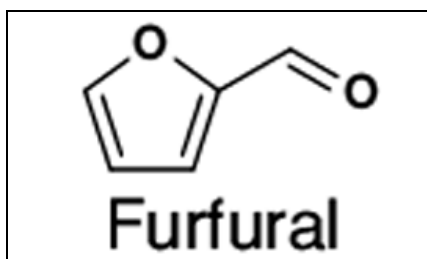


Figure 4 : La molécule du furfural.

Le furfural est un liquide incolore huileux ayant une odeur d'amande, exposé à l'air sa couleur vire vers le brun. Ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau 1

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du furfural [2].

Masse molaire	96,08 g.mol ⁻¹
Température d'ébullition	162 °C
Température de fusion	-36,5 °C
Masse volumique, à 20°C	1,159 g.cm ⁻³
Solubilité dans l'eau 25°C	83g/L

Solubilité dans l'alcool éthylique et éther diéthylique	∞
Température d'auto-inflammation	315° C
Viscosité, à 25°C	1,49 mPa.s

3. Les applications du furfural :

Le furfural est naturellement présent dans de nombreux fruits, dans le thé, le café, le cacao et les boissons alcoolisées ainsi dans substances aromatisantes [47]. Cette molécule est non seulement utilisée dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique[48] mais sert également de parfum dans les détergents et les produits cosmétiques. Enfin, le furfural peut être utilisé comme réactif en chimie analytique, ou bien autant qu'accélérateur de vulcanisation, ou encore comme composant d'un marqueur pour gasoil.

La production du furfural à grande échelle a aidé à développer la chimie des dérivés furaniques, 60 à 70% du furfural produit dans le monde sont convertis en alcool furfurylique, ce dernier rentre dans la synthèse de nombreux produits chimiques comme les résines furaniques, les solvants (MTHF, THF) et les esters de l'acide lévulinique.

Le reste du furfural est utilisé également comme solvant d'extraction [47].

4. Production du furfural :

La production commerciale du furfural a été initiée par la société américaine Quaker Oats en 1921[13] à Iowa à partir de résidus de céréales. Au cours du temps, le développement de nouveaux procédés a permis d'augmenter la production du furfural, et avec de nouvelles utilisations. Dans les dernières années la production mondiale du furfural est d'environ 280 kilotonnes/ an [3, 12], dont 80% sont produits en Chine [13].

5. Transformations du furfural :

Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques travaux concernant les transformations du furfural en utilisant divers catalyseurs :

a. Réactions d'hydrogénation et condensation du furfural :

- En Inde, dans le laboratoire CSIR Division de la Catalyse et de la chimie Inorganique, CSIR-National Chemical (2016), après une recherche qui concerne la réaction d'hydrogénation sélective en phase vapeur du furfural, Marimuthu Manikandan et *al.* [49] ont utilisé le catalyseur nickel-hydrotalcite préparé par la méthode co-précipitation puis calciné afin d'avoir des oxydes mixtes.

Dans les conditions optimales c'est-à-dire 2 heures de réaction à 500°C sous H₂, ils ont obtenu une conversion du furfural de 98% avec 95% de sélectivité en alcool

furfurylique. Les résultats ont montré l'efficacité élevée du catalyseur qui était due à l'interaction synergique de surface entre le Ni métallique et les sites basiques Mg(Al)O.

- Dans un autre travail de recherche en Chine, à l'université agricole de Shandong (2017), Qingyang Li et *al.* [50] ont étudié la réaction d'hydrogénation sélective du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) au carburant liquide de haute qualité 2,5-diméthylfuran (DMF) en présence de tétrahydrofuran (THF) en utilisant Ru-CoFe (oxydes mixtes obtenus après calcination des hydroxydes double lamellaires).

Dans les conditions suivantes : température à 180 °C pendant 6h, ils ont obtenu une sélectivité de 98,2% de DMF avec 100% de conversion ; ils ont montré aussi que la coopération Ru et CoFe facilite encore le processus d'hydrogénation du HMF en DMF.

Le catalyseur a eu une perte en activité après 3 cycles de réactions successives.

- Minghao Zhou et *al.* [51] ont eu l'objectif d'étudier la réaction d'hydrogénation du furfural en phase aqueuse avec une série d'oxydes dérivés d'hydrotalcite (Cu+Mg)/Al égale à 3 et un rapport Cu/Mg varié de 0,07 à 0,30, qui ont été préparés par la méthode de co-précipitation puis calcinés.

La conversion était jusqu'à 98,5 % pour le rapport Cu/Mg égal à 0,2. Lors de la réaction effectuée à 140°C et sous pression d'hydrogène de 4 MPa pendant 10 heures, une sélectivité de 94,8% en cyclopentanol a été obtenue. L'activité catalytique a été améliorée progressivement avec l'augmentation du Cu dans l'hydrotalcite.

- Taylor P. et *al.* [52] ont réalisé une étude sur l'hydrogénation du furfural en phase gazeuse en alcool furfurylique et en alcool tétrahydrofur dans des conditions suivantes : température entre 155°C et 175°C, 1atm H₂, H₂/Furfural = 25. Les hydroxydes doubles lamellaires Ni-Co-Al et Ni-Mg-Al à différents teneurs utilisés se sont révélés très actifs.

- Kai, Y. et *al.* [53] ont utilisé des HDLs à base Cu-Fe comme catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation du furfural en acide levulinique. Ils ont obtenu une conversion de 87% et une sélectivité en acide de 83,6%.

- A l'institut de recherche de chimie inorganique, UniCRE-RENTECH, Luka's Hora et *al.* (2013) [54] ont étudié la réaction de condensation aldolique en phase liquide du furfural et l'acétone catalysée par catalyseurs solides hydrotalcite Mg-Al et des oxydes mixtes de Mg-Al, les rapports molaires utilisés ont été variés de 2 à 4 (Mg/Al)

L'activité était testée à différentes températures de réaction (20-100°C), les meilleurs résultats étaient obtenus avec le catalyseur calciné ayant un rapport Mg/Al égal à 3 à 100°C, une conversion du furfural > 95% et une sélectivité en C₈ ET C₁₃ > 90% et ce qui concerne les sous-produits la sélectivité n'a pas dépassé 5% dans aucune expérience.

b. Réactions d'oxydation du furfural :

L'oxydation catalytique est utilisée pour la conversion du furfural en de nombreux intermédiaires chimiques et en produits finaux, y compris la furanone, l'acide furoïque, l'acide fumarique, l'acide succinique et l'acide maléique [12, 55-61].

- A.C. Alba-Rubio et *al.* [62] en 2017 ont rapporté l'oxydation du furfural avec H_2O_2 en utilisant Ti-Si. Ils ont atteint une conversion de 90% et une sélectivité de 70% en acide maléique.

- Huajun Guo et *al.* [63] ont utilisé dans un système biphasique et l'acide phosphomolibdique comme catalyseur pour l'oxydation du furfural en acide maléique. Ils ont obtenus une conversion de 50,4 % du furfural un rendement de 34,5% avec une sélectivité de 68,6% en acide maléique en utilisant l'oxygène comme oxydant.

- S. Song et *al.*[64] ont utilisé les sels de cuivre avec de l'acide phosphomolibdique en solution aqueuse comme catalyseur par l'oxydation du furfural avec O_2 comme oxydant. La réaction a été à 98°C, une conversion de 95,2 % et une sélectivité en acide maléique de 51,7% ont été obtenues.

- H. Choudhary et *al.*[59] ont étudié la réaction d'oxydation du furfural avec le H_2O_2 utilisant un catalyseur acide solide Amberlyst-15 dans des milieux aqueux pour former de l'acide succinique.

Dans les conditions suivantes : T= 80°C, 1 mmol de furfural, 4 mmol de H_2O_2 et 50mg de catalyseur et 3 ml d'eau ils ont obtenu une conversion de presque 100% et une sélectivité de l'acide succinique environ 70%.

En ce qui concerne notre travail, nous allons étudier la réaction d'oxydation du furfural en utilisant des hydroxydes doubles lamellaires type hydrotalcite Mg-Al en variant le rapport Mg/Al de 1 jusqu'à 8 préparé par deux méthodes : la méthode de co-précipitation et la méthode à l'urée.

Chapitre II

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les deux méthodes de synthèse et les techniques utilisées pour la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires. Par ailleurs nous présenterons le mode opératoire utilisé pour la réaction d'oxydation du furfural.

