

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ SETIF 1- FERHAT ABBAS

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Par

BANOU Meriem

THÈME

Synthèse et caractérisation de catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportées sur MgAl-LDH ou GNP/MgAl-LDH pour application dans des réactions catalytiques : Oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et réduction du 4-Nitrophénol

Soutenue le 20/04/2024 devant le Jury :

DJERBOUA Ferhat	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
AMMARI Fatima	Professeure	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Encadrante
BOUREMMAD Farida	Professeure	Univ. Mohammed Seddik Benyahia Jijel	Examinatrice
RIDA Kamel	Professeur	Univ. Mohammed Seddik Benyahia Jijel	Examineur
TIZAOUI Chedly	Professeur	Univ. Swansea ROYAUME-UNI	Co-encadrant
PALMER Richard Edaward	Professeur	Univ. Swansea ROYAUME-UNI	Invité

Remerciements

Avant tout, Je rends grâce à Dieu, Celui qui m'a donné le pouvoir et la patience de poursuivre et finir cette thèse

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à **Prof. DJERBOUA Ferhat**, professeur à l'Université de Ferhat Abbas – Sétif 1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Mes remerciements les plus vifs vont également à **Prof. BOUTAHALA Mokhtar**, professeur à l'université de Ferhat Abbas – Sétif 1, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse et qui m'a fait de plus l'honneur d'évaluer et d'examiner ce travail. J'adresse mes plus vifs remerciements aussi aux membres de jury, **Prof. RIDA Kamel**, professeur à l'Université Mohamed Seddik Benyahia de Jijel, et **Prof. BOUREMMED Farida**, professeure à l'Université Mohamed Seddik Benyahia de Jijel, pour avoir accepté d'expertiser ce travail en tant que rapporteurs.

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes auxquelles je suis extrêmement reconnaissante.

Pour commencer, Je tiens à remercier ma directrice de thèse, **Prof. AMMARI Fatima**, professeure à l'université de Ferhat Abbas – Sétif 1, elle été la personne derrière la chance de contacter et de connaître toutes les personnes mentionnées ci-dessous, un profond merci pour votre encadrement et vos conseils.

Je tiens à remercier **Dr BOUNOUKTA Charf Eddine**, ancien étudiant de l'Université de Ferhat Abbas – Sétif 1, **de** m'avoir guidé dans mes premiers pas dans la préparation des catalyseurs et de la réaction d'hydrogénation au *LGPC (Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques)*, Université Ferhat Abbas-Sétif 1.

Je voudrais remercier **Prof. Adam Lee** de m'avoir accueilli pour la première fois à l'EBRI (*Institut Européen de Recherche en Bioénergie*) de l'Université Aston, Birmingham, Royaume-Uni.

Je remercie l'Institut Européen de Recherche en Bioénergie pour avoir mis à ma disposition les installations (DRIFTS, HPLC, BET) pour réaliser certaines de mes expériences. De nombreux résultats de cette thèse ont été obtenus grâce à l'aide de personnes très serviables et aimables de l'Institut Européen de Recherche en Bioénergie :

Merci au **Dr Jinesh Cherukattu Manayil**, pour son grand soutien tout au long de mes visites à l'Université d'Aston et pour m'avoir aidé à améliorer le protocole expérimental et la compréhension des méthodes de caractérisations.

Merci au **Dr Anupam Singha Roy**, pour son soutien lors de ma première visite avec l'oxydation du HMF et l'analyse HPLC.

Je remercie sincèrement le gouvernement Algérien et le **Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique** pour la bourse doctorale, dans le cadre de **Programme National exceptionnel (PNE)**.

Je remercie **Prof. PALMER Richard Edward** de m'avoir accueilli à l'Université de Swansea, Royaume-Uni, pour que je puisse poursuivre mes expériences.

Je remercie mon Co-encadrant **Dr TIZAOUI Chedly**, professeur à l'Université de Swansea, de m'avoir permis de travailler dans le laboratoire d'où il est responsable, lors de ma visite à l'Université de Swansea, Royaume-Uni, merci pour vos conseils et votre aide, il a toujours été présent pour m'aider.

Enfin, une grande et sincère gratitude va à mes parents et à mon mari pour leurs contributions financières et émotionnelles tout au long de ce parcours doctoral.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	<i>i</i>
LISTE DES SCHEMAS	<i>iii</i>
LISTE DES TABLEAUX	<i>iii</i>
LISTE DES ABBERRIATIONS	<i>v</i>
Introduction Générale	1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur l'or	4
I.2. L'or sous forme nanométrique	4
I.3. Méthodes de synthèse de catalyseurs à base de nanoparticules d'or	6
I.3.1. Imprégnation	6
I.3.2. Co-précipitation	7
I.3.3. Sol-gel	7
I.3.4. Colloïdal	7
I.3.5. Dépôt-précipitation	8
I.4. Interactions métal-support	8
I.5. Le graphène comme support	9
I.6. L'hydrotalcite comme support	10
I.6.1 Propriétés physicochimiques structurales et des hydrotalcites	13
I.6.1.1. L'effet mémoire	13
I.6.1.2. Echangeur d'anions	15
I.6.1.3. La fraction métal trivalent (x) dans la synthèse des hydrotalcites	15
I.7. Propriétés catalytiques de l'or	16
I.7.1. Oxydation catalytique d'éthanol	16
I.7.2. Oxydation catalytique du CO	17
I.7.3. Oxydation catalytique du 5-hydroxyméthyl-2-furfural (HMF)	18
I.7.3.1. Valorisations du HMF	19
I.7.3.2. L'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA)	20
I.7.3.3. Oxydation sélective du HMF en FDCA	21
I.7.4 Réduction catalytique du 4-nitrophenol	24
I.7.4.1. Réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol	24
I.8. But de la thèse	28

CHAPITRE II : Méthodes de réalisation de tests catalytiques et techniques de caractérisations de catalyseurs

II.1. Procédure de préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or	30
II.1.1. Préparation des systèmes catalytiques Au/Mg _x Al-LDH	30
II.1.2. Préparation des systèmes catalytiques Au/GNP/MgAl-LDH	33
II.2. Tests catalytiques	34
II.2.1. Oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF)	34
II.2.1.1. Analyse des produits de la réaction par HPLC	34
II.2.1.2. Calcul des différentes grandeurs	36
II.2.2. Réduction du 4-nitrophénol	37

SOMMAIRE

II.2.2.1. Spectrophotométrie UV-visible	38
II.2.2.2. Expression des résultats	39
II.3. Caractérisation des catalyseurs	40
II.3.1. Diffraction des rayons X	40
II.3.2. Mesures de surfaces spécifique des catalyseurs, du diamètre des pore et des volumes poreux	41
II.3.3. La microscopie électronique à transmission (TEM)	43
II.3.4. Spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT)	44

CHAPITRE III CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

III.1. Caractérisation des catalyseurs Au/MgxAl-LDH	47
III.1.1. Surfaces spécifique et volumes poreux des catalyseurs supportés sur MgxAl-LDH	47
III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	50
III.1.3. Spectroscopie DRIFT	52
III.2. Catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH	54
III.2.1. Surface spécifique et volume poreux de catalyseur supporté sur GNP/MgAl-LDH	55
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF	56
III.2.3. Diffraction de rayons-X (DRX)	58
III.2.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)	59
III.3. Etude comparative et discussion des résultats	62

CHAPITRE IV : RESULTATS CATALYTIQUES

IV.1. Oxydation du HMF en FDCA sur le système Au/MgxAl-LDH	64
IV.1.1. Conditions opératoires	64
IV.1.2. Oxydation en milieu neutre	64
IV.1.3. Mécanisme réactionnel	69
IV.1.4. Effet de la base NaOH	70
IV.2. Réduction du 4-nitrophenol 4-NP en 4-aminophénol 4-AP	72
IV.2.1. Conditions opératoires	73
IV.2.2. Catalyseur Au/GNP/MgAl-LDH	73
IV.2.3. Calcul de la constante de vitesse de réaction	76
IV.2. 4. Mécanisme catalytique	79
IV.2.5. Réutilisation de catalyseur	81
IV.2.6. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation	82

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION	83
-----------------------------------	----

Références bibliographiques	87
-----------------------------	----

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1	Utilisation de nanoparticules d'or dans l'histoire	P.5
Figure I.2	Les différentes formes (allotropes) de l'élément chimique carbone.	P.9
Figure I.3	Nombre de publications sur le HMF durant les 100 dernières années	P.18
Figure I.4	Produits d'oxydation du HMF	P.19
Figure I.5	Voie d'oxydation du HMF catalysée par des métaux nobles	P.23

CHAPITRE II

Figure II.1	Réacteur Radleys équipé de ballons à fond rond à 3 cols dotés de condenseurs et d'une conduite d'oxygène.	P.34
Figure II.2	Exemple de chromatogrammes obtenus lors d'une analyse de réaction d'oxydation du HMF.	P.36
Figure II.3	Les spectres d'absorption de 4-Nitrophénol, 4-NP après l'ajout de NaBH ₄ , 4-Nitrophénol avec catalyseur et 4-Aminophénol.	P.37

CHAPITRE III

Figure III.1	Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour Au/Mg ₂ Al-LDH et Mg ₂ Al-LDH.	P.48
Figure III.2	Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour Au/Mg ₃ Al-LDH et Mg ₃ Al-LDH.	P.49
Figure III.3	Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour Au/Mg ₄ Al-LDH et Mg ₄ Al-LDH.	P.49
Figure III.4	Diffractionnogrammes des rayons X pour Au/Mg ₂ Al-LDH et Mg ₂ Al-LDH	P.51
Figure III.5	Diffractionnogrammes des rayons X pour Au/Mg ₃ Al-LDH et Mg ₃ Al-LDH	P.51
Figure III.6	Diffractionnogrammes des rayons X pour Au/Mg ₄ Al-LDH et Mg ₄ Al-LDH	P.52
Figure III.7	Spectres DRIFT des Mg ₂ Al-LDH et Au/Mg ₂ Al-LDH.	P.53
Figure III.8	Spectres DRIFT des Mg ₃ Al-LDH et Au/Mg ₃ Al-LDH.	P.53
Figure III.9	Spectres DRIFT des Mg ₄ Al-LDH et Au/Mg ₄ Al-LDH.	P.54
Figure III.10	Isothermes d'adsorption du catalyseur Au/GNP, GNP/MgAl-LDH et Au/GNP/MgAl-LDH	P.56
Figure III.11	Spectres IR des supports.	P.57
Figure III.12	Diffractionnogramme de : (A) GNP et Au/GNP ; (B) MgAl-LDH, GNP/MgAl-LDH et Au/GNP/MgAl-LDH	P.58

Figure III.13	Micrographies TEM/STEM	P.60
Figure III.14	Distribution en taille des particules des catalyseurs	P.61

CHAPITRE IV

Figure IV.1	Conversion du HMF sur Au/MgxAl-LDH, milieu neutre.	P.65
Figure IV.2	Histogramme de conversion du HMF sur Au/MgxAl-LDH, après 6 heures en milieu neutre.	P.66
Figure IV.3	Histogramme de sélectivité en HMFCa après 6 heures de réaction sur Au/MgxAl-LDH, milieu neutre.	P.66
Figure IV.4	Histogramme de sélectivité en FFCA après 6 heures de réaction sur Au/MgxAl-LDH, en milieu neutre.	P.67
Figure IV.5	Histogramme de sélectivité en FDCA après 6 heures de réaction sur Au/Mg4Al-LDH, en milieu neutre.	P.67
Figure IV.6	Conversion du HMF sur Au/Mg3Al-LDH réaction, en présence de NaOH	P.70
Figure IV.7	Histogramme de conversion du HMF sur Au/Mg3Al-LDH après 6 heures de réaction, sans et avec du NaOH.	P.71
Figure IV.8	Histogramme de sélectivité en HMFCa après 6 heures de réaction sur Au/Mg3Al-LDH, sans et avec du NaOH.	P.71
Figure IV.9	Histogramme de sélectivité en FDCA après 6 heures de réaction sur Au/Mg3Al-LDH, sans et avec du NaOH.	P.72
Figure IV.10	Évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium sur GNP/MgAl-LDH .	P.74
Figure IV.11	Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé par Au/GNP/MgAl-LDH	P.75
Figure IV.12	Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé par Au/GNP	P.76
Figure IV.13	Tracé de $\ln(A/A_0)$ en fonction du temps	P.77
Figure IV.14	La constante de vitesse pour les différents catalyseurs Au/MgAl-LDH, Au/GNP/MgAl-LDH et Au/GNP.	P.79
Figure IV.15	Conversion de 4-NP à différents cycles	P.81
Figure IV.16	Tracé d'Arrhenius pour la réduction du 4-NP sur les catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH.	P.82

LISTE DES SCHEMAS

CHAPITRE I

- Schéma I.1** Illustration d'unité octaédrique des hydroxydes doubles lamillaires (LDH) dans une structure d'hydrotalcite avec un métal M^{2+} ou M^{3+} . **P.11**
- Schéma I.2** Effet de la calcination et de la réhydratation sur l'hydroxyde double en couches **P.14**

CHAPITRE II

- Schéma II.1** Réaction typique avec un spectre UV-visible obtenu en suivant la réaction de réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol. **P.38**
- Schéma II.2** Illustrant les rayons X de Bragg et la relation entre l'espacement du réseau et l'interférence constructive **P.41**
- Schéma II.3** Principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission **P.44**

CHAPITRE III

- Schéma III.1** Représentation des nanoparticules d'or supportées sur graphène nano plaquette et MgAl-LDH. **P.62**

CHAPITRE IV

- Schéma IV.1** Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation catalytique du HMF vers HMFCA et du HMFCA vers FDCA **P.69**
- Schéma IV.2** Présentation de structure en 3D du catalyseur AuNP/GNP/MgAl-LDH et le mécanisme réactionnel de la réduction de nitrophénol en the présence de $NaBH_4$. **P.80**

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

- Tableau I.1** Certains brevets liés à la production d'hydroxydes doubles lamellaire (LDH) . **P.12**
- Tableau I.2** Propriétés physico-chimiques de FDCA. **P.20**
- Tableau I.3** Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol. **P.24**
- Tableau I.4** Propriétés physico-chimiques du 4-aminophénol **P.25**

CHAPITRE II

Tableau II.1	Composition des catalyseurs	P.32
---------------------	-----------------------------	-------------

CHAPITRE III

Tableau III.1	Surfaces spécifique, diamètres de pore et volumes poreux des catalyseurs Au/MgxAl-LDH, MgxAl-LDH	P.47
----------------------	--	-------------

Tableau III.2	Surface spécifique, diamètre des pores et volume poreux des catalyseurs Au/GNP, Au/GNP/MgAl-LDH, Au/MgAl-LDH	P.55
----------------------	--	-------------

CHAPITRE IV

Tableau IV.1	Résumé des résultats de conversion et de sélectivité pour les systèmes Au/MgxAl-LDH.	P.68
---------------------	--	-------------

Tableau IV.2	Résultats de temps correspond à 100% de conversion du 4-NP, noté t_r et de la constante de vitesse des catalyseurs Au/GNP et Au/GNP/MgAl-LDH.	P.78
---------------------	---	-------------

Tableau IV.3	Réduction du 4-NP sur Au/GNP/MgAl-LDH, à différentes températures de réaction	P.83
---------------------	---	-------------

LISTE DES ABREVIATIONS

BET	Théorie de l'adsorption de Brunauer-Emmet-Teller
DRIFTS	Spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge à réflexion diffuse
DRX	Diffraction des rayons X
DOE	Département de l'Énergie des États-Unis
FDCA	Acide 2,5-furandicarboxylique
FFCA	Acide 5-formyl-2-furancarboxylique
HAADF	Champ noir annulaire à angle élevé
HMF	5-hydroxyméthyl-2-furfural
HMFCFA	Acide 5-hydroxyméthyl-2-furancarboxylique
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
HT	Hydrotalcite
LDH	Hydroxyde double Lamellaire
STEM	Microscopie à transmission et balayage électronique
TEM	Microscopie à transmission électronique
wt %	Poids pour cent
4-NP	4-nitrophénol
4-AP	4-aminophénol

Introduction générale

L'intérêt pour les nanomatériaux a considérablement augmenté ces dernières années. À l'échelle nanométrique, les matériaux acquièrent des propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques, permettant le développement de substances aux caractéristiques sans précédent. Les nanoparticules (NP), fondement de la nanotechnologie, ont trouvés diverses applications dans divers domaines, notamment la biomédecine, l'électronique, les textiles, les cosmétiques, les revêtements et la catalyse. Dans le domaine de la catalyse, les nanomatériaux sont largement utilisés, d'abord dans les industries pétrolière et pétrochimique, puis dans des applications plus larges telles que les convertisseurs catalytiques, les réactions d'hydrodésulfuration et l'hydrogénation et l'oxydation des hydrocarbures.

Parmi celles-ci, les nanoparticules d'or (AuNP) occupent une place particulière dans l'histoire de la nanotechnologie. La découverte révolutionnaire de Haruta¹ a démontré les performances extraordinaires des nanoparticules d'or supportées dans l'oxydation du monoxyde de carbone (CO), marquant un tournant important dans la catalyse hétérogène. Depuis lors, la recherche sur les catalyseurs à base d'or s'est considérablement développée.