II. Synthèse des HDLs :

Dans ce travail, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse des HDLs (Co-précipitation et précipitation à l'urée)

1. Méthode de co-précipitation :

a. Mode opératoire [65] :

Une première solution aqueuse de sels de nitrate de magnésium et d'aluminium, définie par un rapport molaire $Mg/Al = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ est obtenue en dissolvant $Mg(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,2M) dans 100 ml d'eau distillée.

Une deuxième solution est préparée en dissolvant le carbonate de sodium (Na_2CO_3) (0,2M) dans 100 mL d'eau distillée, et une troisième solution en dissolvant le d'hydroxyde de sodium ($NaOH$) 2M est préparée.

La seconde solution de carbonate est mise dans un ballon (**Figure 5**) et la solution de sels (solution 1) est additionnée goutte à goutte à l'aide d'une pompe, sous agitation magnétique, tout en maintenant le pH à une valeur basique (entre 9,95 et 10,05) par l'ajout de $NaOH$ (solution 3) à une température entre 20°C et 22°C. En fin de réaction, le précipité est récupéré par centrifugation et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à élimination complète des nitrates excédentaires puis séché à l'étuve à 70°C pendant 24h et enfin broyé.

Les conditions expérimentales sont représentées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Conditions expérimentales de la méthode de co-précipitation.

	Matériels utilisés	Conditions de synthèse
Matériau : $MgAlCO_3$	- Les nitrates d'aluminium : $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ALDRICH) - Les nitrates de magnésium : $Mg(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (BIOCHEM Chemopharma) - L'hydroxyde de sodium : $NaOH$ - Le carbonate de sodium : Na_2CO_3	$Mg_R Al CO_3$ - Le rapport molaire : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. - Le pH de la solution entre 9,95 et 10,05 à 25°C. - La vitesse du débit=0,8ml/min - Centrifugation 3500 tr/min pendant 10 minutes. - Le séchage à 70°C pendant 24 h suivi d'un broyage.



Figure 5 : Montage de préparation des HDLs par la méthode de co-précipitation.

2. Méthode à l'urée :

a. Mode opératoire[66] :

La décomposition thermique de l'urée a été utilisée pour préparer la phase HDL [Mg-Al-CO₃].

Le protocole utilisé est le suivant : la solution de l'urée (1M) est mise dans un réacteur (**Figure 6**) sous agitation qui est placé sous courant d'eau chaude (80°C) pendant 3 heures.

En suite une solution des sels métalliques de Mg et Al est ajoutée dans un rapport de Mg/Al = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et de concentration 1M, le tout est mis en agitation pendant 17 heures.

Le produit obtenu est alors centrifugé, lavé 1 fois avec le méthanol et 3 fois avec de l'eau distillée, séché à 70 °C, puis broyé.

Les conditions expérimentales sont représentées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Conditions expérimentales de la méthode à l'urée

	Matériels utilisés	Conditions de synthèse
Matériau MgAlCO ₃	- Les nitrates d'aluminium : Al(NO₃)₃·9H₂O (ALDRICH) - Les nitrates de magnésium : Mg(NO₃)₂·6H₂O (BIOCHEM Chempharma) - Urée CH₄N₂O (BIOCHEM Chempharma)	Mg_RAlCO₃ - Le rapport molaire: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8. - Le pH de la solution est celui de la décomposition de l'urée 8,48 à 25°C - Le séchage à 70°C pendant 24 h suivi d'un broyage.



Figure 6 : Montage de préparation des HDLs par la méthode de l'urée.

Les matériaux obtenus sont ensuite identifiés et caractérisés par diffraction des Rayons X (DRX), par BET et par spectroscopie infra rouge (IR-ATR).

III. Caractérisation des HDLs synthétisés :

1. Diffraction des rayons X (DRX)[67] :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide et les paramètres de la maille élémentaire cristalline.

a. Principe :

L'interaction entre un matériau sous forme de poudre déposé sur un porte échantillon inerte, mobile autour d'un axe et un faisceau de rayons X émet des rayons réfléchis et d'autres diffractés. Par ailleurs, la diffraction de ces rayons vérifie la loi de Bragg :

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

- d_{hkl} (Å) représente la distance inter réticulaire d'un faisceau,
- 2θ (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,
- λ : représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å),
- n : représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg.

b. Appareillage :

La préparation de l'échantillon consiste à le déposer sur un porte échantillon, ce dernier 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 orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle incidence des rayons X, pas et dur d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus. Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des

diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data).



Figure 7 : Appareil DRX Rigaku MiniFlex 600.

Dans notre travail nous avons effectués notre analyse à l'aide d'un appareil DRX Rigaku MiniFlex 600 située à la faculté des sciences de l'université -Abou Berk Belkaid-Tlemcen sous les conditions suivantes :

2 θ (°)	Pas (°)	Vitesse (°/min)
2-80	0,01	2

2. Méthode BET [68-70] :

La physisorption d'azote permet de déterminer plusieurs caractéristiques physiques d'un échantillon telles que sa porosité, sa surface spécifique, la taille moyenne des pores et leurs distributions.

a. Principe :

Le principe de la mesure repose sur le l'adsorption et la désorption d'un gaz (l'azote en général) à une température donnée. La mesure se fait alors point par point de sorte à avoir une isotherme à la fin d'adsorption et désorption. Cette dernière ayant une forme spécifique est caractéristique de la taille des pores. L'IUPAC a classifié les isothermes en six types différents.

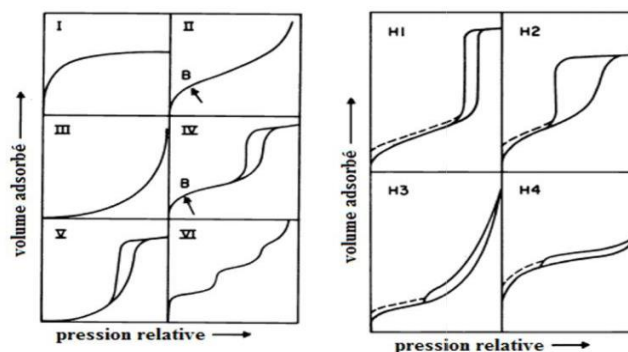


Figure 8 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC: ou sont représentées les isothermes de types I à VI et hystérèses de type H1 à H4.

b. Mesure de surface spécifique: théorie BET [71] :

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m^2/g) en général et est calculée à l'aide de l'équation BET :

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P^\circ}$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p ,

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

P = pression partielle du gaz,

P° = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote),

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient l'équation:

$$S_{(\text{BET})} = \sigma \frac{V_m N}{V_M}$$

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat ($16.2 \text{ \AA}^2$ dans le cas de l'azote),

N = nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

V_M = volume occupé par une mole d'adsorbat.

c. Mesure de la taille des pores: théorie BJH :

Barrett, Joyner et Halenda ont proposé une théorie se basant sur l'utilisation de l'équation de Kelvin pour estimer la taille des pores d'un matériau poreux. Celle-ci est basée sur le fait que le diamètre apparent des pores lors de la condensation capillaire est en réalité plus faible que le diamètre réel, car une couche est déjà adsorbée lorsque le phénomène se produit. Ainsi, en se basant sur la branche de désorption (point par point), et en considérant que pour un volume de gaz donné, une seule taille de pore se remplit, alors il est possible de remonter à la distribution de taille des pores.

d. Appareillage :

Les mesures ont été effectuées au niveau du laboratoire « LCSCO », à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) ; cela se fait en deux étapes :

La première consiste à faire un dégazage à 200°C pendant 1 nuit quant à la deuxième on fait une analyse à la même température jusqu'à ce que l'isotherme se ferme.



Figure 9 : Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.

3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [72] :

La spectroscopie infrarouge est une technique utilisée pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions.

a. Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituent la matière et sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

b. Appareillage :

Les spectres infrarouge des différents matériaux ont été effectués sur un appareil Agilent Technologies Cary 600 series en utilisant la méthode ATR (Attenuated Total Reflectance), disponible au niveau du LCSCO dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$).



Figure 10: Appareil FTIR Agilent Technologies Cary 600 series.

IV. Test d'oxydation du furfural avec de H_2O_2 :

Les matériaux préparés ont été testés en réaction d'oxydation du furfural par H_2O_2 en phase liquide (**schéma 1**).

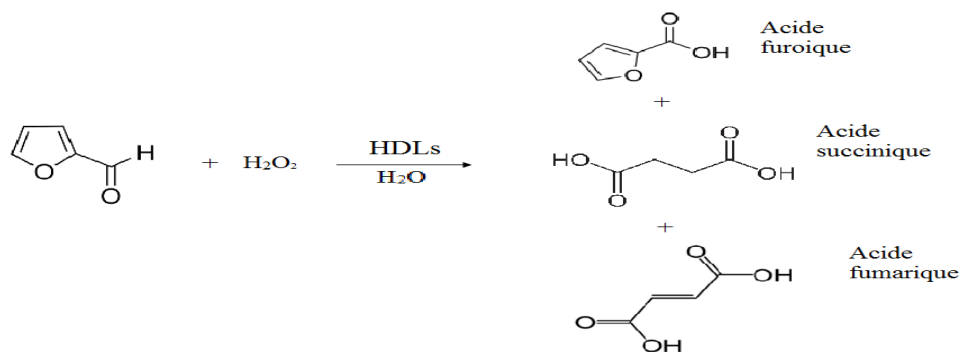


Schéma 1: Schéma de la réaction d'oxydation du furfural avec le H_2O_2 .

Les principaux produits de cette réaction sont représentés dans le **schéma 1**

Dans un ballon de 25 mL (**Figure 11**), on met 4 mmol de furfural distillé, 8 mmol de H₂O₂, on ajoute 100 mg de catalyseur (HDL) et 6 mL de solvant qui est dans notre cas l'eau bi distillée, la réaction se fait à une température de 80°C pendant 24h.

Puis on suit la cinétique en faisant des prélèvements chaque heure, on fait ensuite une dilution de chaque prélèvement de 20 fois c'est-à-dire prendre à chaque fois 0,1 µL de notre suspension et lui ajouter 2 mL d'eau bi distillée. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite analysés par HPLC

Les résultats sont exprimés en conversion de furfural et sélectivité des produits

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{[\text{Pro}]_t}{\sum [\text{Pro}]_t - [\text{Fur}]_t} * 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = \frac{[\text{Pro}]_t}{\sum [\text{Pro}]_t - [\text{Fur}]_t} * 100$$



Figure 11 : montage du teste catalytique.

1. HPLC :

La chromatographie permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification.

a. Principe :

Les composés à séparer (solutés) sont introduits dans la phase mobile liquide (éluant), qui suivant la nature des molécules interagissent avec la phase stationnaire dans la colonne.

A la sortie de cette dernière se trouve un détecteur UV-Visible qui identifie les différents solutés.

b. Appareillage :

L'analyse a été effectuée avec une HPLC YL9100 (**Figure 12**), un détecteur YL 9120 UV-Visible et une colonne type C18 à une température de 30°C.

- ✓ La phase stationnaire est la silice et les carbones.
- ✓ La phase mobile est 2% acétonitrile, 25% eau et 73% H₂SO₄



Figure 12 : Appareil HPLC YL9100.

D'abord on procède à un étalonnage effectué en préparant une solution mère de 0,0125 M de chaque constituant.

En traçant les graphes $A_i = f(C_i)$ de chacun des constituants de la réaction (**Figure 13**), on déduit le rapport des coefficients de réponse de chaque produit et réactif, et par la suite on peut calculer la concentration C_i par la relation suivante :

$$C_i = A_i * \lambda_i$$

Où :

- C_i : la concentration du produit i
- A_i : la surface du produit i
- λ_i : le coefficient de réponse du produit i

Longueur d'onde de :

- ✓ Acide fumarique : 250 nm
- ✓ Acide furoïque : 210 nm
- ✓ Acide succinique : 210 nm
- ✓ Furfural : 280 nm

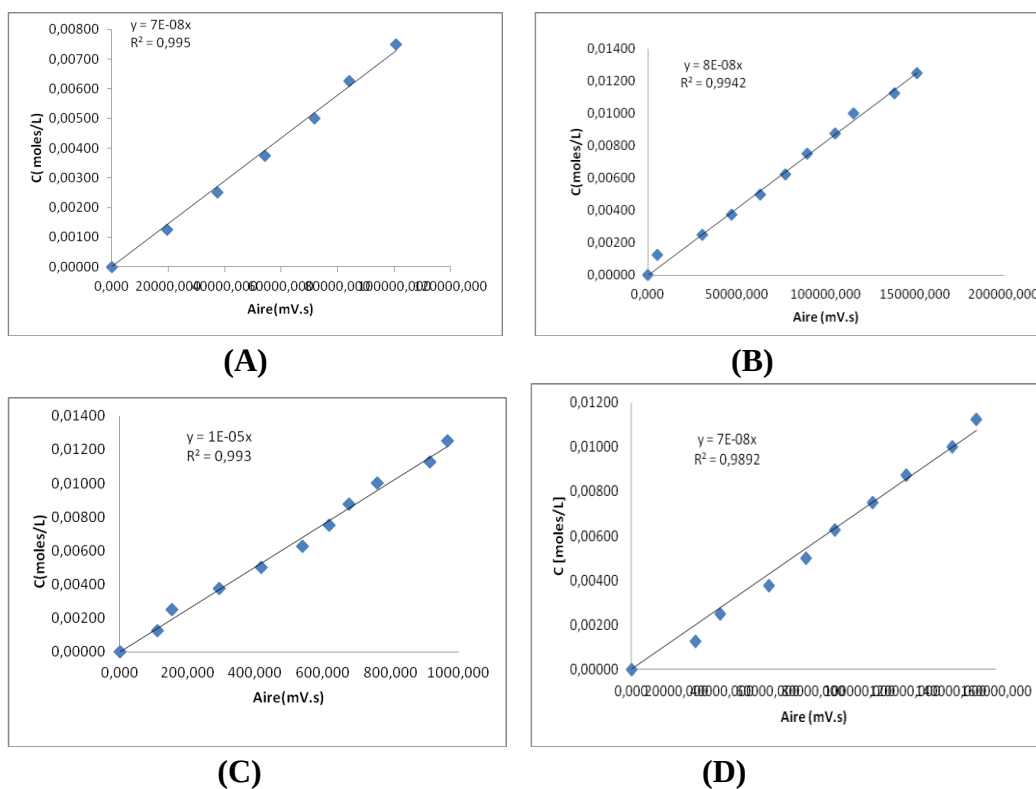


Figure 13 : Courbes d'étalonnage (A) acide fumarique, (B) acide furoïque, (C) acide succinique, (D) furfural.

Chapitre III

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents résultats de caractérisation et de tests catalytiques qui ont été réalisés pour quelques uns des matériaux que nous avons préparés.

II. Caractérisation des phases HDLs :

1. Caractérisation par DRX :

Afin de vérifier les structures des matériaux préparés, nous avons caractérisé certains échantillons par DRX. En l'occurrence les échantillons Mg_2AlCO_3 (urée), Mg_6AlCO_3 (urée) et Mg_3AlCO_3 (Copré).

Les spectres DRX de ces trois matériaux sont représentés sur la **Figure 14**.

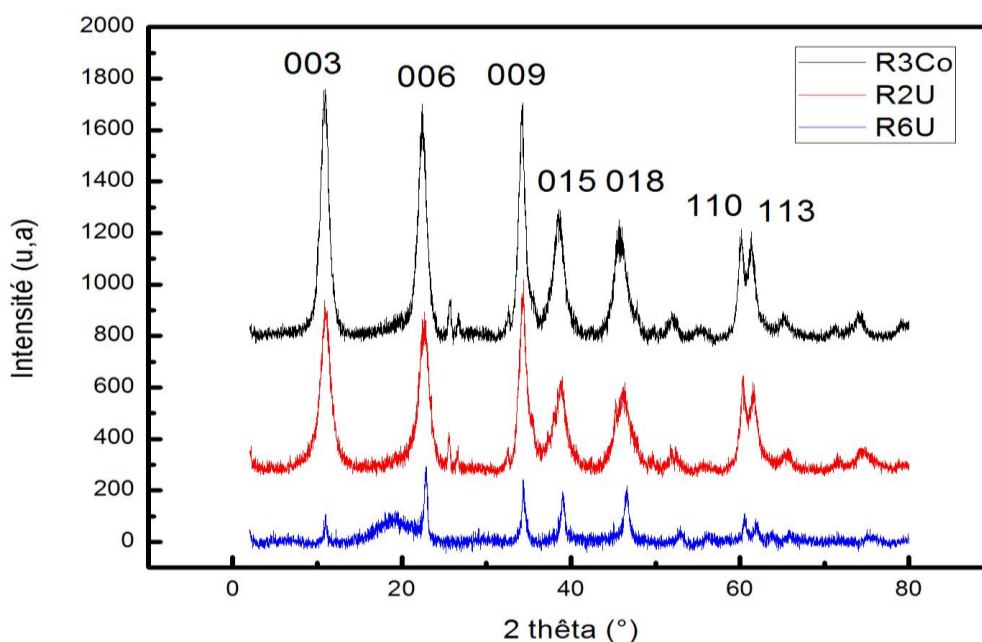


Figure 14: Spectres DRX des matériaux Mg_2AlCO_3 (urée), Mg_6AlCO_3 (urée) et Mg_3AlCO_3 (Copré).