Cependant, l'application de nanoparticules sous forme colloïdale présente certains défis, principalement la tendance des nanoparticules à s'agglomérer, ce qui diminue leur efficacité catalytique. Pour résoudre ce problème, des agents stabilisants sont utilisés pour empêcher l'agglomération. De plus, les nanoparticules d'or peuvent être déposées sur des supports solides chimiquement inertes, ce qui améliore leur stabilité et leurs performances catalytiques. La méthode de préparation, la nature du matériau de support et le choix de l'agent stabilisant sont des facteurs critiques qui influencent le développement de catalyseurs à base d'or à haute performance.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres. Dans le chapitre I, nous donnons un aperçu des catalyseurs à base de nanoparticules d'or, en nous concentrant sur leurs propriétés et leurs caractéristiques générales. Le chapitre II détaillons les méthodes utilisées pour préparer ces

catalyseurs et discutons des techniques de caractérisation employées. Dans le chapitre III, nous présentons et analysons les résultats de caractérisation, établissant les bases du chapitre IV, où les performances catalytiques des catalyseurs à base d'or sont explorées. Une attention particulière est accordée à l'oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et à la réduction du 4-nitrophénol.

Enfin, nous présentons les conclusions de l'étude, ainsi que les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment concernant le potentiel d'intensification de l'utilisation de nanoparticules d'or supportées dans les réactions catalytiques étudiées dans ce travail.

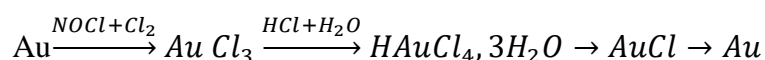
CHAPITRE I

Étude bibliographique

I.1. Généralités sur l'or

L'or (symbole Au, du latin : Aurum) est un métal brillant, jaune légèrement rougeâtre, doux et conducteur. L'or appartient au groupe XI du tableau périodique des éléments chimiques et à la configuration électronique de [Xe] 6s¹ 4f¹⁴ 5d¹⁰. C'est un métal noble qui doit sa valeur culturelle et financière à sa relative rareté, sa couleur brillante et son inertie chimique.

De tous les métaux, l'or est le moins électropositif. C'est là une conséquence de la stabilité de l'électron 6s qui est fortement lié au noyau. Il en résulte une faible activité chimique, l'or ne réagissant qu'avec des systèmes oxydants ou lorsque des ligands fortement donneurs permettent la formation de complexes peu dissociés. Cette propriété explique que l'or ne se rencontre pas sous forme de composés ioniques. Les états d'oxydation de l'or sont Au(V), Au(III) et Au(I). Au(III) est l'état le plus commun des composés de l'or. L'état Au(V) est atteint par fluoration sous une pression élevée de fluor. Mis en solution par l'eau régale (mélange de HCl et de HNO₃), l'or donne le tétrachloroaurate(III) d'hydrogène trihydraté, que l'on obtient par évaporation :



Les complexes d'or (III) sont particulièrement stables en solution aqueuse. Ils sont réductibles à l'état métallique. L'addition d'ions OH⁻ à une solution de AuCl₃ ou de HAuCl₄ entraîne la précipitation de l'hydroxyde [Au (OH)₃, n H₂O], qui peut donner des aurates en milieu basique.

I.2. L'or sous forme nanométrique

Les nanoparticules d'or sont de petits assemblages d'atomes d'or de taille typiquement comprise entre 1 et 100 nm. L'or à l'échelle nanométrique a depuis longtemps fasciné les scientifiques, mais aussi les artistes et les artisans. En effet, alors que les nanosciences apparaissent comme un domaine scientifique nouveau ayant connu un grand essor au cours de ces dernières décennies, les premières traces de nanoparticules d'or remontent à l'époque gallo-romaine. En effet, l'or sous forme de nanoparticules est utilisé depuis l'antiquité par les Damascènes pour fabriquer des épées aux lames extrêmement tranchantes et par les Romains pour fabriquer de la verrerie irisée. Malgré le manque de connaissances scientifiques, ces anciens artisans se sont involontairement spécialisés dans les nanotechnologies.

L'emploi de la nanotechnologie dans le vitrail médiéval également été l'un des cas les mieux documentés de l'histoire. Ils ont été les premiers nano-technologistes qu'ils ont créés la couleur rouge rubis des fenêtres en piégeant des nanoparticules d'or dans une "matrice de verre".



Verre de canneberge

Copa de Licurgo

Sabres de Damas

Figure I.1 : Utilisation de nanoparticules d'or dans l'histoire ¹

Même si l'or doit être utilisé dans des pourcentages extrêmement faibles (environ 0,001 %) pour créer le verre riche de couleur rubis, son impact sur le verre est plutôt considérable.

Des concentrations encore plus faibles donnent un rouge généralement appelé « verre de canneberge »¹

Dans l'industrie, aujourd'hui, les propriétés uniques de l'or et l'avènement de la « nanotechnologie » entraînent de nouvelles utilisations dans la médecine, l'ingénierie et la gestion de l'environnement, suivies par la dentisterie. En raison de son inertie et de ses propriétés optiques et photo-thermiques, l'or est le matériau de choix pour différentes applications².

I.3. Méthodes de synthèse de catalyseurs à base de nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or supportées sont également des catalyseurs extrêmement attrayants en raison de leurs propriétés uniques et de leur grande sélectivité pour différentes hydrogénations d'alcènes, d'alcynes, d'aldéhydes, de cétones, d'esters, de nitro, de manière conventionnelle, les métaux du groupe VIII-X tels que le ruthénium, le palladium et le platine sont utilisés pour catalyser ce type de réaction, mais on obtient que de faibles sélectivités³⁻⁵.

La taille des particules d'or doit être réduite à moins de 10 nm et elles sont tenues d'être déposées sous forme de particules sphériques pour optimiser les longueurs de périmètre afin de créer des catalyseurs d'or hautement actifs⁶. Le support a un impact majeur sur les performances catalytiques, ce qui est un trait distinctif des catalyseurs en or supportés. Des catalyseurs aurifères à hautes performances sont ainsi fabriqués en utilisant certaines conditions et techniques de préparation. Le processus de préparation du catalyseur a un impact significatif sur les caractéristiques catalytiques et la taille des particules⁷.

Le contact entre les nanoparticules d'or et le support est rendu possible par le procédé de fabrication de catalyseurs, qui inhibe la croissance des particules. Les contaminants qui peuvent nuire aux capacités catalytiques doivent également être réduits au minimum. Aussi, la taille des particules d'or est un paramètre crucial dans l'obtention de catalyseurs actifs⁸⁻¹¹, pour de nombreuses réactions. Pour la plupart des réactions, seuls les catalyseurs dont les particules d'or sont inférieures à 5 nm conduisent à une activité élevée^{12,13}; ceci est particulièrement justifié pour l'oxydation du monoxyde de carbone^{7,14,15}. La méthode de préparation influence fortement la taille des particules^{13,14,16,17}.

I.3.1. Imprégnation

Les tout premiers catalyseurs à l'or supportés ont été préparés par imprégnation (IMP)^{12,18} car c'est la méthode la plus simple et utilisable avec n'importe quel support. Les précurseurs les plus traditionnellement utilisés étaient l'acide Chloro-Aurique (HAuCl_4)¹⁸⁻²¹ et le chlorure d'or (AuCl_3)²²; le complexe éthylène-diamine ($[\text{Au}(\text{En})_2]\text{Cl}_3$)^{20,23} a également été utilisé. La silice, l'alumine et la magnésie ont été les premiers supports d'oxyde utilisés, mais des catalyseurs ont également été préparés avec de l'oxyde de titane et de l'oxyde ferrique.

La plupart de ces préparations ont conduit après traitement thermique à des particules d'or de taille (10-35nm) même pour une faible charge en or (1-2wt. %), et à des catalyseurs avec une faible activité.

I.3.2. Coprécipitation

De fines particules d'or supportées sur divers oxydes tels que Fe_2CO_3 , NiO et Co_3O_4 , ont été obtenues pour la première fois par coprécipitation en 1987^{17,24,25}. Cela a été réalisé en ajoutant du carbonate de sodium à des solutions aqueuses de HAuCl_4 et du nitrate de métal qui conduira à la réalisation du support. Les précipités ont été lavés, séchés et calcinés à l'air ; la méthode a conduit à une forte dispersion de l'or ($\text{Au} < 10 \text{ nm}$) et à des surfaces d'oxyde plus grandes qu'en l'absence d'or. C'est une méthode en une seule étape, aisée à mettre en œuvre. Cependant, certaines des particules d'or pourraient être incrustées dans la masse du support²⁶.

I.3.3. Sol-gel

La méthode sol-gel implique une seule étape, tout comme la coprécipitation ; pour préparation de catalyseurs aurifères supportés par des oxydes, il s'agit généralement de l'hydrolyse d'un alkoxyde métallique dans une solution hydroalcoolique de HAuCl_4 , l'or être réduite thermiquement ou par rayonnement UV. Il a été développé pour la préparation films d'un oxyde contenant de l'or supportés sur des tranches, pour l'étude de leurs propriétés optiques, mais les particules d'or sont un peu grosses ($\sim 20 \text{ nm}$) pour une utilisation en catalyse²⁷⁻³⁰ ;

I.3.4. Colloïdal

Les procédés de préparation de l'or colloïdal ainsi que des colloïdes bimétalliques contenant des particules d'or peuvent être immobilisés sur des supports par trempage des supports dans la suspension colloïdale, suivi d'un lavage et d'un séchage. Dans une préparation réussie, les particules une fois supportées ne doivent pas être significativement plus grosses qu'elles ne l'étaient dans la solution ; y parvenir dépend de la recherche d'un équilibre délicat entre divers

des paramètres tels que la nature et la concentration du stabilisant, le rapport stabilisant/Au et bien sûr la nature du support.

I.3.5. Déposition-précipitation

La méthode est communément appelée dépôt-précipitation (DP), car l'hydroxyde métallique est censé précipiter sur le support^{7,31}. Il a été massivement utilisé pour préparer des catalyseurs à base d'or ayant de petites tailles de particules. Une méthode de préparation typique est la suivante : après l'addition du support à une solution aqueuse de HAuCl_4 , le pH de la suspension est porté à une valeur fixe, généralement 7 ou 8, en ajoutant du sodium hydroxyde ou carbonate, après il est chauffé à 343 ou 353 K sous agitation pendant ~1 h. Après un lavage soigneux avec de l'eau généralement à ~323 K pour éliminer autant de sodium et de chlore que possible, le produit est séché sous vide à 373 K, et souvent calciné à l'air à plus haute température. Cette méthode de base a de nombreuses variations, telles que le pH, les températures de préparation et de lavage, par exemple à température ambiante au lieu de température plus élevée^{32,33} et utilisation d'autres bases, telles que l'ammoniac^{34,35}.

I.4. Interactions métal-support

La structure et la stabilité des petites particules d'or sont en fonction de la nature chimique et physique du support sur lequel elles résident^{36 37-39}. Il est clair que l'étendue de l'influence du support sur une particule métallique dépendra de la fraction des atomes métalliques directement en contact avec elle ; pour des particules de même forme, cela augmentera à mesure que la taille diminue, mais cela dépendra également de la forme de la particule, qui est conditionnée par les forces chimiques à l'interface métal-support.

De très petites particules d'or peuvent se former sur la magnésite et la brucite^{21,40} ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Au / MgO fabriqué par déposition-précipitation contenait des particules inférieures à 1 nm qui auraient montré des structures icosaédriques et FCC cubo-octaédriques⁴¹, donc Le support a tendance à stabiliser ces mouvements car une énergie interfaciale élevée doit être surmontée pour sécuriser le réarrangement, mais l'épitaxie exacte avec le support est perdue avec les grosses particules.

En plus de la stabilisation de particules d'or, un autre rôle que le support peut jouer, est la création de sites actifs supplémentaires qui peuvent coopérer dans le mécanisme réactionnel pour la formation de produits désirés. Ce phénomène peut expliquer la différence, dans la performance catalytique des catalyseurs à base de NPs d'or, de tailles de particules comparables mais supportés sur différents types de support.

Dans ce manuscrit, nous allons mettre le point sur l'utilisation de hydrotalcite de type MgAl-LDH , et de nano plaquettes de graphène déposés sur hydrotalcite comme support, car justement ces deux matériaux que nous avons choisi comme support pour la préparation de nos catalyseurs à base d'or.

I.5. Le graphène comme support

Depuis longtemps, les allotropes de carbone sont utilisés comme supports pour la catalyse induite par les métaux. Leur utilisation dans la recherche se poursuit en raison de leur grande superficie, de leur faible coût et de la diversité de leurs sources renouvelables. Ils peuvent également être étendus rapidement et à moindre coût à une taille industrielle pour de nombreuses réactions importantes. Plus récemment, une grande attention a été portée à l'utilisation de catalyseurs carbonés bien connus tels que les nanotubes de carbone CNT, fullerènes et graphène.

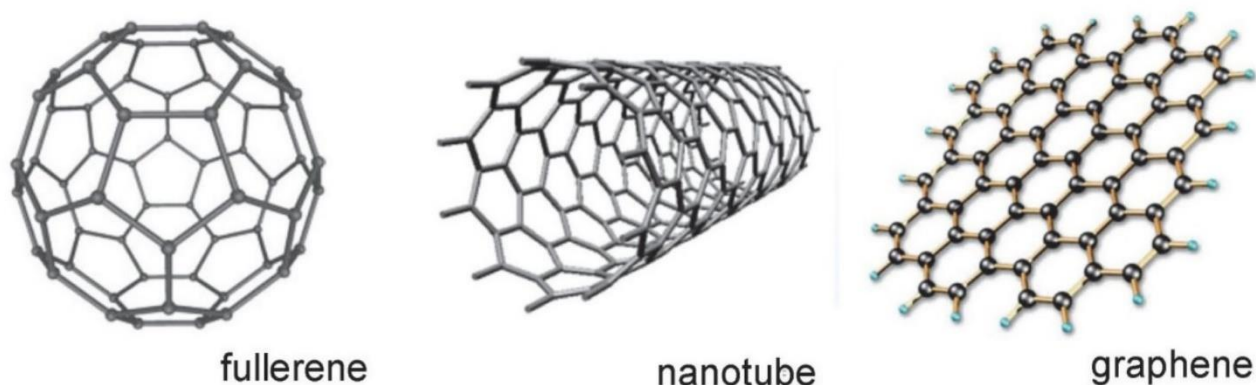




Figure I.2 : Les différentes formes (allotropes) de l'élément chimique carbone.

Le graphène est un matériau à base de carbone hybridé sp^2 avec un réseau monocouche hexagonal (anneau benzénique). En comparaison avec d'autres allotropes de carbone, le graphène offre la plus grande mobilité intrinsèque des porteurs à température ambiante, avec un réseau atomique parfait, une résistance mécanique, une stabilité chimique et thermique prometteuses. De plus, la surface spécifique élevée du graphène, pouvant atteindre $2\,600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, représente des propriétés idéales en tant que couche de support bidimensionnelle pour les nanoparticules métalliques et bimétalliques dans les systèmes catalytiques hétérogènes. L'utilisation de nanoparticules d'or décorées sur du graphène a montré une efficacité remarquable comme catalyseurs pour des réactions d'hydrogénation et d'oxydation, l'analyse des performances de Au/GO ont été prouvées en étudiant le rôle du GO fonctionnalisé dans le traitement de la structure géométrique et stabilité thermique des AuNPs supportés dans des conditions de réaction d'hydrogénation⁴². Au a été pris en charge sur GO et utilisé dans l'application de l'hydrogénation. Une sélectivité d'environ 99 % en styrène avec une conversion de 99 % lors de l'hydrogénation du phényl acétylène a été obtenue à une température de 60 °C. L'utilisation de trois matériaux carbone différents, à savoir le graphite (GC), le charbon actif (AC) et le Graphène réduit rGO, a été comparée comme supports pour les AuNPs, dans l'oxydation catalytique de l'alcool benzylique, les résultats ont montré que le catalyseur Au/rGO présente une activité beaucoup plus élevée que le catalyseur Au/GC et le catalyseur Au/AC dans l'oxydation de l'alcool benzylique en phase liquide⁴³.

I.6. L'hydrotalcite comme support

Le talc minéral hydroxy carbonate de Mg et Al a été découverte la première fois par Hochsterre en Suède en 1842⁴⁴, et la formule de hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ a été aperçu en 1915 par le professeur Manasse de l'Université de Florence⁴⁵, puis en 1942 la structure des hydrotalcite double feuillés a été rapportée par Feitknecht et Gerber (1942)⁴⁶. Les hydroxydes doubles lamellaires sont une classe fascinante de nanomatériaux empilés connus sous le nom (LDH) (**Schéma I.1**)

 M^{+3} ou M^{+2} cation métallique

 OH^{-} Anion

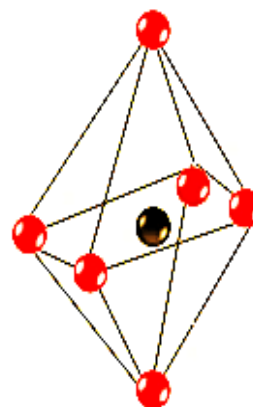


Schéma I.1 : Illustration d'unité octaédrique des hydroxydes doubles lamillaires (LDH) dans une structure d'hydrotalcite avec un métal M^{2+} ou M^{3+} .

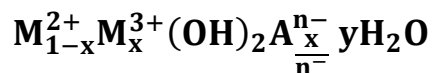
En raison de leurs qualités particulières, telles que la capacité de reconstruire la structure lamellaire, les LDH ont attirés beaucoup d'attention en tant que nouveau catalyseur à base solide et hybrid⁴⁷. Un intérêt significatif pour ces matériaux est né de l'importance de nombreuses applications, y compris celles respectueuses de l'énergie et de l'environnement comme la conversion de la biomasse⁴⁷, le traitement des eaux usées^{48,49}, l'activité photo catalytique⁵⁰, et bien d'autres, qui ont été démontrées par la science et la technologie (**Tableau I.1**).