Les diffractions des rayons X des matériaux présentent des allures caractéristiques des phases HDLs avec l'ensemble des raies 00l rencontrées dans les composés à structure lamellaire et indique un réseau hexagonal avec une symétrie rhomboédrique où toutes les raies sont indexées dans le groupe d'espace $R3m$ [21].

Les matériaux montrent des raies selon les plans hkl suivants : (003), (006), (009), (015), (018), (110), (113) [73]. La série de pics symétriques vers les faibles 2θ d_{003} qui sont visibles à $2\theta = 10,64^\circ$ pour $R=3\text{Co}$ et environ $10,90$ pour $R=2,6\text{U}$; permet de calculer le paramètre C de la maille selon la loi de Bragg $C=3d_{003}$ [74] et par la suite la distance interfeuillet.

Par ailleurs, le plan 110 indexé à 2θ environ 60° permet de calculer la distance interatomique $a=2d_{110}$ [74].

Les paramètres des mailles présentées dans le **tableau 4** sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [74].

Tableau 4: propriété structurales des matériaux.

Catalyseurs	Rapport	d_{110} (Å°)	a (Å°)	d_{003} (Å°)	C (Å°)
Mg_3AlCO_3 (Copré)	R=3 Co	1,51	3,01	8,31	24,94
Mg_2AlCO_3 (urée)	R=2U	1,53	3,06	8,11	24,35
Mg_6AlCO_3 (urée)	R=6U	1,52	3,05	8,08	24,26

Nous constatons donc que la méthode de synthèse n'influe pas sur la structure cristalline des matériaux [75]. Néanmoins un léger décalage dans les raies est observé. En effet, la distance d_{003} passe de 8.31 Å° pour le matériau préparé par co-précipitation vers 8.11 Å° et 8.08 Å° pour les matériaux préparés par voie de l'urée ; ceci amène à une diminution du paramètre C dont la valeur dépend essentiellement de l'espèce anionique présente dans le domaine interfeuillet.

Quand au paramètre de maille a , défini par la nature de la couche brucite est presque similaire pour les différents matériaux et ne semble pas être affecté.

Toutefois la limite de cristallinité est remarquée ; en comparant entre Mg_2AlCO_3 (urée) et Mg_6AlCO_3 (urée), on constate que le pic à $d_{(003)}$ disparaît, et l'intensité des pics diminue considérablement. La cristallinité diminue avec l'augmentation du rapport Mg/Al.

2. Mesure de surface spécifique et volume poreux :

Nous avons caractérisé par BET quatre échantillons des différents matériaux préparés. Les isothermes des matériaux Mg_2AlCO_3 (urée), Mg_3AlCO_3 (urée), Mg_6AlCO_3 (urée) et Mg_3AlCO_3 (Copré) sont représentés dans les **figures 15, 16, 17, 18**. Rappelons que les mesures ont été réalisées après avoir dégazé les solides afin d'éliminer toute trace d'eau et de CO_2 .

Nous remarquons sur les quatre figures que les matériaux sont caractérisés par une isotherme de type IV selon la classification l'IUPAC [68]. Ceci montre la présence de structures méso poreuses (diamètre des pores variant entre 2 et 50 nm).

Par ailleurs, Les matériaux Mg_2AlCO_3 (urée), Mg_3AlCO_3 (Copré) et Mg_6AlCO_3 (urée) présentent une boucle d'hystérésis de type H3 indiquant la présence de mésopores sous forme de fente où le vide est créé par l'aggrégation des particules, alors que le Mg_3AlCO_3 (urée) présente une boucle d'hystérésis de type H1 indiquant des agglomérats d'une distribution étroite.

L'examen des distributions des pores attribuées à chaque isotherme montrent une distribution homogène des pores pour Mg_2AlCO_3 (urée), tandis que celle du Mg_3AlCO_3 (urée) et Mg_3AlCO_3 (Copré) sont hétérogènes.

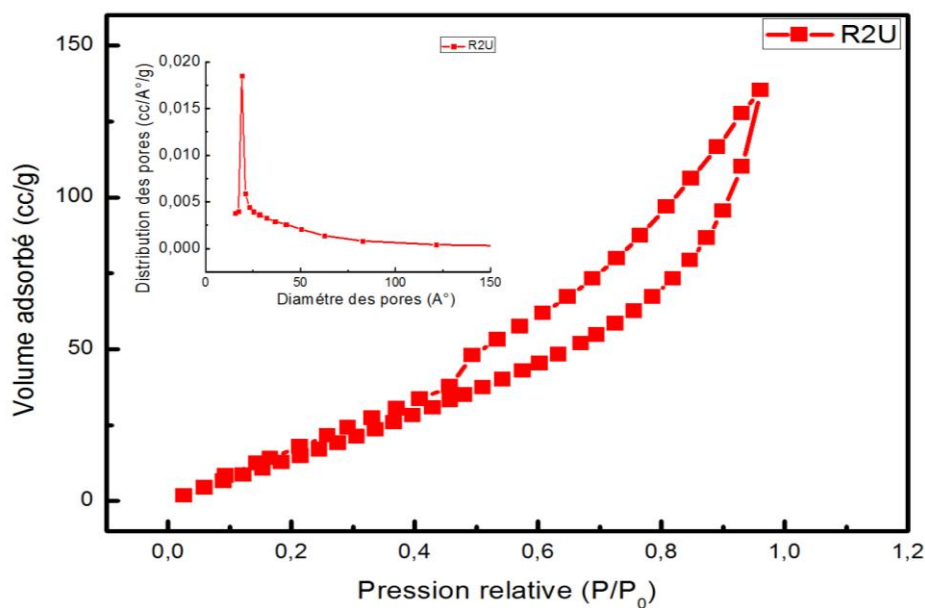


Figure 15: Isotherme d'adsorption- désorption de N_2 et distribution des pores pour l'échantillon Mg_2AlCO_3 (urée).

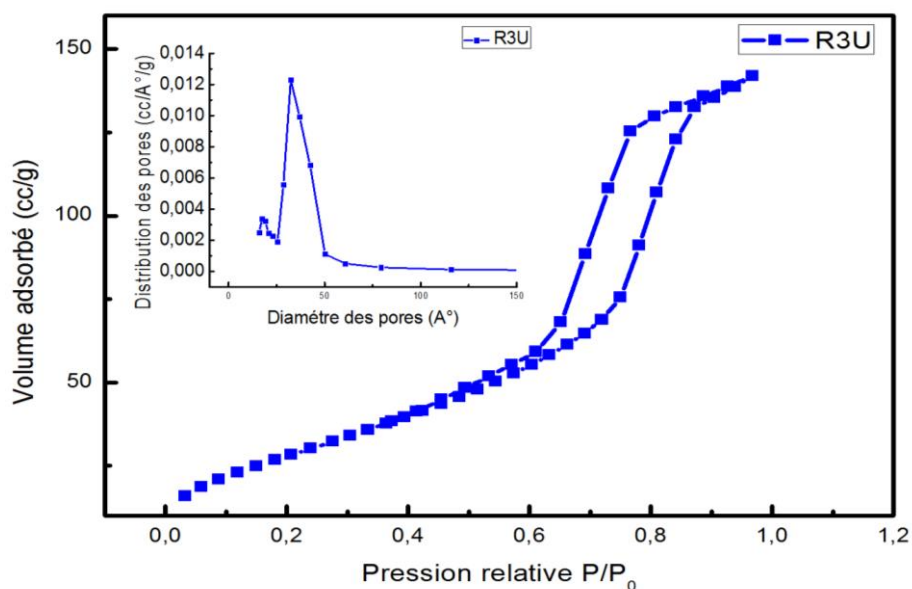


Figure 16: Isotherme d'adsorption- désorption de N_2 et distribution des pores pour l'échantillon.