Tableau I.1 : Certains brevets liés à la production d'hydroxydes doubles lamellaire (LDH) .

Année	Matériaux synthétisés	Remarque	Réf
1971	$[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]_x + [A_{x/2}^{2-}.mH_2O]^{x-}; A^{2-} : SO_4 \text{ ou } CrO_4^{2-}$	Catalyseurs solides acide et base	51
1990	Brevet sur l'hydrotalcite synthétique en tant que nouveau catalyseur hétérogène solide	Chauffage de 500 à 900 °C pour former de la magnésie activée	52
1995	Les matériaux de type hydrotalcite ont une morphologie en forme de feuille et un procédé pour leur production.	Procédé de production d'hydrotalcite en feuille de manière commerciale et avantageuse	53
2000	Composés d'hydrotalcite à faible teneur en uranium (U) et procédés pour leur préparation	Procédé de fabrication de HT à faible teneur en U utile comme piègeur d'ions ou divers stabilisants pour résines époxy	54
2004	Procédé de préparation de feuilles chargées positivement de type hydrotalcite et brucite	Procédé de préparation d'hydrotalcite modifiée en surface	55
2010	Procédé de préparation d'argiles anioniques multi métalliques et produits à base de ces produits	Les argiles anioniques multi métalliques et les oxydes qui en dérivent sont préparé à partir de matières premières économiques	56
2020	Batterie utilisant les LDH	La batterie peut maintenir une conductivité élevée des ions hydroxyde et haute densité dérivée de la LDH dans la solution électrolytique	57

I.6.1. Propriétés physico-chimiques et structurales des hydrotalcites

Les hydroxydes doubles lamellaires sont représentés par la formule générale :



Où M^{2+} sont des anions divalents (par exemple, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}), M^{3+} sont des ions métalliques trivalents (par exemple, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+}) et A^{n^-} est l'anion intercalaire. Le réglage de la morphologie des LDH est faisable et devient fascinant car il peut être modifié de différentes manières⁵⁸.

I.6.1.1. L'effet mémoire

Cette caractéristique unique connue sous le nom d'effet rétro-topo tactique, ce qui signifie que l'espace inter lamellaire des LDH est récupérée par le processus de calcination-réhydratation. les LDH reconstruits ont une basicité de Brønsted plus élevée en raison de la densité élevée d'anions OH^- par rapport aux ions CO_3^{2-} dans des LDH couramment synthétisé⁵⁹. La calcination à une certaine température améliorera considérablement la surface en raison de la morphologie MgAl HT se convertissant en oxyde mixte MgO ou Mg (Al) O avec une surface plus élevée et des oxydes mixtes bien dispersés. La calcination de MgAl HT à haute température (773 K) produisait des activités catalytiques significatives dans la transestérification de l'huile de soja (66 % de conversion) tandis que la calcination au-delà de cette température a entraîné une basicité plus faible en raison de la formation *de la phase spinelle*⁶⁰. Par réhydratation avec des anions appropriés avec de l'eau, l'espace interlamellaire de OH^- sera reconstruit (schéma I.2).

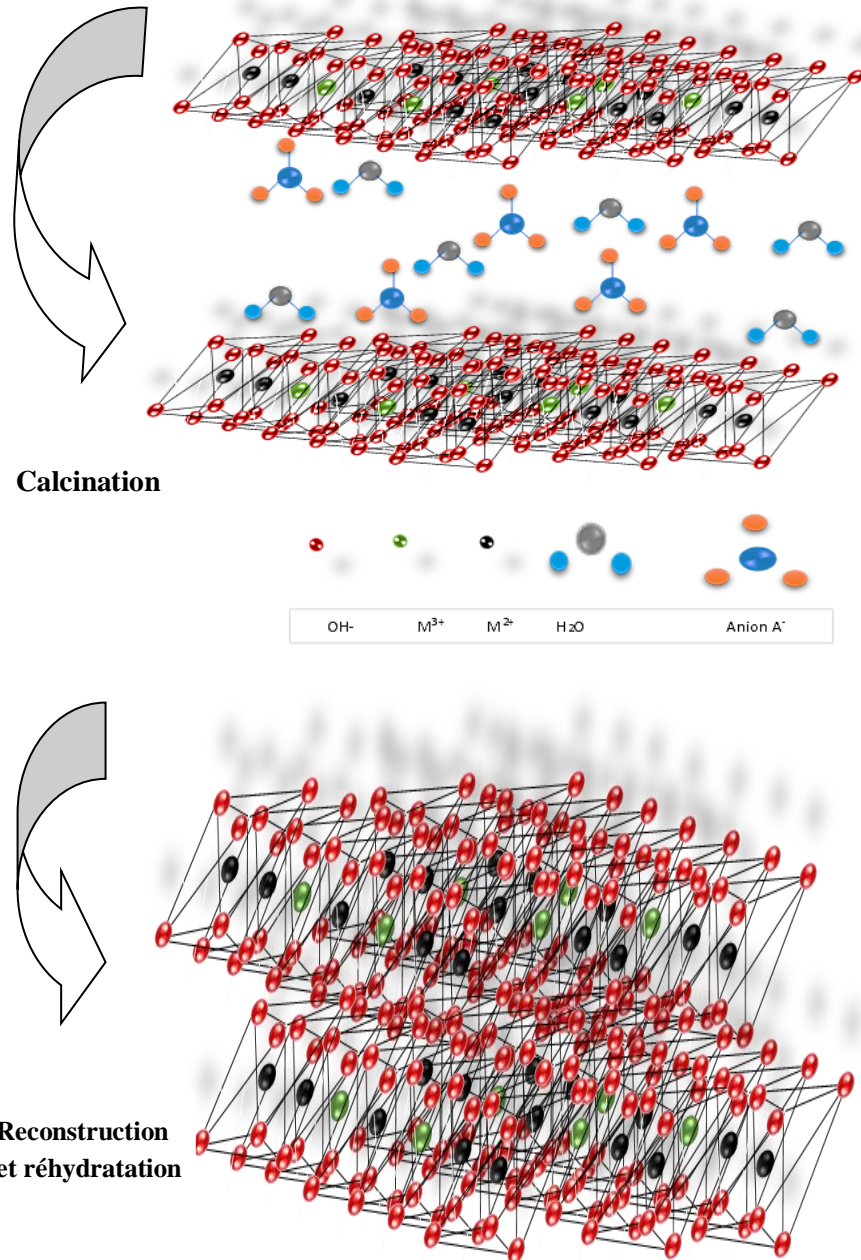
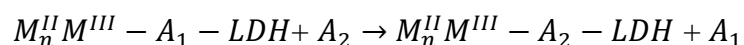


Schéma I.2 : Effet de la calcination et de la réhydratation sur l'hydroxyde double en couches.

I.6.1.2. Echangeur d'anions

. La réaction d'échange anionique est représentée par l'équation :



A_1 et A_2 représentent respectivement l'anion initialement utilisé dans la synthèse de la LDH et l'anion échangé par l'anion initial. Pour que la réaction d'échange d'anions réussisse Eq (1), il est nécessaire de considérer les facteurs dynamiques et thermodynamiques.^{61,62} Pour obtenir $M_n^{II}M^{III} - A_2 - LDH$, l'énergie de liaison entre A_2 et la matrice LDH doit être plus forte que celle de A_1 pour que l'échange anionique soit thermodynamiquement favorable., Par contre, A_1 devrait pouvoir diffuser de l'espace inter lamellaire de LDH sous l'aspect de la dynamique^{61,63}

Expérimentalement, l'échange d'anions dans les LDH a été étudié la première fois par Miyata et ses collègues⁶³. Les isothermes d'échange d'ions de OH^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} et SO_4^{2-} dans MgAl-LDH ont été étudiées et les résultats montrent que Les constantes d'équilibre d'échange anionique ont tendance à augmenter à mesure que les diamètres des anions diminuent⁶³ et la stabilité des différents anions monovalents diminue dans l'ordre $F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^-$, tandis que celle des anions divalents dans l'ordre $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$, ce qui est cohérent avec les résultats de Miyata⁶³.

I.6.1.3. La fraction métal trivalent (x) dans la synthèse des hydrotalcites

Dans la littérature la fraction de M^{3+} notée x est entre 0,2 et 0,33160 afin de synthétiser de l'hydrotalcite pure⁶⁴. La formation d'hydroxydes métalliques est possible si la valeur est en dehors de la plage acceptable⁶⁴. Les hydroxydes de métaux divalents se forment en dessous de 0,20 et les hydroxydes de métaux trivalents amorphes (Tels que $Al(OH)_3$) se forment au-dessus de 0,33189⁶⁵. D'autre part, la diminution de la valeur x en dessous de 0,2 augmentera la densité des métaux (tels que les sites octaédriques Mg^{2+} ou Zn^{2+}) dans la couche de brucite, entraînant la formation d'hydroxydes métalliques comme $Mg(OH)_2$ ⁵⁵.

$$x = \sum M^{3+} / \sum_i M_i$$

Des découvertes similaires ont été signalées ; Mg (OH)₂ et Al (OH)₃ ont été générés lorsque les valeurs de x étaient en dehors de la plage de 0,25x0,44. Zn Ni Fe-LDH été créé dans la gamme 0,2-0,66, la formation de NiFe₂O₄ au-dessus de 0,5 à 0,66 été noté⁶⁶. Le cation métallique utilisé au cours du processus de synthèse aura un impact sur la façon dont le pH change. Par exemple, Mg Al HT peut être synthétisé avec plus de succès à pH 8,5 tandis que Ni Al HT à pH 9,5 ou Zn Al HT à pH 9–10.

I.7. Propriétés catalytiques de l'or

L'intérêt porté par les chercheurs pour l'activité catalytique des nanoparticules d'or s'est manifesté notamment après les travaux de Haruta⁶⁷, qui ont montré, à la fin des années 1980, la capacité des nanoparticules d'or à catalyser la réaction d'oxydation aérobie du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂), et ce même à température ambiante (entre - 70 °C à + 25 °C)²⁴.

Depuis cette découverte, le nombre de publications sur les catalyseurs à base d'or supportés a considérablement augmenté. En effet, les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO⁶⁸, l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX)⁶⁹, la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water gas shift)⁷⁰, l'oxydation sélective des hydrocarbures⁷¹ et des molécules contenant de l'oxygène (aldéhydes, alcools, sucres)⁷², l'hydrogénation sélective (hydrocarbures, aldéhydes et cétones insaturés et des molécules aromatiques...)⁷³.

I.7.1. Oxydation catalytique d'éthanol

Oxydation aérobie de l'éthanol aqueux en acide acétique sur Au/MgAl₂O₄ et Au/TiO₂ a été étudiée par Christensen et ses collaborateurs^{74,75}. Pour les deux catalyseurs, le rendement en acide acétique était supérieur à 90 % à une conversion élevée de l'éthanol. La réaction a été réalisée à 150 °C, sous une pression de 3,5 MPa. La cinétique de la formation d'acide acétique a été étudiée et a été compatible avec le mécanisme de réaction proposé. Dans un premier temps, l'éthanol est adsorbé sur la surface de l'or pour former des espèces intermédiaires activées, qui est oxydé/déshydrogéné en aldéhyde.

Par conséquent, l'aldéhyde est oxydé à l'acide acétique, tandis que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ peut également subir un clivage de la liaison C – C pour produire CO_2 . La sélectivité était influencée par la concentration en éthanol. À une concentration d'éthanol inférieure à 60 % en poids, le produit principal était l'acide acétique, alors que lorsque la concentration dépassait 60 wt. %, la sélectivité s'est déplacée vers acétate d'éthyle⁷⁵.

I.7.2. Oxydation catalytique du CO

L'intérêt porté sur la réaction d'oxydation du CO en CO_2 provient du fait que c'est une réaction simple, facile à mettre en place et pouvant être catalysée par des oxydes métalliques. La réaction d'oxydation du CO s'effectue en général à haute température ($>100^\circ\text{C}$), en présence du cyclohexane. Cette réaction cause de nombreux dommages environnementaux. Ces raisons ont poussé de nombreux chercheurs à trouver un moyen de transformer à basse température ce gaz toxique en un composé moins nocif. Les nanoparticules d'Or supportées par TiO_2 et Al_2O_3 assuraient 50% de la conversion du CO en CO_2 et en présence de O_2 à très basse température pouvant aller jusqu'à -70°C et le rendement chimique de cette réaction devenait plus important lorsque la taille des particules était $\leq 4\text{nm}$ ⁷⁶.

La réaction d'oxydation du CO en présence d'un catalyseur constitué de nanoparticules d'oxyde métallique mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ décorés par de nanoparticules d'or. Cette étude a permis de montrer qu'il est vraisemblable de convertir 100 % de CO à 35°C avec des conditions expérimentales simple⁷⁶.

La réaction d'oxydation à basse température du CO par les nanoparticules d'or de taille inférieure à 5nm a ouvert le champ de recherche sur les réactions chimiques pouvant être catalysées par les nanoparticules d'or. Examinons enfin les mécanismes qui ont été proposés pour la réaction sur des catalyseurs où le support se voit attribuer un rôle actif. La présence du support fournit une échappatoire au problème de chimisorption d'oxygène, et les mécanismes à discuter ont le point commun caractéristique que l'oxygène est en quelque sorte "activé" par le support, tandis que le monoxyde de carbone est chimisorbé sur les particules d'or métallique.

I.7.3. Oxydation catalytique du 5-hydroxyméthyl-2-furfural (HMF)

Le HMF a été découvert pour la première fois par Dull et Kiermeyer en 1895 ensemble⁷⁷. En partant du fructose pour le premier et du saccharose pour le deuxième, ils ont synthétisé une nouvelle molécule qu'ils ont surnommée oxyméthylfurfural. Au fil des années, de nombreux chercheurs ont essayé de reprendre la méthode de synthèse du HMF publiée par Dull et Kiermeyer⁷⁷ afin de proposer un mécanisme réactionnel, développer d'autres méthodes de préparation, étudier les propriétés physiques et chimiques de cette molécule et explorer ses applications. La **figure I.3** donne l'évolution du nombre d'études publiées sur la préparation et la valorisation du HMF⁷⁸.

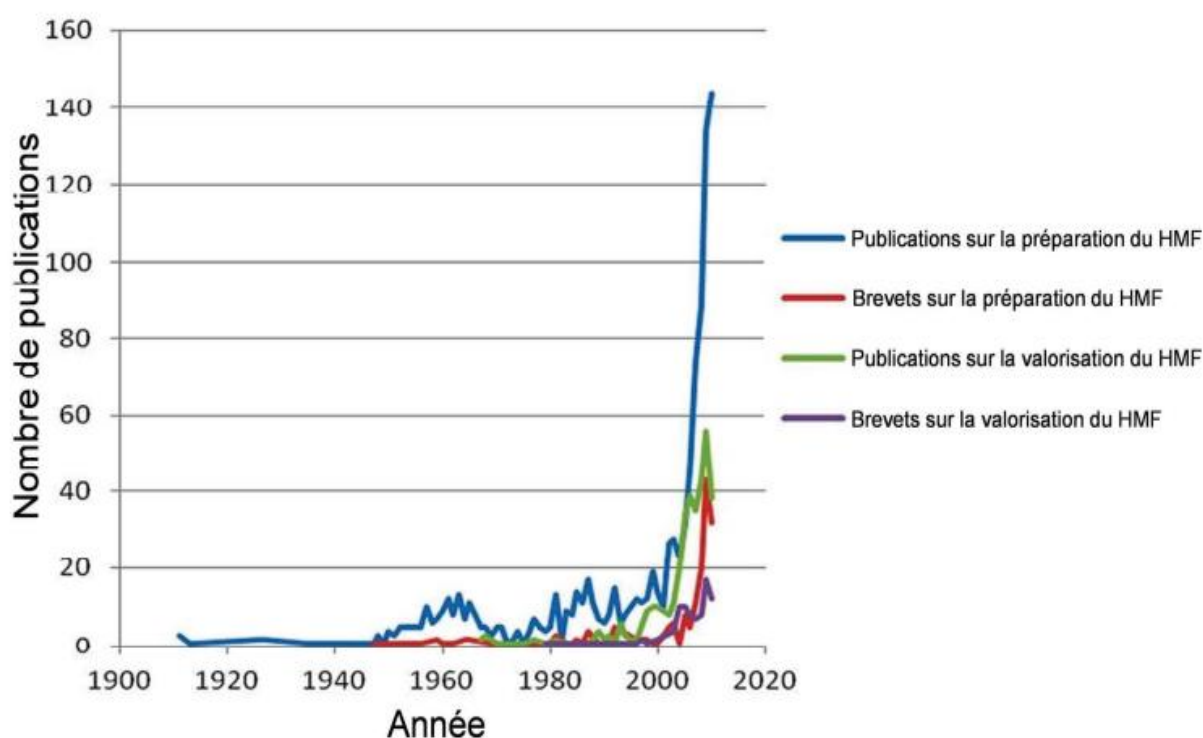


Figure I.3 : Nombre de publications sur le HMF durant les 100 dernières années⁷⁹

I.7.3.1. Valorisations du HMF

Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est une molécule clé dérivée de la biomasse, en particulier de la biomasse lignocellulosique, et elle présente un potentiel important dans l'industrie de la bioraffinerie.