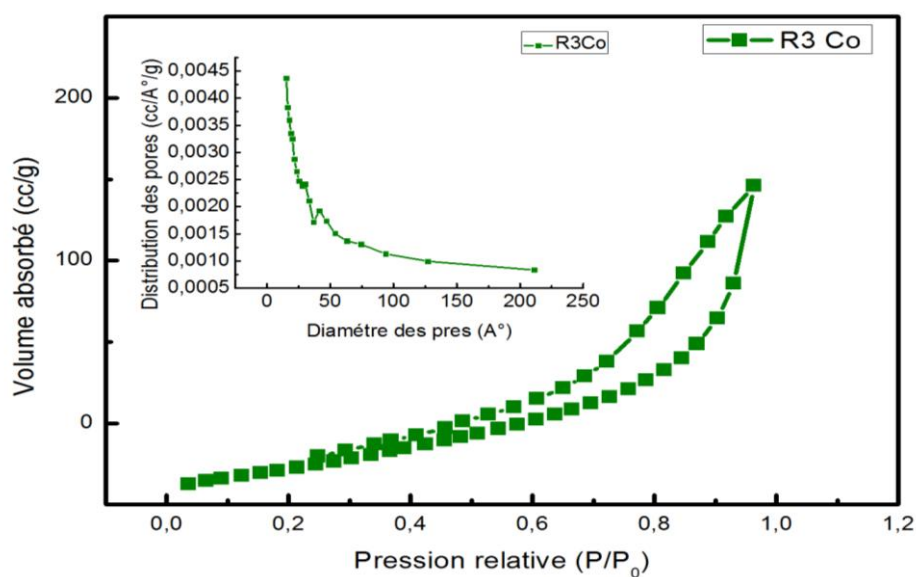


Figure 17: Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ et distribution des pores pour l'échantillon Mg₃AlCO₃ (Copré).

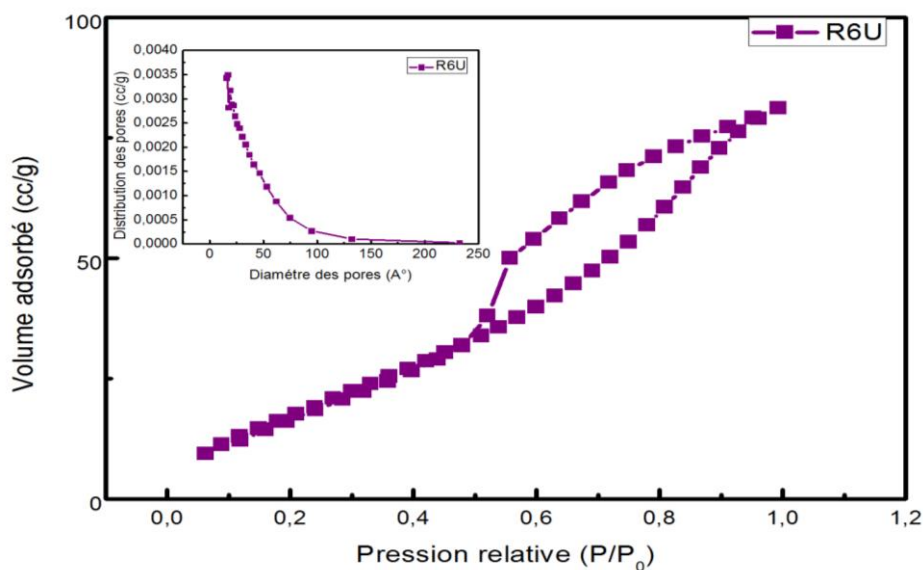


Figure 18 : Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ et distribution des pores pour l'échantillon Mg₆AlCO₃ (urée).

Le **tableau 5** récapitule les propriétés des différents matériaux caractérisées par BET. Nous y constatons essentiellement que les surfaces sont de l'ordre de 100 à 130 m²/g et que les tailles de pores sont de l'ordre de 15 à 32 Å.

Tableau 5: propriétés texturales des matériaux.

Matériau	Méthode de préparation	Rapport R=Mg/Al	Surface (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille des pores (Å)
Mg ₂ AlCO ₃ (urée)	Urée	R=2	100	0,226	19

Mg ₃ AlCO ₃ (Copré)	Coprécipitation	R=3	97	0,302	15
Mg ₃ AlCO ₃ (urée)	Urée	R=3	123	0,225	32
Mg ₆ AlCO ₃ (urée)	Urée	R=6	103	0,135	20

3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR :

a. Méthode de co-précipitation :

Les spectres FTIR des matériaux Mg_RAlCO₃ définis par R = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 préparés par co-précipitation sont représentés dans les figures 19 et 20. Ces Figures montrent la présence d'une large bande entre 3300-3600 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles γ_{O-H} présents dans les feuillets [76]. En outre on remarque la présence d'une bande vers 1600 cm⁻¹ attribuée à la bande de déformation de l'eau δ_{H_2O} [76], cette bande indique aussi la présence de l'eau physisorbée. Par ailleurs, l'interaction des groupements hydroxyles avec les carbonates est observée par l'épaulement (qui devient plus intense pour le plus grand rapport) entre 2750-3020 cm⁻¹ [79].

Aussi une bande vers 1025 cm⁻¹ est attribuée à la bande d'élongation de γ_{CO} [77].

La présence d'une bande d'élongation des carbonates $\gamma_{CO_3^{2-}}$ est confirmée par la bande de vibration entre 1350-1380 cm⁻¹ [78] pour tous les matériaux. Pour les faibles fréquences, on constate la présence des bandes de vibrations des Mg-OH qui sont visibles vers 650 cm⁻¹ aussi les bandes d'élongation de Al-OH entre 750-850 cm⁻¹ [79].

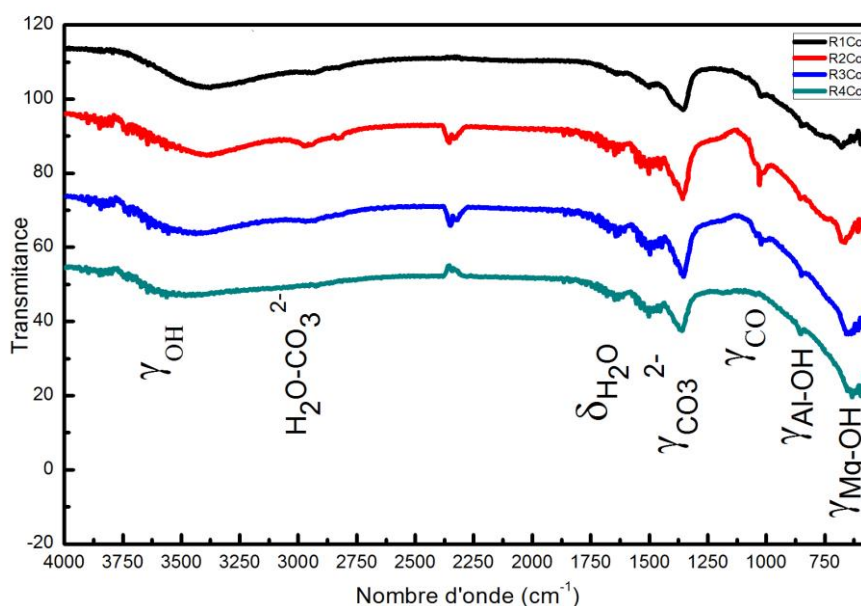


Figure 19 : Spectres FTIR des Mg_RAlCO₃ (R= 1, 2, 3, 4) préparés par Co-précipitation

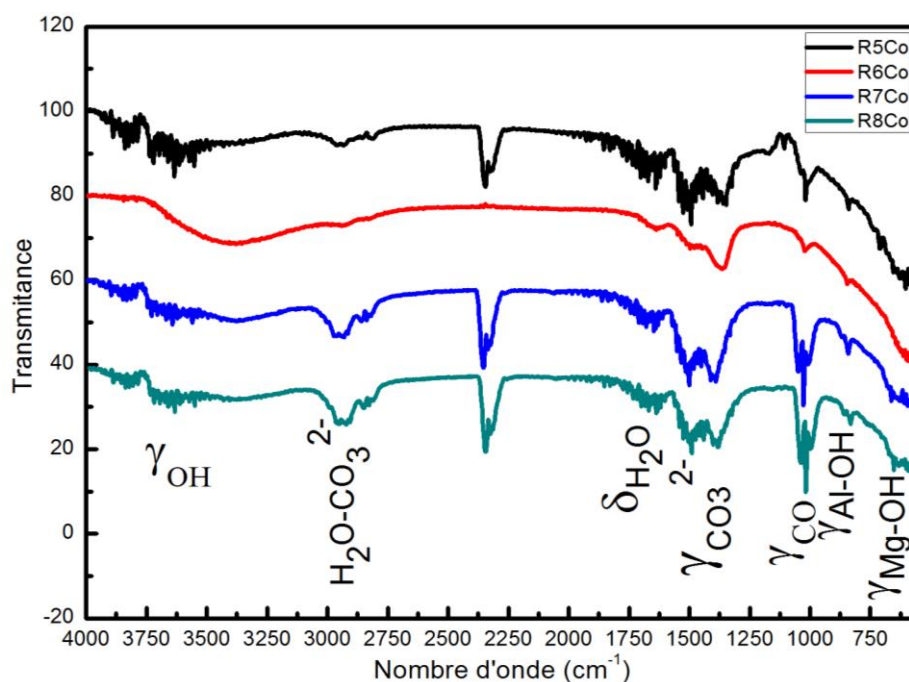


Figure 20 : Spectres FTIR des Mg_RAlCO_3 ($R=5, 6, 7, 8$) préparés par co-précipitation.

b. Méthode à l'urée :

Les spectres FTIR des matériaux Mg_RAlCO_3 définis par ($R=2, 3, 4, 5, 6, 7$) préparés par la méthode à l'urée sont représentés dans les figures 21 et 22.

Comme dans le cas des matériaux préparés par co-précipitation, nous remarquons dans les la présence d'une large bande entre $3323\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles γ_{OH} présents dans les feuillets et indique aussi la présence de l'eau physisorbées[66] .

Tandis que la bande vers 1380 cm^{-1} est due à la présence des carbonates [66]. Ce dernier est attribué à une diminution de symétrie du carbonate corrélée à la nature désordonnée de l'espace interfeuille.

Par ailleurs, l'interaction des groupements hydroxyles avec les carbonates est observée par l'épaulement (qui devient plus intense pour le plus grand rapport) entre $2750\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ [79].

Aussi vers 1000 cm^{-1} nous remarquons une bande qui est attribuée à la longueur d'élongation γ_{CO} [77].

Pour les faibles fréquences, nous remarquons des bandes de vibrations des MgOH qui sont visibles vers 670 cm^{-1} aussi les bandes de AlOH $740\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ [66].

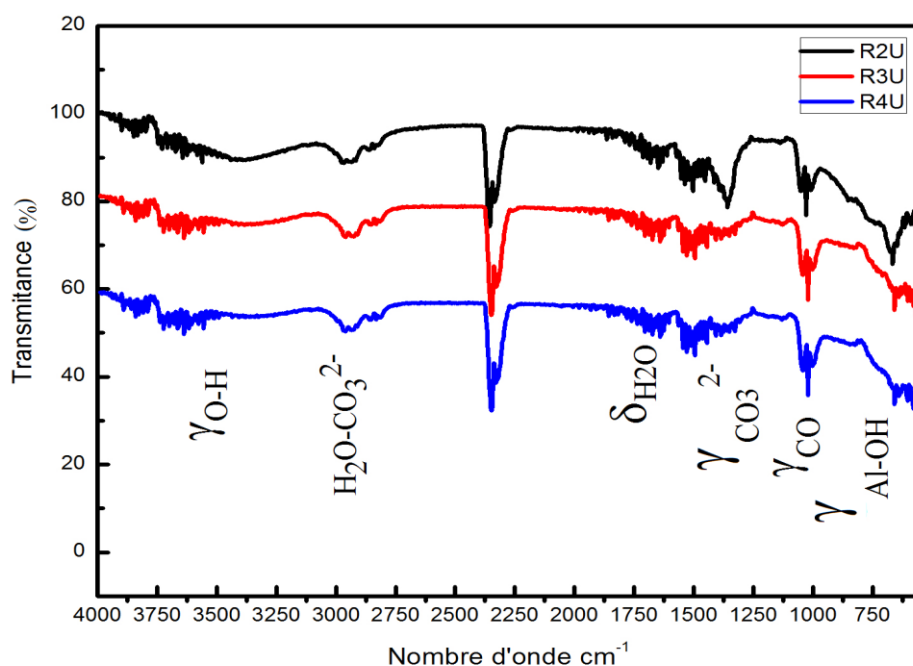


Figure 21: Spectres FTIR des Mg_RAlCO_3 ($R=2, 3, 4$) préparés par la méthode à l'urée.

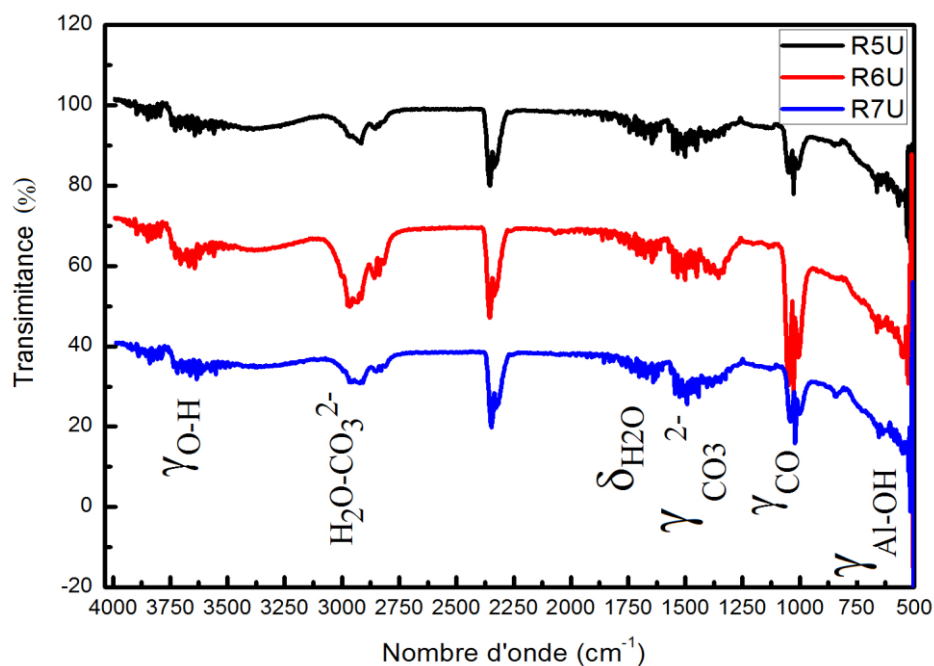


Figure 22: Spectres FTIR des Mg_RAlCO_3 ($R=5, 6, 7$) préparés par la méthode à l'urée.

III. Tests catalytiques :

Afin d'examiner l'activité catalytique de nos matériaux, nous avons testé deux échantillons Mg_3AlCO_3 (Copré) et Mg_4AlCO_3 (Copré), en réaction d'oxydation du furfural.

Dans les deux cas (**Figure 23** et **24**), nous constatons qu'une conversion de 100% pour le Mg_3AlCO_3 (Copr ) et de 96 % pour le Mg_4AlCO_3 (Copr ) avec une sélectivité en acide succinique de 99% sont atteintes pour les deux catalyseurs.

Néanmoins, les vitesses initiales sont différentes en passant d'un catalyseur à un autre. En effet, avec les catalyseurs Mg_2AlCO_3 (Copr ) une conversion de 100% sont atteintes après 3 heures de réaction alors qu'avec le catalyseur Mg_4AlCO_3 (Copr ), une conversion de 100 % n'est atteinte qu'après 8 heures de réaction.

On peut dire que l'augmentation du rapport Mg/Al n'a pas d'influence sur la conversion ni sur la sélectivité mais sur la vitesse de la réaction.

La meilleure performance catalytique est obtenue pour le Mg_3AlCO_3 (copr ) qui est bien cristallisé avec une taille de pores moyenne de 15 à.

Les HDLs avec leurs caractère basique facilite la génération de HOO^- et favorise la conversion du furfural. De plus, nous pensons que l'oxydation du furfural est réalisée par les ions Mg^{2+} qui augmentent l' lectropositivit  de l'atome de carbone du groupe carbonyle en furfural et améliorant la sélectivité de l'acide succinique [60].