Le HMF est précieux car il peut servir de précurseur à divers produits chimiques, carburants et polymères d'origine biologique, offrant ainsi une alternative aux produits dérivés de la pétrochimie. La valorisation du HMF consiste à le convertir en produits chimiques ou produits de plus grande valeur par le biais de procédés chimiques (**Figure I.4**), ajoutant ainsi une valeur économique et contribuant à l'utilisation durable de la biomasse ⁸⁰.

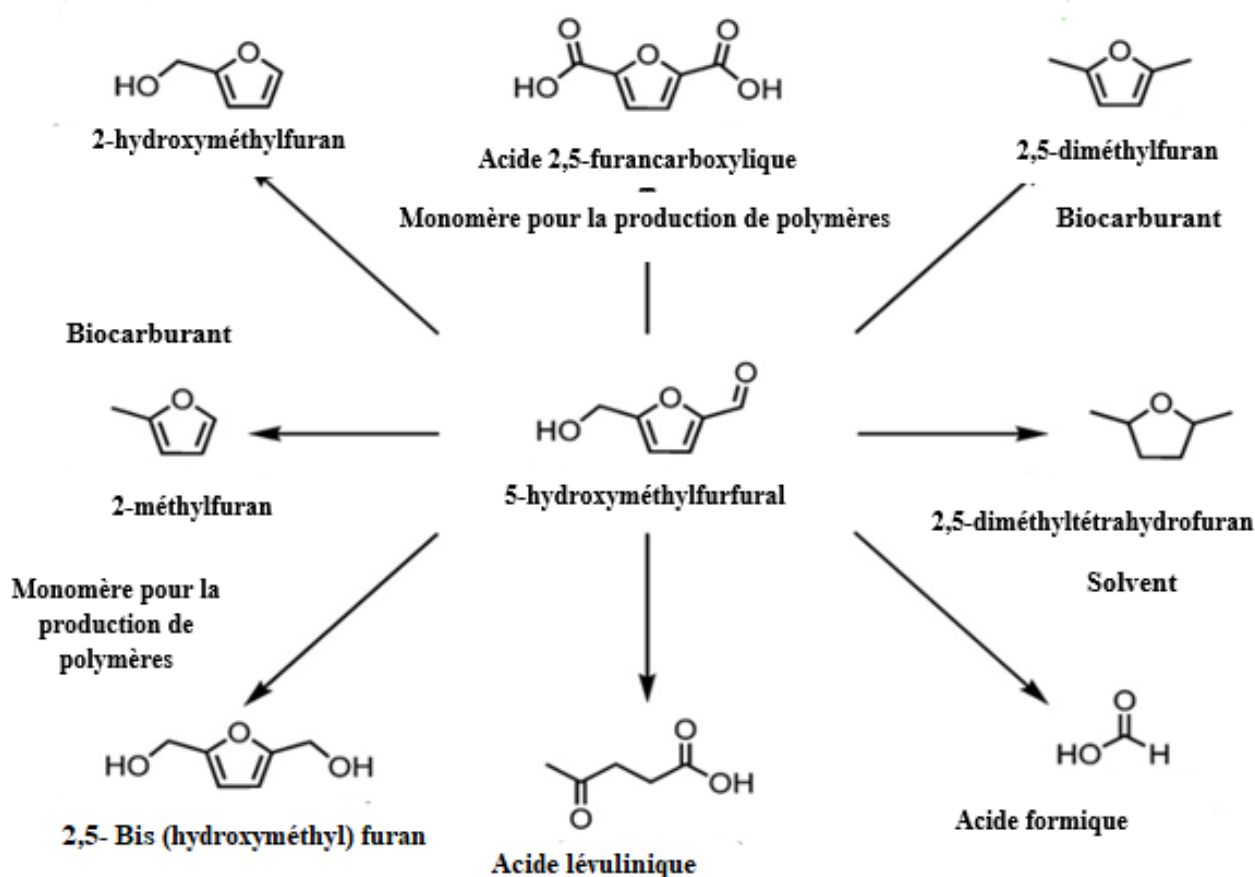
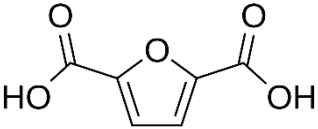


Figure I.4: Produits d'oxydation du HMF ⁸¹

I.7.3.2. L'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA)

Le FDCA est un dérivé furanique relativement stable. Ses propriétés physiques telles que l'insolubilité dans la plupart des solvants courants (sauf le DMSO), et un point de fusion remarquablement élevé (~342 °C) semblent indiquer de fortes interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène). En dépit de sa stabilité chimique, le FDCA peut être converti en une panoplie d'intermédiaires chimiques, comme les di-halogénures carboxyliques, les di-esters ou les diamides ⁸². Le **tableau I.2** regroupe quelques propriétés physico-chimiques du FDCA.

Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de FDCA.

Nom IUPAC	Acide 2,5 furane dicarboxylique
Formule développée	
Formule brute	C₆H₄O₅
Apparence	Solide blanc
Masse molaire	156.09 g mol⁻¹
Température de fusion	342°C
<i>pK_a</i>	2.28 à 25°C
Solubilité	Soluble dans le DMSO Partiellement soluble dans l'eau (~1g L⁻¹, à 25 °C)
Masse volumique	1.604 g mL⁻¹ à 20°C

I.7.3.3. Oxydation sélective du HMF en FDCA

L'oxydation sélective du HMF a été étudiée sur différents catalyseurs tels que Pt–Pb, Pt/Al₂O₃, Pd, catalyseurs de bromure métallique (Co/Mn/Zn/Br), complexes vanadyl pyridine^{83–86}. Généralement, la production FDCA se déroule en deux étapes : premièrement, le groupe aldéhyde est oxydé en acide 5-hydroxyméthyl-2-furancarboxylique (HMFCa), et par conséquent le FDCA est formé à partir de l'oxydation du groupe alcool primaire (**Figure I.5**) En règle générale, la première étape est beaucoup plus rapide que la seconde. Un autre intermédiaire détecté est l'acide 5-formyl-2-furancarboxylique (FFCA). À base de catalyseurs sur les métaux de transition peut être désactivé en raison d'une oxydation excessive de la surface métallique. Dans le cas de métaux non de transition comme catalyseurs, le produit principal a été signalé comme étant 2,5-diformylfurane (DFF) avec une sélectivité de 99 % à température douce (50–75 °C) et FDCA avec une sélectivité supérieure à 97 % et un rendement d'environ 60 % à des températures plus élevées (100–225 °C). Notamment, le pH basique est favorable à la production de FDCA. Étant donné que l'oxydation du HMF en FDCA est en fait une oxydation sélective de deux groupes : alcool primaire et aldéhyde, où les catalyseurs en or ont démontré une activité et la sélectivité élevée, plusieurs tentatives d'application de catalyseur à base d'or ont été signalées. Oxydation de HMF sur Au/TiO₂ dans du méthanol à 130°C en présence de base a été rapporté par Taarning et al.⁸⁷. Gorbanev et al.⁸⁸ ont également rapporté l'utilisation de Au/TiO₂ à 30°C, tandis que la réaction a été effectuée dans des solutions aqueuses avec rapport molaire NaOH/HMF égale 20. L'augmentation de la pression d'oxygène de 1 à 2 MPa a stimulé la FDCA rendement jusqu'à 71 % à pleine conversion HMF.

L'Oxydation sélective de HMF en phase liquide a été étudiée sur (Au/TiO₂, Au/CeO₂, Au/C, Au/FeO₂)⁸⁹. Dans cette série de catalyseurs, les meilleurs résultats ont été obtenus sur les catalyseurs Au/TiO₂ et Au/CeO₂. Le rendement de FDCA était supérieur à 99 % après 8 h sur Au/CeO₂. Les conditions de réaction optimisées se sont avérées être de 130° C, 10 atm d'oxygène et le rapport molaire NaOH à HMF est égal à 4.

Récemment, Davis et al.⁹⁰ ont comparé la vitesse de réaction et la distribution des produits pour l'oxydation du HMF sur des catalyseurs métalliques supportés : Pt/C, Pd/C, Au/C, Au/TiO₂⁹⁰. Le Pt et le Pd ont pu oxyder le HMFCa en FDCA, mais les catalyseurs à l'or ont démontré une vitesse de réaction supérieure d'un ordre de grandeur (1,6 à 5,0 s⁻¹) dans les mêmes conditions de 22 ° C, 7 atm d'oxygène. Le principal produit sur le catalyseur à l'or était le HMFCa.

Dans les mêmes conditions, l'augmentation de la concentration en base (OH^-) a amélioré la sélectivité vis-à-vis de la formation de FDCA. L'oxydation de HMF sur un catalyseur de nanoparticules d'or supporté par hydrotalcite (Au/HT) dans de l'eau à 95 °C sous pression d'oxygène atmosphérique sans ajout de base homogène a été récemment démontrée⁹¹. Cette étude a rapporté que l'oxydation était un processus sans danger pour l'environnement, qui pouvait être opéré même à 95 °C en utilisant un réacteur en verre conventionnel avec un flux d'oxygène atmosphérique. Étant donné que HT est constitué d'argiles en couches avec des groupes CO_3^{2-} et OH^- , il est connu qu'il présente une activité élevée pour les réactions catalysées par une base. Les catalyseurs bimétalliques Au – Cu supportés sur du titane affichent une activité plus élevée que les catalyseurs monométalliques⁹². Il a également été démontré qu'en l'absence de tout catalyseur, l'ajout de base entraînait la dégradation du HMF pour former de l'acide lévulinique et formique, tandis qu'en présence de catalyseur et de base, le HMF était exclusivement oxydé en HMFCa et, par la suite, en FDCA. Le rôle notable des groupes OH^- dans le mécanisme de réaction a été souligné par une étude plus approfondie⁹³. Des expériences menées avec de l'oxygène marqué et de l'eau ($^{18}\text{O}_2$, H_2^{16}O et H_2^{18}O) ont indiqué que des atomes d'oxygène (^{16}O et ^{18}O) dans l'eau étaient incorporés dans les produits d'oxydation du HMF (HMFCa et FDCA), tandis que des atomes d'oxygène gazeux n'étaient pas trouvés dans les produits. Une des explications du rôle de l'oxygène est la participation indirecte à la réaction d'oxydation. L'oxygène de la phase gazeuse est adsorbé sur la surface du métal et réduit par les électrons déposés dans le métal lors de l'adsorption et de la réaction des ions hydroxyde pour former des espèces peroxyde et, par conséquent, des ions hydroxyde (**Figure I.5**).

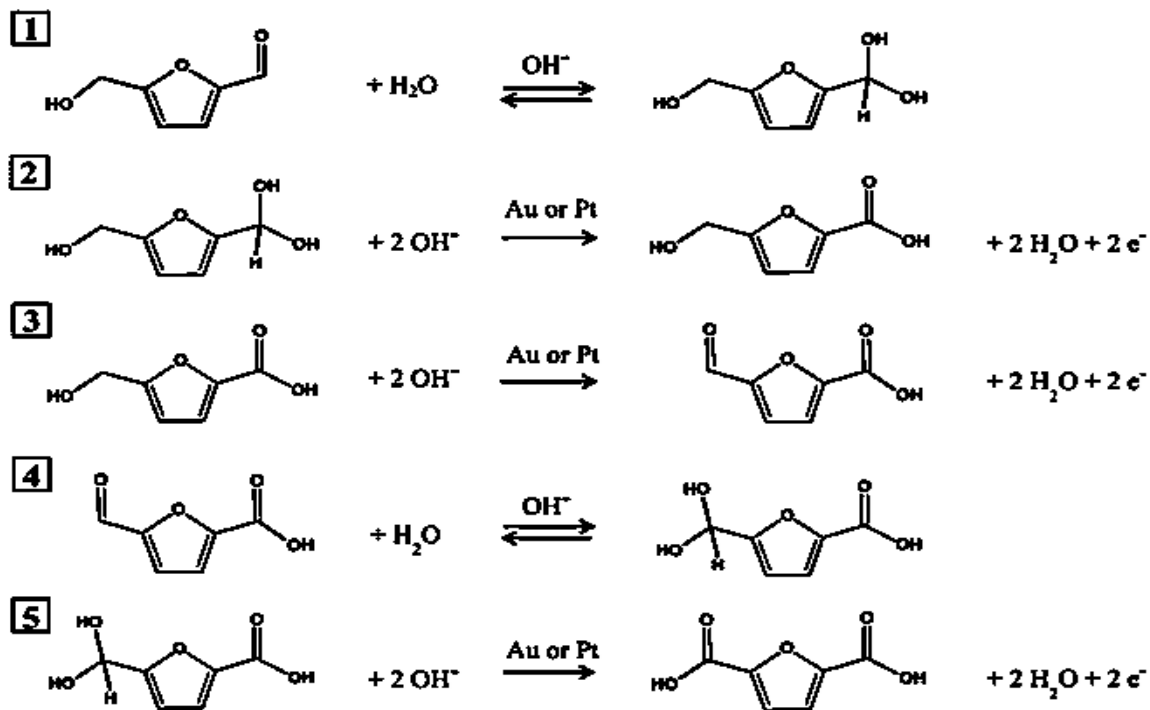
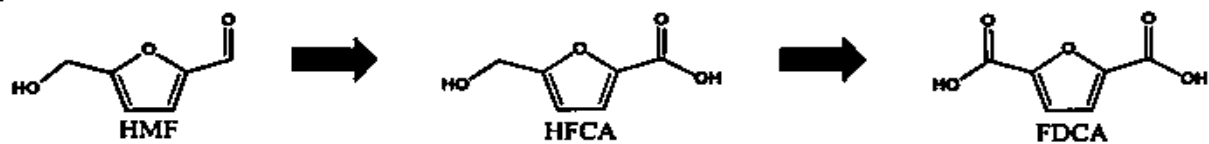
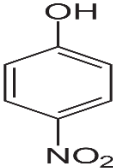


Figure I.5 : Voie d'oxydation du HMF catalysée par des métaux nobles ⁹⁴

I.7.4. Réduction catalytique du 4-nitrophénol

Le 4-nitrophénol (4-NP) est un composé phénolique important dont la formule moléculaire est $C_6H_5NO_3$. Il présente un groupe hydroxyle (-OH) d'un côté du cycle benzénique et un groupe nitro (-NO₂) de l'autre côté. Connu pour sa stabilité et son odeur caractéristique, il se présente généralement sous forme de cristaux jaune pâle (**Tableau I.3**)

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol.

Nom IUPAC	4-Nitrophénol
Formule développée	
Poids moléculaire	139.11 g/mol
Point de fusion	~113–114 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau, avec une plus grande solubilité à pH alcalin en raison de la déprotonation du groupe phénolique, formant des ions nitrophénolate.
pKa	~7.15, indiquant sa nature faiblement acide.
Spectre UV-Visible	Absorbance caractéristique près de 405 nm en raison de son système nitro-phénol conjugué.

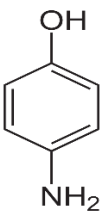
I.7.4.1. Réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol

Cette transformation est une réaction importante en chimie environnementale et industrielle. Le 4-aminophénol, le produit, est un précurseur de produits pharmaceutiques comme le paracétamol (acétaminophène), les colorants et les inhibiteurs de corrosion. Le groupe nitro (-NO₂) du 4-NP est converti en groupe amine (-NH₂), donnant ainsi du 4-aminophénol (**Tableau I.4**).

En général, le borohydrure de sodium (NaBH_4) agit comme agent réducteur. La réaction suit une voie par étapes, le groupe nitro étant d'abord réduit en nitroso (-NO) puis en hydroxylamine (-NHOH) avant de former le groupe amine.

La réaction est de pseudo-premier ordre sous excès de NaBH_4 , et la progression est souvent surveillée spectroscopiquement en observant le déclin du pic d'absorption à 400-405 nm (correspondant à l'ion nitrophénolate).

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du 4-Aminophénol.

Nom IUPAC	4-Aminophénol
Formule développée	
Poids moléculaire	109.125 g/mol
Point de fusion	~187.5 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau (~16.1 g. L ⁻¹ , 20°C)
pKa	~5.48
Spectre UV-Visible	Absorbance caractéristique près de 280–300 nm en raison de la conjugaison du groupe amino (-NH ₂) et du groupe phénolique (-OH) avec le cycle aromatique.

Les catalyseurs à base des nanoparticules, d'or (Au), d'argent (Ag) et de platine (Pt), sont fréquemment utilisés en raison de leur activité catalytique et de leur sélectivité élevées. Ces nanoparticules offrent une surface spécifique élevée, permettant un transfert d'électrons et une adsorption de réactif efficaces.

* **Reduction sur nanoparticules d'argent (AgNPs)**

Les nanoparticules d'argent sont largement utilisées comme catalyseurs dans la réduction du nitrophénol. La réaction se déroule généralement en utilisant un agent réducteur tel que le borohydrure de sodium (NaBH_4), qui donne des électrons au groupe nitro, le réduisant ainsi en un groupe amine. La grande surface spécifique des AgNPs facilite ce transfert d'électrons. Les AgNPs sont rentables, présentent une activité catalytique élevée et sont réutilisables⁹⁵⁻⁹⁷.

* **Reduction sur nanoparticules d'or (AuNPs)**

Les nanoparticules d'or (AuNPs) sont également couramment utilisées pour réduire le 4-nitrophénol. Les AuNPs ont d'excellentes propriétés catalytiques, avec une sélectivité et une efficacité élevée. La réaction peut se dérouler en présence de borohydrure de sodium (NaBH_4) ou d'autres agents réducteurs. Les AuNPs sont très stables, peuvent être fonctionnalisées pour une efficacité améliorée et offrent un excellent contrôle de la cinétique de réaction⁹⁸⁻¹⁰².

* **Reduction sur nanoparticules de platine (PtNPs)**

Les nanoparticules de platine sont très efficaces pour la réduction catalytique du 4-nitrophénol. Ces nanoparticules offrent une activité catalytique et une stabilité élevée, permettant le processus de réduction dans des conditions douces. Les PtNPs sont extrêmement efficaces mais plus chères que les nanoparticules d'argent ou d'or. Elles offrent une sélectivité élevée et peuvent être utilisées pour de nombreux cycles¹⁰³⁻¹⁰⁵.

* **Reduction sur d'autres types de nanoparticules**

Les nanoparticules d'oxyde de fer (Fe_3O_4), en raison de leurs propriétés magnétiques, sont un autre catalyseur prometteur pour la réduction du nitrophénol. Ces nanoparticules peuvent être facilement séparées du mélange réactionnel à l'aide d'un champ magnétique, ce qui les rend idéales pour une réutilisation dans les cycles catalytiques, respectueuses de l'environnement et rentables^{106,107}. Les nanoparticules de cuivre ont également été explorées pour la réduction des nitrophénols.

Ces nanoparticules sont relativement peu coûteuses et ont montré une bonne efficacité catalytique dans la réduction du 4-nitrophénol, en particulier lorsqu'elles sont combinées avec du borohydrure de sodium¹⁰⁸. Les nanotubes de carbone (CNT), souvent utilisés en combinaison avec des métaux nobles ou d'autres matériaux catalytiques, ont été étudiés pour la réduction du 4-nitrophénol. La surface et la conductivité élevées des CNT améliorent les performances catalytiques de ces catalyseurs composites^{109,110}.

I.8. But de la thèse

Plusieurs facteurs ont été trouvés influencé l'activité catalytique comme la méthode de préparation, la taille des particules, leur morphologie ainsi que le traitement d'activation. En effet, pour un même système catalytique, les conditions de travail, à savoir la variation de la température ; la nature du milieu réactionnel (acide ou basique) influence sur le comportement catalytique.

Dans les dernières années beaucoup d'efforts ont été réalisés pour la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or performants. Dans ce domaine de recherche, nous avons concentré notre étude sur la synthèse des catalyseurs à base d'or supportés sur hydrotalcite de type Mg Al, et de nano composites de nano plaquettes de graphène déposé sur hydrotalcite. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation, physisorption de l'azote, spectrophotométrie UV-visible, diffraction des rayons-X, microscopie électronique à transmission et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

L'oxydation du HMF et la réduction du 4-nitrophénol (4-NP) ont été choisies pour étudier l'activité catalytique des catalyseurs préparés, comme réaction modèle pour la valorisation de la biomasse et au traitement des eaux usées. De plus, les réactions choisies sont intéressantes sur le plan environnemental. L'oxydation du HMF en acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) est une stratégie impressionnante pour obtenir un monomère à base biologique pour l'industrie des polymères et La réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol est précieuse non seulement pour ses applications industrielles dans la fabrication de médicaments et de colorants, mais également pour son importance dans la chimie environnementale, la chimie verte et l'étude des composés aromatiques.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

***Méthodes de réalisation de tests catalytiques et techniques de
caractérisations de catalyseurs***

II.1. Procédure de préparation des catalyseurs à base de nanoparticules d'or

II.1.1. Préparation des systèmes catalytiques Au/MgxAl- LDH

A. Préparation du support MgxAl-LDH¹

Les supports de type MgxAl-LDH ont été préparés par la méthode de coprécipitation selon les étapes suivantes :

*Préparation des solutions de sels métalliques

Le chlorure de magnésium hexahydraté ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) et le chlorure d'aluminium hexahydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) sont dissous dans de l'eau distillé pour créer des solutions 1M. Ces sels métalliques sont utilisés comme source d'ions Mg^{2+} et Al^{3+} , qui formeront la structure MgAl-LDH dans le produit final.

*Solution de NaOH et Na_2CO_3

Une solution 2M de NaOH (hydroxyde de sodium) est préparée pour augmenter le pH et induire une précipitation. Une solution 1M de Na_2CO_3 (carbonate de sodium) est ajoutée, contribuant probablement à la formation d'anions carbonate (CO_3^{2-}) qui sont incorporés dans la structure LDH.

*Coprécipitation

La solution de sel métallique contenant des ions Mg^{2+} et Al^{3+} est ajoutée lentement à la solution de NaOH/ Na_2CO_3 sous agitation magnétique à température ambiante. Les rapports molaires Mg/Al sont variés (2, 3 et 4), influençant la phase LDH et la composition résultante. Les rapports affecteront l'espacement entre les couches et la distribution des cations au sein de la structure LDH. Le pH du mélange est maintenu à pH 10 tout au long de la coprécipitation, assurant une formation adéquate de la phase MgxAl LDH.

*Vieillessement

Après la précipitation, le mélange est chauffé à 70 °C et agité toute la nuit. Cette étape permet la croissance des particules LDH et garantit que la phase est bien formée et stable.

***Centrifugation et lavage**

Le précipité solide obtenu est centrifugé pour séparer les particules LDH de la phase liquide. Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les sels ou impuretés résiduels. Le processus de lavage est poursuivi jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne environ pH 8.

***Séchage**

Le précipité final a été séché à 80°C pendant 24 heures et broyé, ce qui entraîne la formation d'échantillons en poudre de MgAl-LDH.

B. Préparation de catalyseur 2%Au/MgAl-LDH par déposition-précipitation

Les catalyseurs à 2%Au/MgAl-LDH avec différents rapports molaire Mg/Al ont été préparés selon les étapes suivantes :

***Préparation de la solution précurseur d'or ²**

H₂AuCl₄·3H₂O (acide chloraurique) est dissous dans 40 mL d'eau sous agitation. La concentration d'or (Au³⁺) dans la solution précurseur est basée sur la quantité spécifique de H₂AuCl₄·3H₂O utilisée. La solution est de couleur jaune-orange en raison de la présence d'Au(III).

***Ajout de support**

1 g de support (Mg_xAl-LDH) est ajouté à la solution précurseur d'or. Les supports sont préparés avec différents rapports molaire Mg/Al, car ces rapports peuvent affecter de manière significative les propriétés du catalyseur final.

***Ajustement du pH**

Le pH de la suspension est ajusté à pH =10 à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniaque (35 % en poids de NH₃). Le pH alcalin est crucial pour le bon dépôt de Au³⁺ sur le support LDH, car le précurseur d'or va se réduire et se déposer sur le support à ce pH.

***Agitation et reflux**

La suspension est agitée à température ambiante pendant 6 heures. Cette étape permet la répartition uniforme du précurseur d'or sur la surface LDH.

Après agitation, le mélange est chauffé sous reflux à 100 °C pendant 30 minutes. Cette étape facilite la réduction de Au³⁺ en nanoparticules d'or (Au⁰) à la surface du support LDH.

***Filtration et lavage**

Les solides jaune-orange résultants (LDH chargé en or) sont filtrés pour séparer le catalyseur solide du liquide. Le catalyseur solide est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer tout précurseur n'ayant pas réagi ou ammoniac résiduel.

***Séchage**

Le catalyseur lavé est séché à 60 °C pendant 24 heures. Cette étape permet d'éliminer toute trace d'eau restante du catalyseur, laissant derrière lui un matériau LDH sec supporté par de l'or.

***Calcination**

Le catalyseur séché est calciné à 220 °C pendant 4 heures à l'air. Cette étape de calcination est essentielle pour stabiliser les nanoparticules d'or sur le support LDH et pour éliminer les impuretés organiques qui auraient pu être présentes lors de la synthèse.

Le processus de calcination favorise également la formation d'une phase d'or plus uniforme et bien dispersée sur le support.

***Dénomination du catalyseur**

Les catalyseurs finaux supportés par de l'or préparés avec des MgAl-LDH et différents rapports molaire Mg/Al sont désignés par Au/Mg_xAl-LDH, où x représente le rapport molaire Mg/Al utilisé dans la synthèse.

Tableau II.1: Composition des catalyseurs.

Métal	Supports	Catalyseurs
2% Au	<i>Mg2Al-LDH</i>	<i>Au/Mg2Al-LDH</i>
2% Au	<i>Mg3Al-LDH</i>	<i>Au/Mg3Al-LDH</i>
2% Au	<i>Mg4Al-LDH</i>	<i>Au/Mg4Al-LDH</i>

II.1.2. Préparation des systèmes catalytiques Au/GNP/MgAl-LDH

A. Préparation du support GNP/MgAl-LDH

*Préparation de la dispersion colloïdale de GNP

300 mg de GNP sont dispersés dans une solution contenant NaOH et NaHCO₃. Cette étape assure l'exfoliation et la stabilisation des GNP dans la solution. L'environnement alcalin aide à maintenir la stabilité des GNP en empêchant l'agglomération.

*Ajout de précurseurs métalliques

Une solution de 0,5 M de MgSO₄ (sulfate de magnésium) et 0,15 M d'Al₂(SO₄)₃·16H₂O (sulfate d'aluminium) est préparée. Les ions Mg²⁺ et Al³⁺ de ces sels seront incorporés dans la structure du Mg-Al LDH au cours du processus de synthèse.

*Vieillessement

La suspension grise obtenue est vieillie à 333 K (environ 60 °C) pendant 18 heures sous agitation. Pendant ce temps, la structure MgAl-LDH se forme, incorporant les GNP dans le matériau composite final.

*Filtration et lavage

Après vieillissement, le solide obtenu est lavé pour éliminer les excès de produits chimiques et garantir que le produit final a la composition et la pureté souhaitées.

*Séchage

Le matériau filtré et lavé est séché à 339 K (60 °C) pendant 12 heures. Cette étape élimine toute eau restante dans l'échantillon et garantit que le composite est à l'état solide pour une caractérisation et une utilisation ultérieure.

B. Préparation du système catalytique 2%Au/GNP/MgAl-LDH

Ce type de catalyseur à 2%Au, supportés sur GNP/Mg Al-LDH, a été préparé par déposition-précipitation par la même méthode utilisée pour la préparation de catalyseur Au/Mg_xAl-LDH déjà décrite précédemment et noté **Au/GNP/MgAl-LDH**.

II.2. Tests catalytiques

II.2.1. Oxydation du 5- hydroxyméthylfurfural (HMF)

La réaction d'oxydation du HMF a été réalisée dans un réacteur type Radleys (**Figure II.1**) à pression atmosphérique équipé de réfrigérants, des vannes et d'un agitateur magnétique. 0,1 mmol de HMF est mise en contact avec 25 mg de catalyseur, dans le réacteur, et ensuite saturée en oxygène avec un flux d'oxygène de 15 mL/min. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à une température de 90°C.

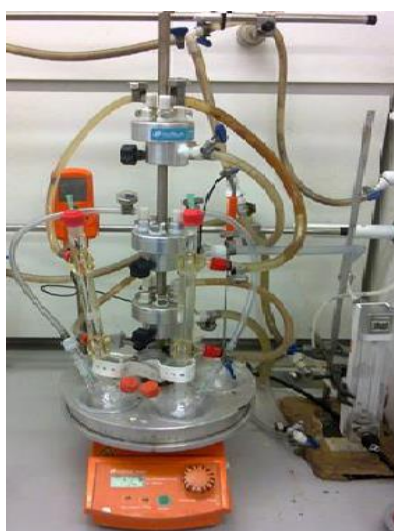


Figure II.1 : Réacteur Radleys équipé de ballons à fond rond à 3 cols dotés de condenseurs et d'une conduite d'oxygène.

II.2.1.1. Analyse des produits de réaction par HPLC

Dans cette méthode, la chromatographie liquide haute performance (HPLC) est utilisée pour analyser qualitativement et quantitativement les produits de réaction. La procédure implique l'utilisation d'un système HPLC Infinity série 1200 d'Agilent Technologies équipé de détecteurs de lumière UV-visible et d'indice de réfraction. L'analyse est effectuée sur une colonne Zorbax Hilic Plus (4,6 x 100 mm, 3,5 μ m, P/N : 959961-901), qui convient à la chromatographie liquide à interaction hydrophile (HILIC), idéale pour les composés polaires.

Pour protéger la colonne principale, une cartouche de garde est utilisée, en particulier une Rx-SIL Guard 4,6x12,5 (réf. : 820950-929).

***Phase mobile**

Éluant A : acétonitrile de qualité HPLC ($\geq 99,99$ % Fisher Scientific). L'acétonitrile est couramment utilisé en HPLC pour sa capacité à bien se mélanger avec les solvants aqueux et organiques, et sa faible viscosité facilite un écoulement plus fluide.

Éluant B : une solution tampon composée de 50 mM d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), dissous dans de l'eau de qualité HPLC. Ce tampon permet de maintenir un pH stable pendant l'analyse.

***Ajustement du pH**

Le pH est ajusté à 5,2 en ajoutant de l'acide acétique glacial (CH_3COOH). Ce tampon acide aide à la séparation des composés polaires en garantissant le bon environnement pour leur interaction avec la phase stationnaire dans la colonne.

***Méthode du gradient**

Une élution par gradient est utilisée pour améliorer la résolution des pics et séparer les différents composés plus efficacement. L'élution par gradient implique de modifier la composition de la phase mobile au fil du temps pour optimiser la séparation des composés en fonction de leur polarité, de leur taille et de leur interaction avec le matériau de la colonne.

***Température de la colonne**

La colonne fonctionne à une température de 20 °C pour maintenir la cohérence et la reproductibilité dans la séparation des composés.

***Quantification (méthode d'étalonnage externe)**

La quantification des produits de réaction est effectuée à l'aide de la méthode d'étalonnage externe. Une courbe d'étalonnage standard est générée en injectant des concentrations connues des composés cibles dans le système HPLC. Les surfaces de pic (ou hauteurs) correspondantes sont tracées en fonction de la concentration des composés. L'équation de la méthode d'étalonnage est donnée par :

$$A=K.C$$

Equation (II. 1)

Cette équation permet de calculer la concentration d'un échantillon inconnu en comparant sa surface de pic à la courbe d'étalonnage. Le facteur de réponse (K) est spécifique à chaque composé, déterminé lors du processus d'étalonnage.

Où :

- A : aire du composé à la concentration molaire donnée
- K : coefficient de réponse du composé
- C : concentration molaire du composé (mol. L⁻¹).

II.2.1.2. Calcul des différentes grandeurs

A partir de chromatogramme obtenus (**Figure II.2**), le calcul des aires des pics nous a permis de déduire la concentration et la fraction molaire de chaque produit. Les étalonnages sont effectués à partir de produits commerciaux purs, et leurs droites d'étalonnages obtenues reliant l'aire du pic avec la concentration du produit (en mol/L).

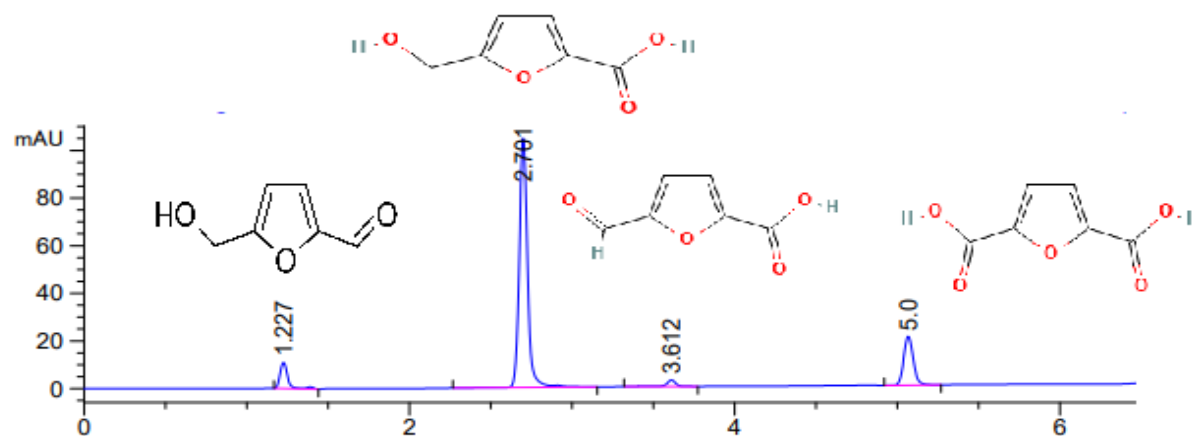


Figure II.2 : Exemple de chromatogrammes obtenus lors d'une analyse de réaction d'oxydation du HMF.

A partir des fractions molaires, nous calculons les différents paramètres cinétiques tels que la conversion, la sélectivité des produits de réaction, pour chacun des produits obtenus. La conversion est calculée à partir de la concentration du HMF initialement introduite [HMF]_i et celle mesurée à la fin de la réaction [HMF]_f.

$$\text{Conversion} = \frac{[\text{HMF}]_i - [\text{HMF}]_f}{[\text{HMF}]_i} \times 100 \quad \text{Equation (II. 2)}$$

$$\text{Sélectivité} = \frac{n^i}{n_T^i} \times 100 \quad \text{Equation (II. 3)}$$

- n^i : Le nombre de moles du produit cible,
- n_T^i : La somme des moles de tous les produits (désirés et indésirables).

II.2.2. Réduction du 4-nitrophénol

La réduction du 4-nitrophénol a été effectuée en phase liquide à la température ambiante. Pour la réalisation de cette réaction, 10 mg du catalyseur sont mis en suspension dans l'eau distillée (10 mL) sous agitation pendant 10 min, puis 10 mL d'une solution de 4-NP à 10^{-2} M ont été ajoutés.