Tableau 6 :  volution de la conversion et la sélectivité pour le rapport Mg_3AlCO_3 (Copr ) et Mg_4AlCO_3 (Copr ).

catalyseur	Rapport Mg/Al	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
			Acide furoique	Acide succinique	Acide Fumarique
Mg_3AlCO_3 (Copr�)	R=3Co	100	0,5	99	0,5
Mg_4AlCO_3 (Copr�)	R=4 Co	96	0,7	99	0,3

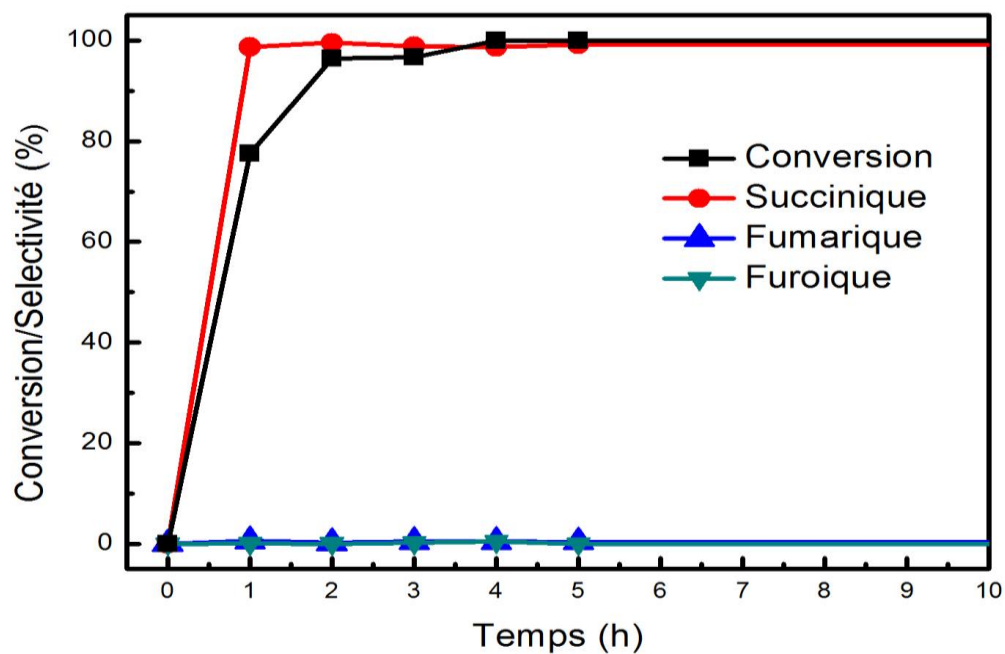


Figure 23 : évolution de la conversion et la sélectivité en fonction du temps pour le rapport Mg_3AlCO_3 (Copré)

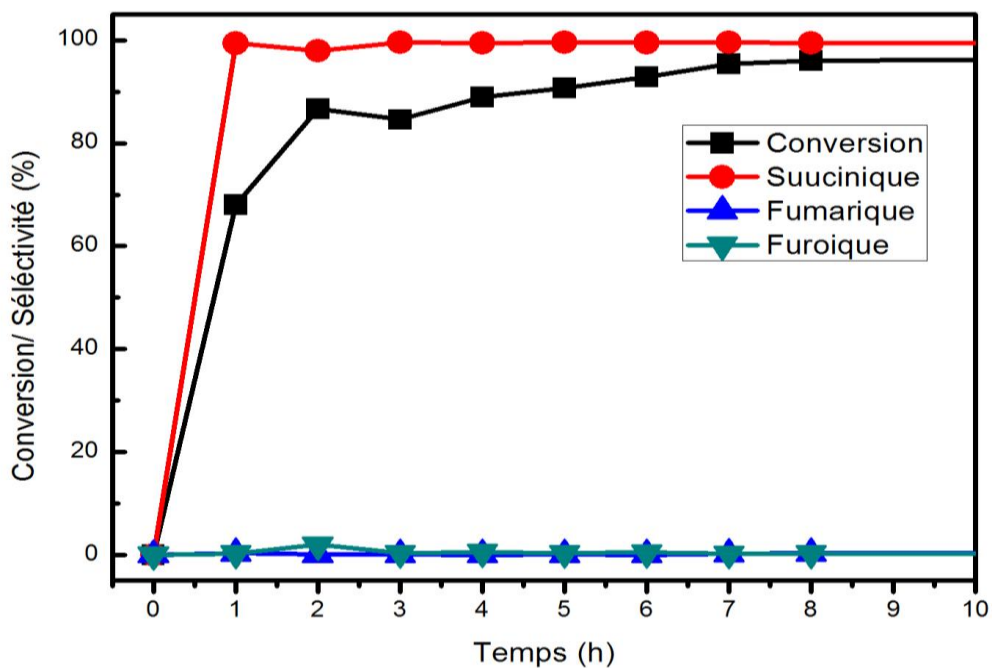


Figure 24 : évolution de la conversion et la sélectivité en fonction du temps pour le rapport Mg_4AlCO_3 (Copré).

IV. Conclusion :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la préparation des hydroxydes doubles lamellaires type Mg_RAlCO_3 par deux méthodes différentes qui sont la méthode de co-précipitation et la méthode à l'urée définies par $R=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

L'analyse par DRX et FTIR de certains de ces derniers confirme que les matériaux hydrotalcites synthétisés sont caractéristiques des HDL sans impuretés. L'analyse BET a montré que la méthode de synthèse influe sur la surface BET, cette dernière augmente de $86\text{ m}^2/\text{g}$ pour les Mg_3AlCO_3 (Copré) pour arriver à $123\text{ m}^2/\text{g}$ pour Mg_3AlCO_3 (Copré). Aussi nous nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation du furfural avec le H_2O_2 en utilisant les HDL comme catalyseur.

Nous avons obtenus pour les deux rapports des conversions de 99% ainsi que la sélectivité en acide succinique après 2 heures de réaction pour le catalyseur Mg_3AlCO_3 (Copré) et une conversion de 96 % avec une sélectivité de 100% après 8 heures de réaction pour le catalyseur Mg_4AlCO_3 (Copré), la sélectivité des autres acides : acide fumarique et l'acide fourique n'a pas dépassé les 2%.

- [1] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chemistry* 12 (2010) 1493-1513.
- [2] D. Tilman, R. Socolow, J.A. Foley, J. Hill, E. Larson, L. Lynd, S. Pacala, J. Reilly, T. Searchinger, C. Somerville, *Science* 325 (2009) 270-271.
- [3] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical reviews* 106 (2006) 4044-4098.
- [4] J.P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* 5 (2012) 150-166.
- [5] L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, *RSC Advances* 2 (2012) 11184-11206.
- [6] P. Gallezot, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 1538-1558.
- [7] S. Dutta, S. De, B. Saha, M.I. Alam, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 2025-2036.
- [8] P. Gallezot, *Catalysis Today* 121 (2007) 76-91.
- [9] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P. Arias, *Catalysis Today* 234 (2014) 42-58.
- [10] F.-X. Collard, J. Blin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 594-608.
- [11] A.S. Mamman, J.M. Lee, Y.C. Kim, I.T. Hwang, N.J. Park, Y.K. Hwang, J.S. Chang, J.S. Hwang, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2 (2008) 438-454.
- [12] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 8075-8098.
- [13] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemelä, *ChemSusChem* 4 (2011) 1002-1016.
- [14] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38 (2014) 663-676.
- [15] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
- [16] K.K. Rao, M. Gravelle, J.S. Valente, F. Figueras, *Journal of Catalysis* 173 (1998) 115-121.
- [17] V. Rives, M.A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews* 181 (1999) 61-120.
- [18] Z. Xu, H. Zeng, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 1743-1749.
- [19] R. Allmann, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 24 (1968) 972-977.
- [20] M. Titulaer, H. Talsma, J. Jansen, J. Geus, *Clay Minerals* 31 (1996) 263-277.
- [21] H. Taylor, *Mineralogical Magazine* 39 (1973) 377-389.
- [22] A. Marchi, C. Apesteguia, *Applied Clay Science* 13 (1998) 35-48.
- [23] A. De Roy, *Synthèse et caractérisation de composés de type hydrotalcite: mesure de la conductivité ionique*, 1990.
- [24] A. Van der Pol, B. Mojet, E. Van de Ven, E. De Boer, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 4050-4054.
- [25] V. Rives, M.a.A. Ulibarri, *Coordination Chemistry Reviews* 181 (1999) 61-120.
- [26] C.J. Serna, J. White, S. Hem, *Clays and Clay Minerals* 25 (1977) 384-391.
- [27] C. Li, G. Wang, D.G. Evans, X. Duan, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 4569-4575.
- [28] R. Allmann, *N. Jb. Miner. Mh* 12 (1969) 552-558.
- [29] L. Ingram, H. Taylor, *Mineral. Mag* 36 (1967) 465-479.
- [30] D.L. Bish, *Bull. Mineral* 103 (1980) 5.
- [31] V. Drits, T. Sokolova, G. Sokolova, V.I. Cherkashin, *Clays and Clay Minerals* 35 (1987) 401-417.
- [32] S. Carlino, *Solid State Ionics* 98 (1997) 73-84.
- [33] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals* 23 (1975) 369-375.
- [34] Y. Nakagawa, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 6688-6702.
- [35] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, *Water Research* 42 (2008) 1343-1368.
- [36] H.P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, *Angewandte Chemie International Edition in English* 16 (1977) 265-266.
- [37] M. Lal, A.T. Howe, *Journal of Solid State Chemistry* 39 (1981) 368-376.
- [38] J.X. He, K. Kobayashi, M. Takahashi, G. Villemure, A. Yamagishi, *Thin Solid Films* 397 (2001) 255-265.
- [39] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, *Water Research* 42 (2008) 1343-1368.
- [40] V. Rives, *Layered double hydroxides: present and future*, Nova Publishers, 2001.
- [41] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 8527-8534.