Ensuite 10 mL d'une solution de NaBH_4 fraîchement préparée de concentration de 1M a été ajouté, le rapport molaire Au :4-NP : NaBH_4 du mélange réactionnel est de 0.5 : 100 : 10 000.

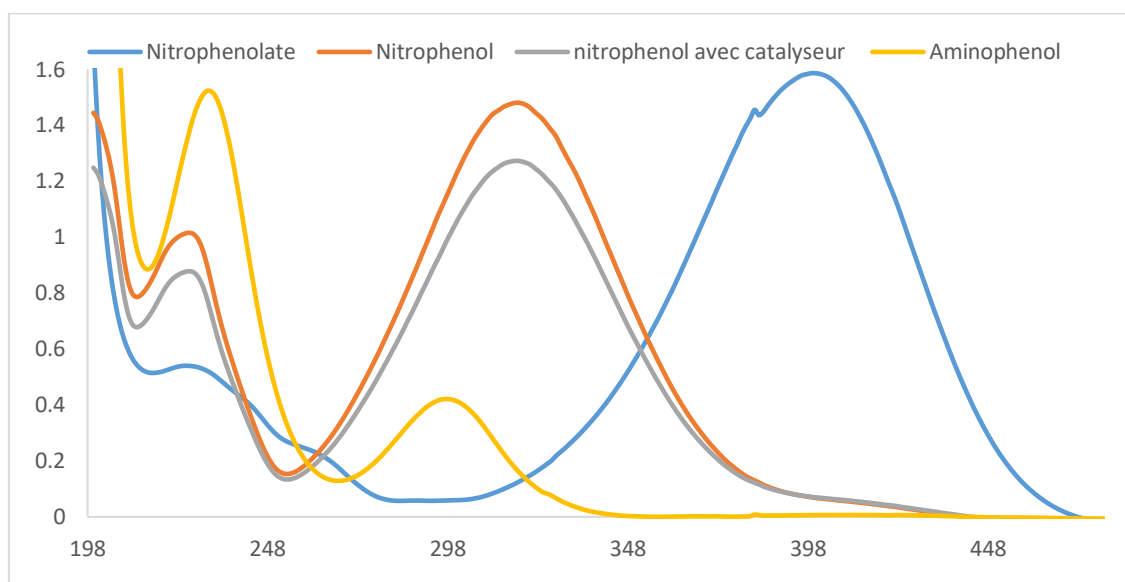


Figure II.3 : Les spectres d'absorption de 4-Nitrophénol, 4-NP après l'ajout de NaBH_4 , 4-Nitrophénol avec catalyseur et 4-Aminophénol.

La réaction a été suivie par UV-Visible, l'évolution du pic caractéristique du 4-NP apparaît généralement à 400 nm diminue progressivement parallèlement à l'apparition d'un nouveau pic à 300 nm, correspondant à la formation du 4-AP.

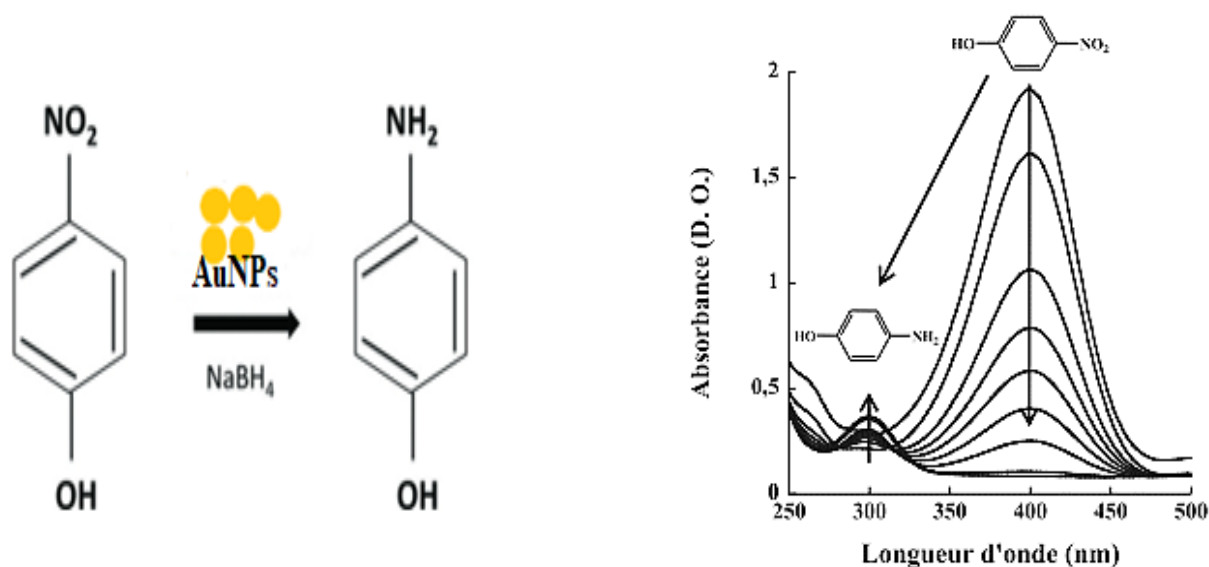


Schéma II.1 : Réaction typique avec un spectre UV-visible obtenu en suivant la réaction de réduction du 4- nitrophénol en 4-aminophénol.

II.2.2.1. Spectrophotométrie UV-visible

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon L C \quad \text{Equation (II. 4)}$$

- ϵ : est une constante nommée absorptivité molaire
- L : est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré
- C : est la concentration de l'entité chimique absorbante.

La progression de réduction a été suivie par spectrophotométrie UV-Vis Lambda 35, **Perkin-Elmer** dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 600 nm en utilisant des échantillons de 1 mL de la solution de réaction prélevés à des moments réguliers puis filtrés et analysés.

II.2.2.2. Expression des résultats

A. Calcul de la constante de vitesse de la réaction

L'utilisation d'un large excès de NaBH₄ nous a permis de considérer que la vitesse de réaction est indépendante de la concentration de NaBH₄ et que l'ordre partiel de la réaction par rapport au NaBH₄ est égal à 1. Par conséquent, nous pouvons considérer cette cinétique comme relevant du nième ordre uniquement par rapport au 4-NP, et l'expression de cette loi de vitesse peut s'exprimer comme suit :

$$-\frac{d[4\text{-NP}]}{dt} = k_{app}[4\text{-NP}]^n \quad \text{Equation (II. 5)}$$

k_{app} étant la constante de vitesse apparente dans ces conditions. Dans le cas où la réaction est du premier ordre ou pseudo-premier ordre par rapport au 4-NP ($n=1$)

L'équation (II.4) devient alors :

$$-k_{app} t = \ln(A_t|A_0) \quad \text{Equation (II. 6)}$$

B. Effet de la température (Énergie d'activation)

Nous avons calculé l'énergie d'activation apparente (E_a), exprimée par kJ/mol, seulement pour le catalyseur Au/GNP/MgAl-LDH dont nous avons varié la température de réaction dans les mêmes conditions. Il apparaît tout d'abord que la constante de vitesse augmente avec la température. Cette grandeur a été déduite de la loi d'Arrhenius selon l'expression :

$$k_{app} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equation (II. 7)}$$

- **R** : est la constante des gaz parfaits, $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
- **T** : est la température de réaction (K)
- **A**: est le facteur pré-exponentiel.
- **E_a** : L'énergie d'activation apparente exprimée en KJ/mol.

II.3. Caractérisation des catalyseurs

Les systèmes catalytiques à base d'or que nous avons préparés, ont été caractérisés par différentes méthodes afin d'interpréter leur performance catalytique pour l'oxydation du HMF, et la réduction du 4-nitrophénol et donc un lien entre quelques caractéristiques et le comportement catalytique peut être établi. Pour cela, les catalyseurs ont été caractérisés par physisorption de l'azote (méthode BET), diffraction des rayons-X (DRX), microscopie électronique à transmission (TEM) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.3.1. Diffraction des rayons X

La méthode non-destructive de diffraction des rayons X est utilisée, en raison de la longueur d'onde des rayons X relative à la taille atomique, les modèles de diffraction ou les intensités des techniques de diffraction des rayons X sont utilisés pour caractériser et sonder l'arrangement des atomes dans chaque cellule unitaire, la position des atomes et les angles d'espacement atomique.

Les expériences de diffraction ont été menées sur une source de rayonnement X D8 Discover (Bruker) et Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés de 0 à 80° de 2θ avec un pas de 0,04°. Dont un filament de tungstène est chauffé électriquement (40 KV, 40 mA) et émet des e-, qui sont tirés sur une anode en Cu. L'interaction des rayons X avec l'échantillon, dans le cas particulier avec les atomes des groupements cristallographiques, crée des faisceaux secondaires "diffractés" (en fait générés sous forme de cônes) de rayons X liés aux espacements inter planaires dans la poudre cristalline, selon une relation mathématique, la loi de Bragg, qui doit s'appliquer lorsqu'une interférence constructive se produit (**Equation de Bragg II.8**). Pour des angles de réfraction définis, la distance entre les diffuseurs doit être égale à un nombre entier multiplié par la longueur d'onde des rayons X. Le schéma (**II.2**) illustre la diffraction des rayons X à partir d'un matériau cristallin.

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

Equation (II. 8)

- n : ordre d'interférence (entier)
- λ : longueur d'onde incidente des rayons X
- d : espacement de réseau inter planaire générant la diffraction, λ et d sont généralement mesurés en Å
- θ : angle de diffraction .

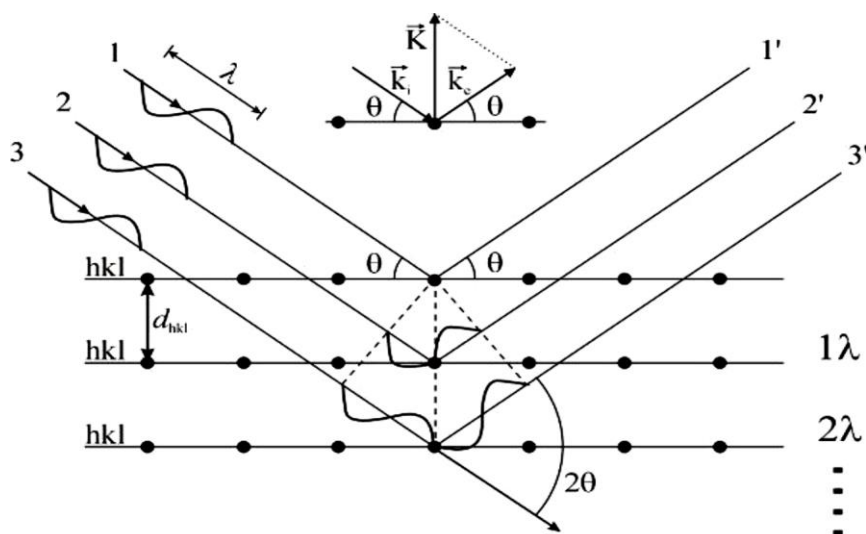


Schéma II.2 : Illustrant les rayons X de Bragg et la relation entre l'espacement du réseau et l'interférence constructive.

II.3.2. Mesures de surfaces spécifique des catalyseurs, du diamètres des pores et du volumes poreux

La porosimétrie N_2 a été réalisée à l'aide d'un porosimètre Quantachrome Nova 1200, avec une analyse des données réalisée à l'aide du logiciel NovaWin (version 11.03). Les échantillons ont été dégazés à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures avant l'adsorption de N_2 pour garantir l'élimination de tous les contaminants adsorbés. Les isothermes d'adsorption et de désorption ont été enregistrées à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (température de l'azote liquide). Les surfaces BET (Brunauer–Emmett–Teller) ont été calculées sur une plage de pression relative de 0,05 à 0,3, où une relation linéaire a été observée. La surface totale a été déterminée à l'aide de l'équation BET (**Equation II.9**), qui étend la théorie de Langmuir en incorporant un paramètre supplémentaire, $\langle C \rangle$, pour tenir compte de l'adsorption multicouche.

Cette extension prend en compte la possibilité d'une adsorption physique où la couche adsorbée initiale agit comme substrat pour une adsorption ultérieure. Contrairement à la théorie de Langmuir, où l'isotherme se stabilise à une valeur saturée à haute pression, le modèle BET prédit que l'adsorption peut continuer à augmenter indéfiniment à des pressions relatives élevées.

La valeur de $\langle C \rangle$ dans le modèle BET reflète la force relative des interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface (adsorbant) par rapport à la force des interactions entre les molécules d'adsorbat elles-mêmes. Une valeur inférieure indique des interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat par rapport à la surface, tandis qu'une valeur plus élevée suggère le comportement opposé.³.

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Equation (II. 9)}$$

$$V_m = \frac{1}{\text{Gradient} + \text{Intercept}} \quad \text{Equation (II.10)}$$

$$C = \frac{\text{Gradient}}{\text{intercept}} + 1 \quad \text{Equation (II.11)}$$

$$S_a = \frac{V_m \cdot \sigma \cdot N_a}{m} \quad \text{Equation (II.12)}$$

- P : Pression partielle du gaz adsorbé.
- P₀ : Pression de saturation du gaz adsorbé.
- V_a : Volume de gaz adsorbé à pression P.
- V_m : Volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche en m³.
- C : Paramètre d'adsorption multicouche.
- S_a : Surface spécifique du matériau en m².
- σ : La surface transversale occupée par une seule molécule ou un seul atome de l'adsorbat en m².
- N_a : Nombre d'Avogadro 6.022×10²³ molécules per mole.
- m : Masse de l'échantillon en grammes.

II.3.3. La microscopie électronique à transmission (TEM)

Des images **TEM** haute résolution ont été enregistrées sur un JEOL 2100F **FEG STEM** fonctionnant à 200 keV et équipé d'un correcteur de sonde d'aberration sphérique (CEOS GmbH) et d'un Bruker XFlash 5030 **EDX**, avec analyse effectuée à l'Université de Swansea. Les échantillons ont été préparés par dispersion dans du méthanol et coulés en goutte sur une grille de cuivre revêtue d'un film de support en carbone troué (Agar Scientific Ltd). Les images ont été analysées à l'aide du logiciel ImageJ, La taille moyenne des particules a été calculée par l'équation du diamètre moyen de Sauter (**Equation II.13**) pour obtenir une distribution granulométrique moyenne.

$$D[3, 2] = \frac{\sum_1^N D_i^3 n_i}{\sum_1^N D_i^2 n_i} \quad \text{Equation (II.13)}$$

Où :

- D_i est le diamètre de la $n^{\text{ième}}$ particule et n_i est le nombre de particules qui ont le même diamètre D_i .

Pour l'analyse **TEM**, le faisceau d'électrons qui est transmis à travers l'échantillon, avec et sans interaction, génère des images représentatives en 2D de l'échantillon. Le **STEM** peut être considéré comme une combinaison de **SEM** et de **TEM**, permettant à un faisceau d'électrons convergé de se propager à travers l'échantillon, générant des images **HAADF**, communément appelées contraste Z. Les images en fond clair ou en fond noir sont produites à partir d'une diffusion à angle élevé du faisceau par le noyau des atomes : plus la masse atomique de l'élément est élevée, plus il diffracte et apparaît donc plus brillant⁴¹. Une résolution élevée d'éléments ou d'agrégats plus lourds sur des substrats de poids moléculaire inférieur est possible ; néanmoins, si l'épaisseur de l'échantillon est excessive, la diffusion à angle élevé des espèces de faible masse atomique augmente en raison des processus de diffusion multiples.

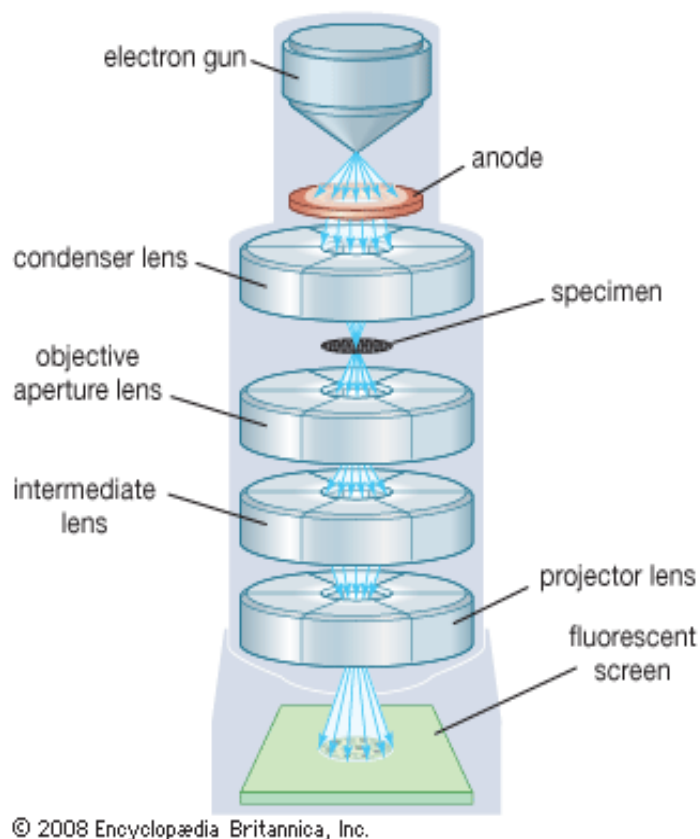


Schéma II.3 : Principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission.

II.3.4. Spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTs)

L'analyse DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse Thermo Scientific Nicolet IS50 équipé d'un accessoire Smart Collector, d'une source Ever-Glo Mid-IR et d'un détecteur de photons au tellure de mercure et de cadmium (MCT-A) refroidi à -196 °C avec de l'azote liquide. Les analyses ont été réalisées à température ambiante et les spectres ont été acquis sur une plage de nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Dans cette technique, l'orientation de la réflectance diffuse focalise le rayonnement infrarouge sur l'échantillon. Les photons sont partiellement réfléchis et partiellement transmis à travers l'échantillon dans diverses directions.

Le signal réfléchi comprend des contributions provenant à la fois de la surface et de la masse de l'échantillon, cette dernière provenant de photons qui pénètrent la surface avant d'être réfléchis. En raison de l'orientation aléatoire des échantillons en poudre, plusieurs angles de diffusion sont générés. Un miroir parabolique est utilisé pour focaliser le faisceau réfléchi, optimisant ainsi la détection du signal.

Les vibrations moléculaires, qui peuvent impliquer des mouvements d'étirement ou de flexion, sont excitées par l'absorption de photons avec une énergie appropriée. Chaque type de vibration est appelé « mode vibrationnel ». Un mode vibrationnel est considéré comme « actif en IR » s'il est associé à des changements dans le moment dipolaire de la molécule. Il est important de noter qu'un dipôle permanent n'est pas nécessaire ; en fait, seul un changement du moment dipolaire pendant la vibration est nécessaire. L'absorption de photons induit une impulsion dans le moment dipolaire, ce qui permet de détecter ces vibrations.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

III.1. Caractérisation des catalyseurs Au/MgAl-LDH

Pour ce catalyseur préparé au Laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) et caractérisé à l'université d'Aston, nous présentons les surface spécifique (BET), la diffraction des rayons-X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (DRIFT).

III.1.1. Surfaces spécifiques et volumes poreux des catalyseurs supportes sur Mg_xAl-LDH

Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats de mesure de la surface spécifique diamètre de pores et du volume poreux pour les catalyseurs Au/Mg_xAl-LDH et les supports Mg_xAl-LDH.

Tableau III.1 : Surfaces spécifique, diamètre de pore et volume poreux des catalyseurs Au/Mg_xAl-LDH, Mg_xAl-LDH.

Echantillons	BET (m ² /g)	Taille de pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
Mg ₂ Al-LDH	75	16	0.56
Au/Mg ₂ Al-LDH	60	9	0.30
Mg ₃ Al-LDH	100	16	0.67
Au/Mg ₃ Al-LDH	83	9	0.35
Mg ₄ Al-LDH	101	16	0.75
Au/Mg ₄ Al-LDH	66	9	0.47

La surface spécifique de l'hydrotalcite Mg_xAl-LDH diminue après l'insertion d'or et ceci quel que soit le rapport Mg/Al utilisé, cependant cette diminution est plus prononcée pour le catalyseur Au/Mg₄Al-LDH.

L'évolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour l'hydrotalcite seule et après l'introduction de l'or, est représentée dans les figures (III.1-III.3).

Nous observons que tous les échantillons montrent une évolution semblable et sont de type IV d'après la classification de l'IUPAC^{1,2}, avec la particularité de présenter des hystérèses de type H3 qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption, ce phénomène a été observé par d'autres groupes de recherche^{1,3}. Ces courbes justement sont obtenues lorsque l'adsorbant contient des pores de petit diamètre (mésopores) et ceci en accord avec nos résultats. Les résultats de diamètre de pores, calculés suivant le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH), confirment la présence de mésopores de taille comprise entre 9 et 16 nm sur tous les solides. Globalement la taille des pores est plus petite sur les catalyseurs que sur leurs supports correspondants.

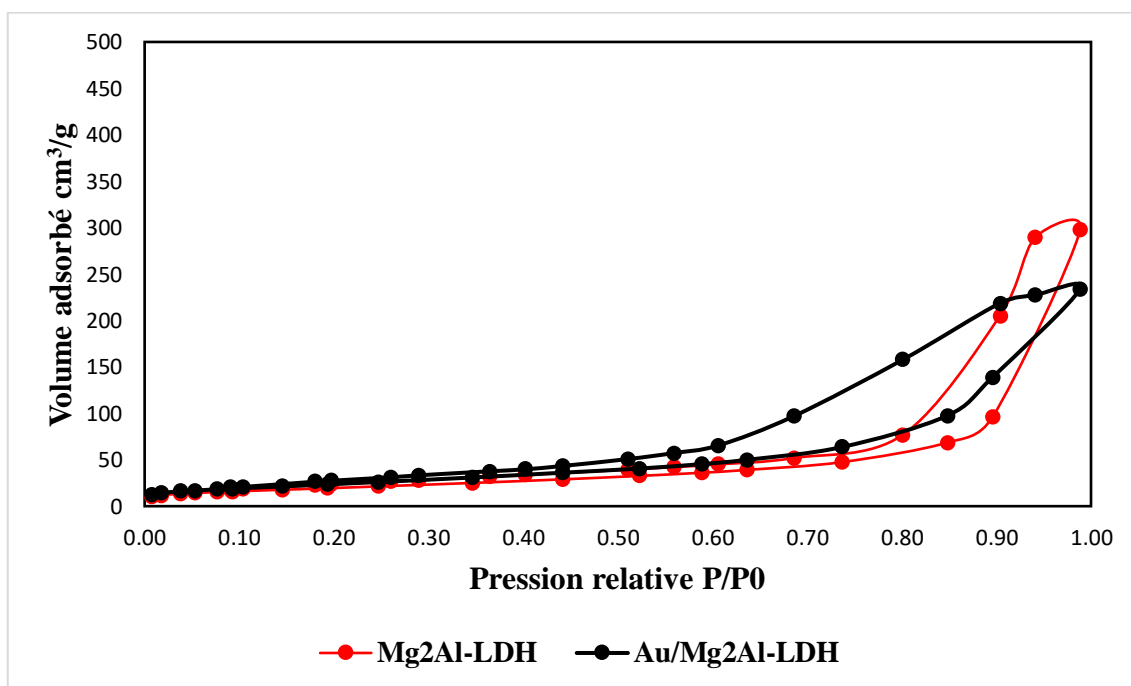


Figure III.1 : Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour Au/Mg₂Al-LDH et Mg₂Al-LDH.

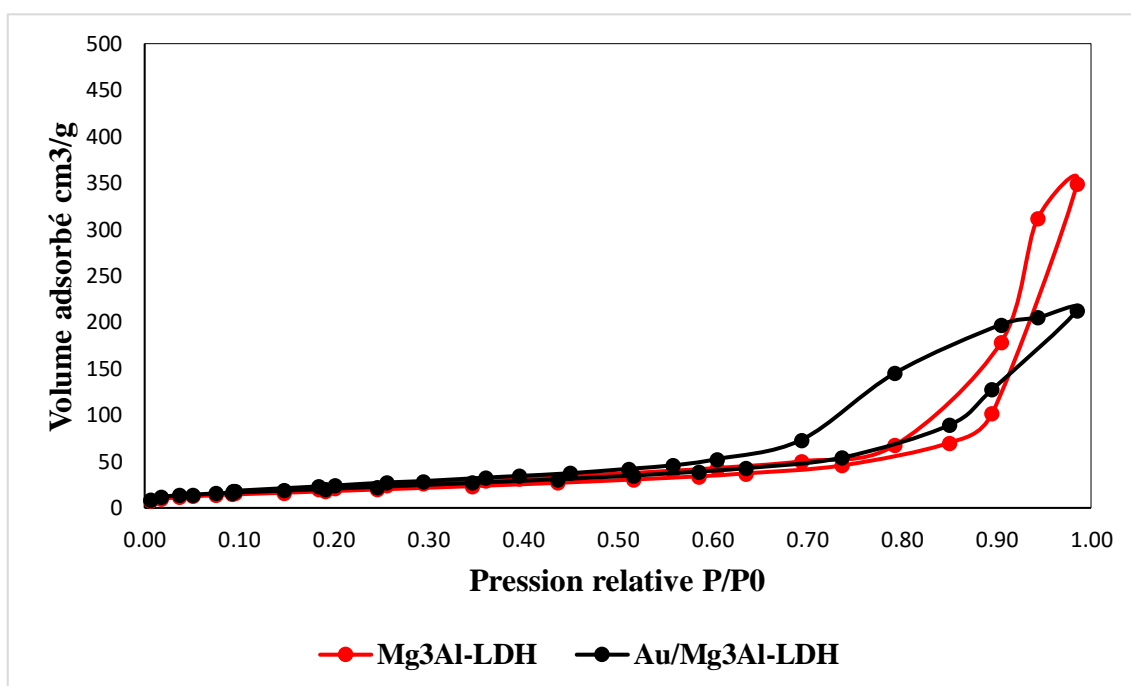


Figure III.2 : Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour Au/Mg3Al-LDH et Mg3Al-LDH.

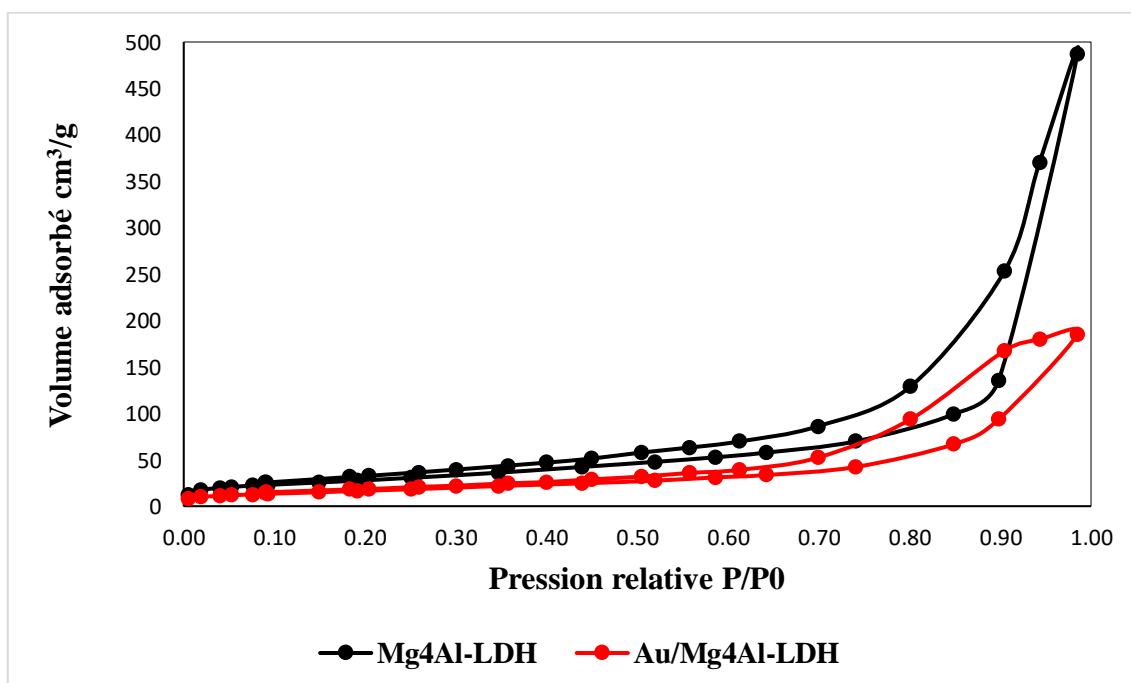


Figure III.3 : Evolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour Au/Mg4Al-LDH et Mg4Al-LDH.

Globalement, après le dépôt de l'or nous remarquons une diminution de la surface spécifique et du volume poreux, en effet cette diminution est plus prononcée sur Au/Mg₄Al-LDH, peut être expliquée par l'introduction de particules d'or dans les mésopores des supports, en effet, les particules d'or peuvent boucher les pores de support et une diminution de la surface spécifique et dans le volume poreux est observée.

III.1.2. Diffraction des rayons-X (DRX)

L'analyse des pic de l'hydrotalcite a été faite selon celle rapportée par Shekoochi et al⁴, Milian-Cabrera et al⁵, les diffractogrammes (**Figures III.4- III.6**) sont typiques de l'hydrotalcite généralement observés situés à 11.6°, 23.4°, 35°, 39.6°, 47°, 53.4°, 56.8°, 61° et 62.4°⁶.

La valeur de la distance interlamellaire a été calculée à partir du pic situé 11.6° ($d_{003} = 7.6 \text{ \AA}$) est en accord avec celle rapportée par d'autres auteurs pour la synthèse phase d'hydrotalcite

Pour les catalyseurs nous observons en plus des pics relatifs à la phase hydrotalcite, des raies situées à $2\theta = 38.2^\circ$, 44.5° and 64.7° , qui peuvent être attribuées aux phases (111), (200), (220), respectivement, de l'or métallique de structure cubique à face centrée (JCPDS No. 04-0784).

La raie principale de l'or (111) située à 38.2° est plus discernable sur Au/Mg₃Al-LDH et Au/Mg₄Al-LDH par rapport à celle observée sur Au/Mg₂Al-LDH, ceci est en relation avec une taille de particules d'or plus petite sur ce dernier catalyseur.

La distance interlamellaire n'a pas changé après le dépôt de l'or mais l'intensité de la raie de diffraction correspondante diminue beaucoup, ceci peut être due à une dissolution partielle de la structure d'hydrotalcite et une éventuelle diminution dans le degré de cristallinité.