- [42] J.-C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, *Applied Clay Science* 27 (2004) 95-106.
- [43] R. Mostari, Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2006.
- [44] T. Sato, T. Wokabayashi, T. Shimada, *Eng Chem. Prod. Res. Dev* 25 (1986) 89.
- [45] W. Reichle, S. Kang, D. Everhardt, *Journal of Catalysis* 101 (1986) 352-359.
- [46] W.T. Reichle, *Journal of Catalysis* 94 (1985) 547-557.
- [47] H. Hoydonckx, W. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. De Vos, P. Jacobs, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (2007).
- [48] M. Bergez-Lacoste, Conception de biosolvants à partir de la molécule plateforme furfural, en laboratoires virtuel et réel, École Doctorale Sciences de la Matière (Toulouse); 154236152, 2013.
- [49] M. Manikandan, A.K. Venugopal, K. Prabu, R.K. Jha, R. Thirumalaiswamy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 417 (2016) 153-162.
- [50] Q. Li, P. Man, L. Yuan, P. Zhang, Y. Li, S. Ai, *Molecular Catalysis* 431 (2017) 32-38.
- [51] M. Zhou, Z. Zeng, H. Zhu, G. Xiao, R. Xiao, *Journal of Energy Chemistry* 23 (2014) 91-96.
- [52] T.P. Sulmonetti, S.H. Pang, M.T. Claire, S. Lee, D.A. Cullen, P.K. Agrawal, C.W. Jones, *Applied Catalysis A: General* 517 (2016) 187-195.
- [53] K. Yan, A. Chen, *Fuel* 115 (2014) 101-108.
- [54] L. Hora, V. Kelbichová, O. Kikhtyanin, O. Bortnovskiy, D. Kubička, *Catalysis Today* 223 (2014) 138-147.
- [55] R. Cao, C. Liu, L. Liu, *Organic preparations and procedures international* 28 (1996) 215-216.
- [56] M. Krystof, M. Pérez-Sánchez, P. Domínguez de María, *ChemSusChem* 6 (2013) 826-830.
- [57] J. Lan, Z. Chen, J. Lin, G. Yin, *Green Chemistry* 16 (2014) 4351-4358.
- [58] N. Alonso-Fagúndez, I. Agirrezabal-Telleria, P. Arias, J. Fierro, R. Mariscal, M.L. Granados, *RSC Advances* 4 (2014) 54960-54972.
- [59] H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, *Applied Catalysis A: General* 458 (2013) 55-62.
- [60] X. Xiang, B. Zhang, G. Ding, J. Cui, H. Zheng, Y. Zhu, *Catalysis Communications* 86 (2016) 41-45.
- [61] L. Badovskaya, V. Poskonin, R. Ponomarenko, *Russian Journal of General Chemistry* 84 (2014) 1133-1140.
- [62] A. Alba-Rubio, J. Fierro, L. León-Reina, R. Mariscal, J. Dumesic, M.L. Granados, *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017) 269-280.
- [63] H. Guo, G. Yin, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 17516-17522.
- [64] S. Shi, H. Guo, G. Yin, *Catalysis Communications* 12 (2011) 731-733.
- [65] S. Miyata, *Clays Clay Miner* 28 (1980) 50-56.
- [66] M.R. Berber, I.H. Hafez, K. Minagawa, M. Katoh, T. Mori, M. Tanaka, *Journal of Molecular Structure* 1033 (2013) 104-112.
- [67] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, 1989.
- [68] K.S. Sing, *Colloids and Surfaces* 38 (1989) 113-124.
- [69] Y. Xi, Z.P. Bažant, H.M. Jennings, *Advanced Cement Based Materials* 1 (1994) 248-257.
- [70] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc* 73 (1951) 373-380.
- [71] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* 60 (1938) 309-319.
- [72] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & sons, 2014.
- [73] S.L. Sobhana, D.R. Bogati, M. Reza, J. Gustafsson, P. Fardim, *Microporous and Mesoporous Materials* 225 (2016) 66-73.
- [74] G. Hincapié, D. López, A. Moreno, *Catalysis Today* (2017).
- [75] Z.-Q. Zhang, M.-C. Liao, H.-Y. Zeng, S. Xu, L.-H. Xu, X.-J. Liu, J.-Z. Du, *Fuel Processing Technology* 128 (2014) 519-524.

- [76] C.-R. Chen, H.-Y. Zeng, S. Xu, X.-J. Liu, H.-Z. Duan, J. Han, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70 (2017) 302-310.
- [77] M. Berber, I. Hafez, K. Minagawa, T. Mori, M. Tanaka, *Advances in Nanocomposite Technology*, InTech, 2011.
- [78] J.C. Roelofs, J.A. van Bokhoven, A.J. Van Dillen, J.W. Geus, K.P. de Jong, *Chemistry—A European Journal* 8 (2002) 5571-5579.
- [79] Z.P. Xu, Y. Jin, S. Liu, Z.P. Hao, G.Q.M. Lu, *Journal of colloid and interface science* 326 (2008) 522-529.

Nous avons mené cette étude dans le cadre de la valorisation d'une molécule issue de la biomasse lignocellulosique, en l'occurrence le Furfural. Ainsi, nous avons entamé l'oxydation du furfural dans des conditions respectant des principes de la chimie verte (solvant : H_2O , basse température, oxydant H_2O_2 , catalyseur solide).

Pour cela, nous avons préparé et caractérisé des hydroxydes doubles lamellaires à base de Mg et de Al afin de tester leur activité catalytique dans la réaction d'oxydation du furfural.

Les matériaux utilisés dans ce travail sont des hydrotalcite synthétiques symbolisées par $\text{Mg}_x\text{Al}_{1-x}\text{CO}_3$. Les matériaux ont été préparés par deux différentes méthodes : la méthode de co-précipitation et la méthode à l'urée avec un rapport molaire qui varie entre 1 jusqu'à 8.

Certains de ces matériaux ont été caractérisés par DRX, BET et FTIR.

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Dans notre cas, cette technique a permis d'avoir des renseignements sur les feuillets et sur l'espace interfeuille ainsi que sur les paramètres de la mailles a et c.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques. Par ailleurs, il semble que la cristallinité de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la teneur en Mg.

La spectroscopie infra-rouge montre l'obtention des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés.

Ces techniques nous ont permis de confirmer que les matériaux synthétisés correspondent bien aux hydroxydes doubles lamellaires.

La caractérisation par a permis de :

- mettre en évidence l'aspect mésoporeux des ces matériaux.
- Les surfaces spécifiques varient entre 100 et 130 m^2/g
- Les caractéristiques dépendent du rapport Mg/Al et de la méthode de préparation.

Puis nous avons utilisé ces matériaux comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation de la molécule plate forme le furfural issu de la biomasse lignocellulosique en utilisant le H_2O_2 comme oxydant et l'eau comme solvant.

Nous avons démontré, la formation sélective de l'acide succinique par la réaction d'oxydation du furfural en présence des HDLs en tant que catalyseur basique solide et H_2O_2 comme oxydant dans un milieu aqueux. Nous avons obtenu une sélectivité de 100% de l'acide succinique et une conversion de furfural de 100% après 4 heure de réaction pour le catalyseur Mg_3AlCO_3 (Copré), et une sélectivité moins de 2% pour l'acide furoïque et l'acide fumarique.

Conclusion générale