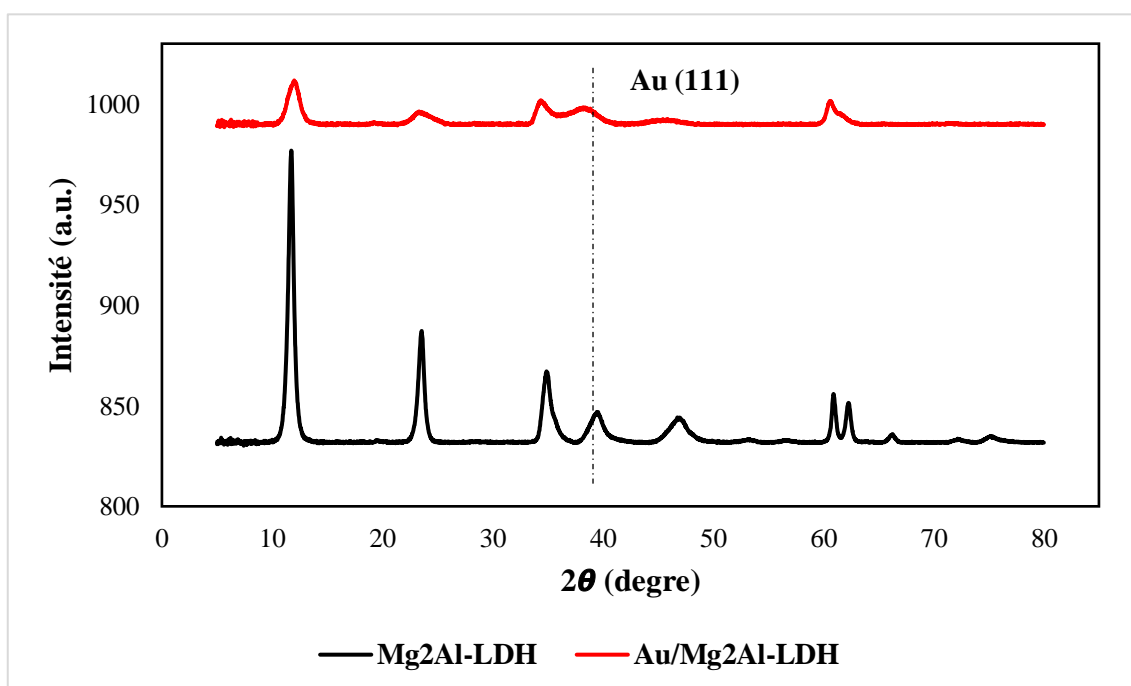


Figure III.4: Diffractogrammes des rayons X pour Au/Mg₂Al-LDH et Mg₂Al-LDH

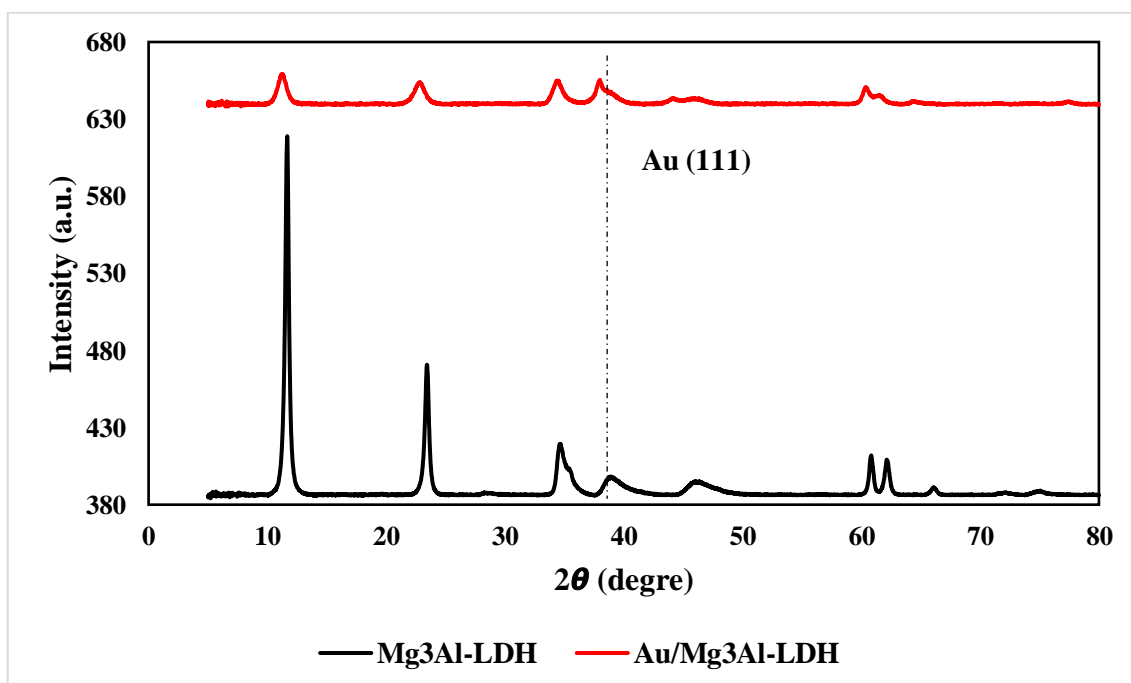


Figure III.5: Diffractogrammes des rayons X pour Au/Mg₃Al-LDH et Mg₃Al-LDH

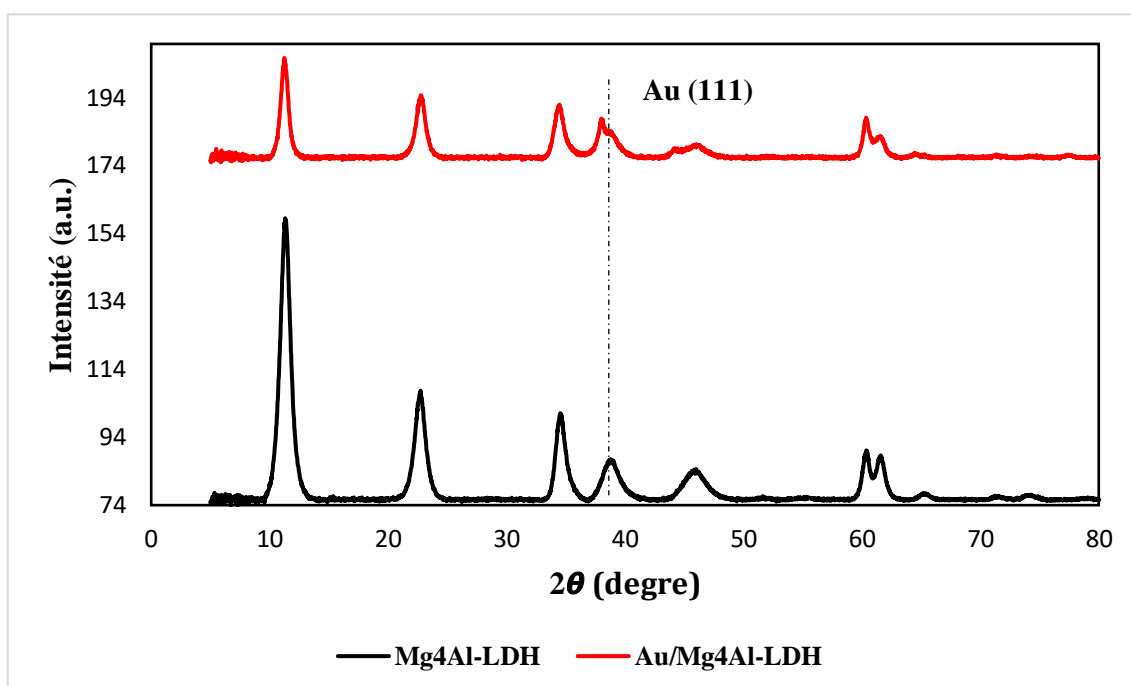


Figure III.6 : Diffractogrammes des rayons X pour Au/Mg4Al-LDH et Mg4Al-LDH

III.1.3. Spectroscopie DRIFT.

Les spectres DRIFT (Figures III.7- III.9) comparent Mg_xAl-LDH et les catalyseurs Au/Mg_xAl-LDH respectivement ; dans tous les spectres de Mg_xAl-LDH, les bandes d'absorption de 3800-2500 cm⁻¹, représente l'étirement OH est clairement visible dans tous les spectres en bande large⁷. L'épaule vers 3050 cm⁻¹, peut être attribué au mode de pontage H₂O-CO₃²⁻ interfoliaires par les liaisons hydrogènes^{8,9}. La bande vers 1630 cm⁻¹, est attribuée à la vibration de déformation due à l'eau interfoliaire δH₂O^{8,9}. La bande intense dans les trois échantillons située dans la région (1360-1380 cm⁻¹), est attribuée à la vibration de valence de l'anion intercalé CO₃²⁻. Les bandes dans la région (1000-500 cm⁻¹) correspondent aux vibrations de déformation des anions carbonates (ν₂=870 cm⁻¹ : déformation hors plan et ν₄=680 cm⁻¹ : déformation dans le plan), ou bien à certaines vibrations entre les cations du réseau et les atomes d'oxygène (ν (M-O)=550 cm⁻¹ et ν (M-O-M) = 450 cm⁻¹)^{10,11}.

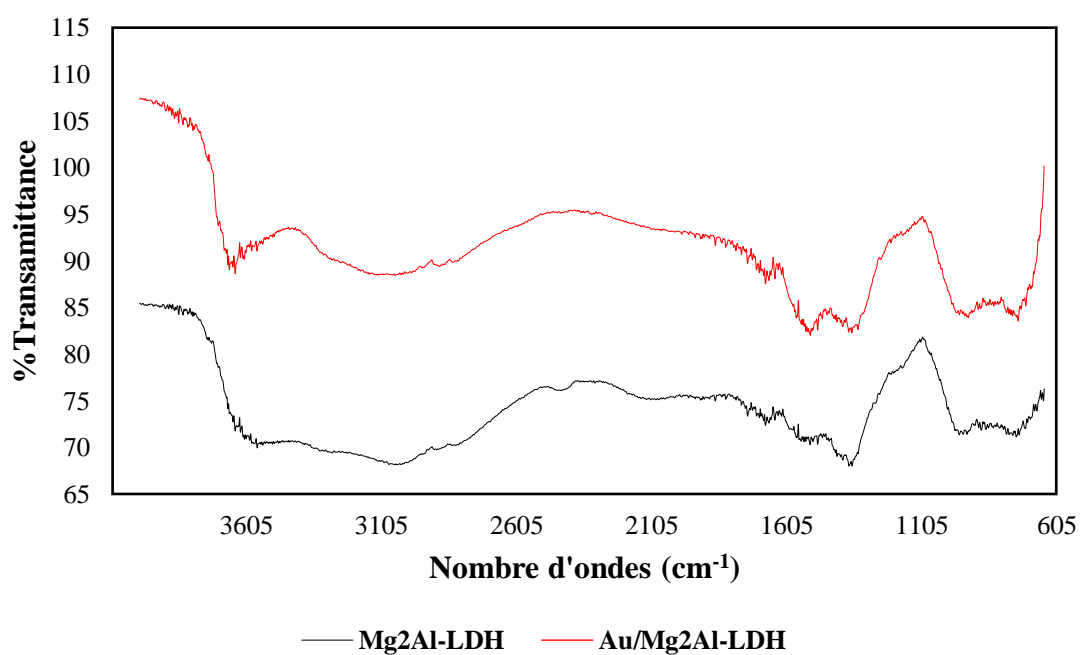


Figure III.7 : Spectres DRIFT des Mg₂Al-LDH et Au/Mg₂Al-LDH.

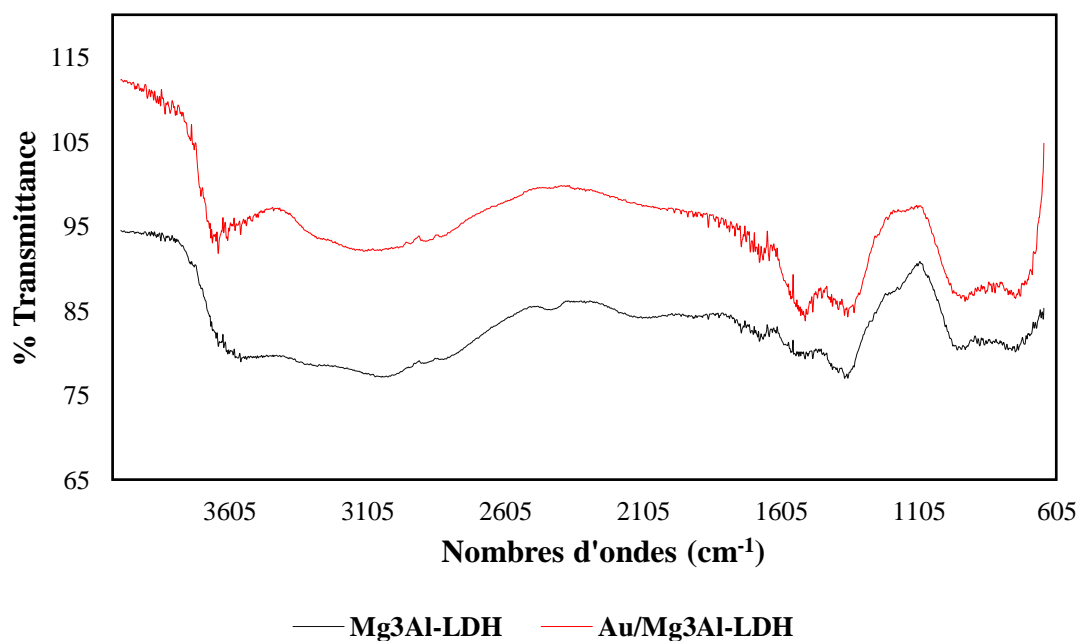


Figure III.8 : Spectres DRIFT des Mg₃Al-LDH et Au/Mg₃Al-LDH.

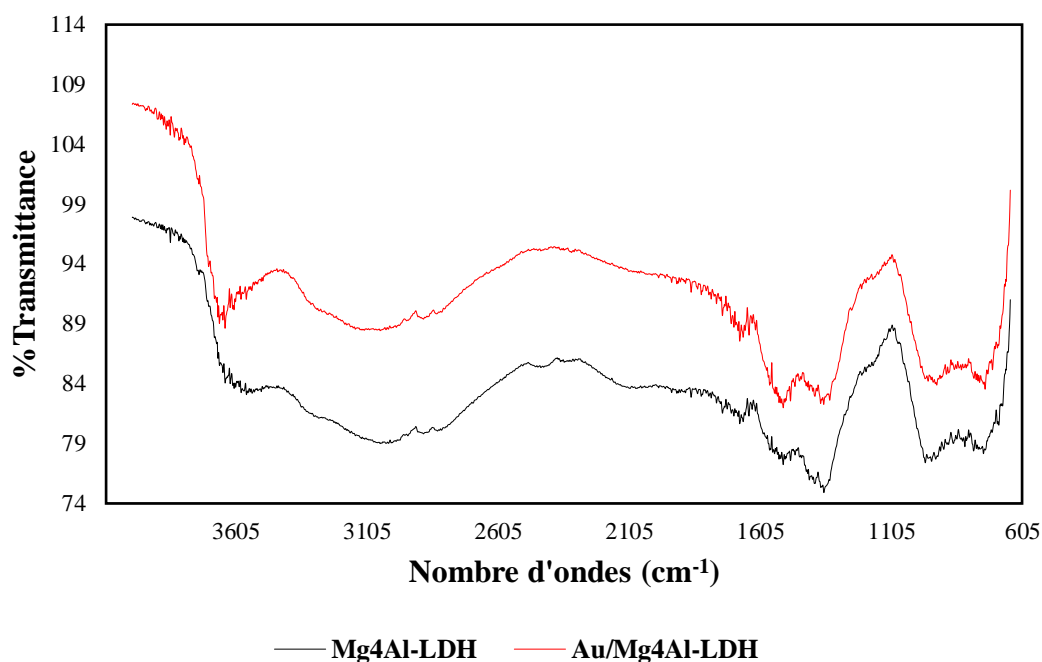


Figure III.9 : Spectres DRIFT des Mg₄Al-LDH et Au/Mg₄Al-LDH.

Globalement, pour les catalyseurs Au/Mg_xAl-LDH, les spectres enregistrés montrent les mêmes bandes présentes dans les supports correspondants, seulement une faible diminution dans l'intensité des bandes d'absorption, correspondant au mode de vibration des groupements OH des molécules d'eau, est remarqué, indiquant l'élimination de quelques molécules d'eau de la surface de l'hydrotalcite après l'insertion de l'or.

III.2. Catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH

Pour ces systèmes catalytiques, nous présentons les résultats obtenus par mesure de la surface spécifique (BET), la diffraction des rayons-X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (TEM) sur le support GNP/MgAl-LDH et son catalyseur correspondant, ainsi pour bien comprendre les propriétés des catalyseurs préparés, nous avons aussi caractérisé l'hydrotalcite seule MgAl-LDH.

Rappelons que ces catalyseurs ont été préparés et caractérisés à l'université de Swansea.

III.2.1. Surface spécifique et volume poreux de catalyseur supporté sur GNP/MgAl-LDH

Dans le **tableau III.2**, nous donnons les résultats de mesure de la surface spécifique diamètre de pore et du volume poreux pour les catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH et les supports GNP/MgAl-LDH, aussi nous avons caractérisé des catalyseurs Au/GNP et Au/MgAl-LDH. L'évolution de la quantité d'azote adsorbée et désorbée pour l'hydrotalcite seule et après l'introduction de l'or, est représentée dans la **figure (III. 10)**. Nous observons que tous les échantillons montrent une évolution semblable et sont de type IV d'après la classification de l'IUPAC avec la particularité de présenter des hystérèses de type H3 qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption, ce phénomène a été observé par d'autres groupes de recherche. Ces courbes justement sont obtenues lorsque l'adsorbant contient des pores de petit diamètre (mésopores). Les résultats de diamètre de pore, calculés suivant le modèle de Barret, Joyner et Halenda (BJH), confirment la présence de mésopores de taille de 10nm sur Au/GNP/MgAl-LDH et de 8 nm sur Au/MgxAl-LDH. Ceci confirme que l'intercalation du GNP dans la structure de MgAl-LDH augmente son diameter mésoporeux, par 2nm, parallèlement avec l'augmentation du volume poreux de 0.23 cm³ /g pour Au/MgxAl-LDH à 0.25 cm³ /g pour Au/GNP/MgAl-LDH (**Tableau III.2**). Aussi, nous observons une faible diminution de surface BET du catalyseur Au/GNP/MgAl-LDH (49 m² /g) en comparaison avec Au/MgxAl-LDH (51 m² /g).

Tableau III.2 : Surface spécifique, diamètre des pores et volume poreux des catalyseurs Au/GNP, Au/GNP/MgAl-LDH, Au/MgAl-LDH

Echantillons	BET (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
Au/GNP/MgAl-LDH	49	10.4	0.25
Au/MgAl-LDH	51	8.2	0.23
Au/GNP	25	-	-

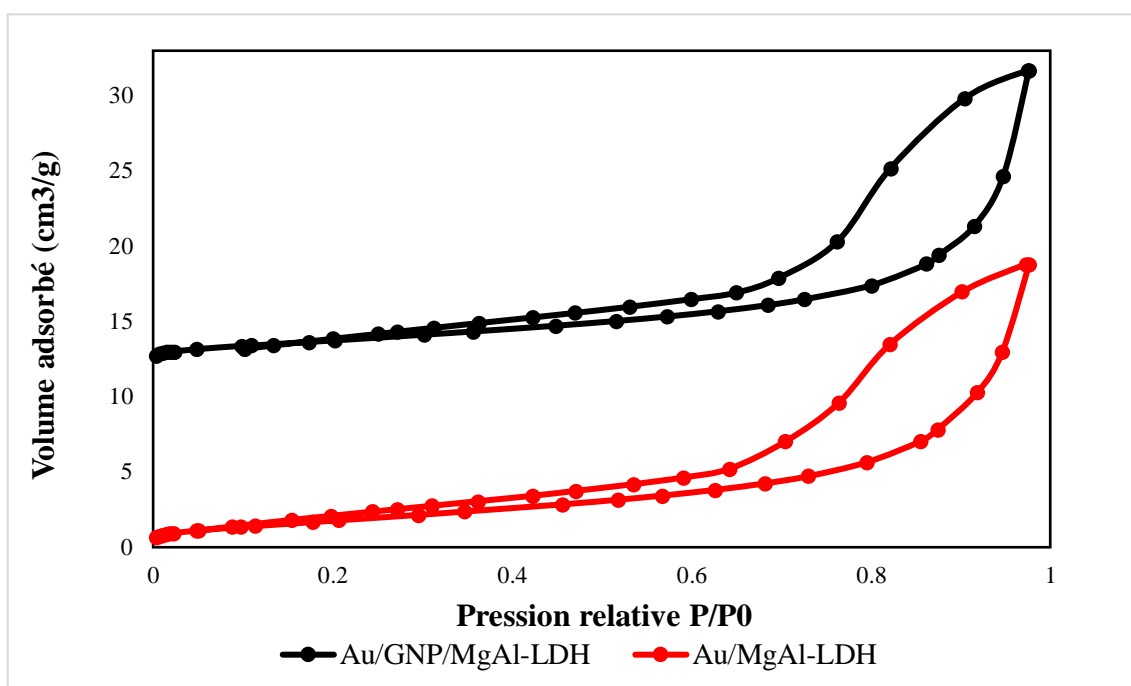


Figure III.10 : Isothermes d'adsorption Au/GNP/MgAl-LDH et Au/MgAl-LDH

III.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, IRTF

La figure III.11 présente les spectres FT-IR de nano plaquettes de graphène, de MgAl-LDH et d'un nano composite GNP/MgAl-LDH. Selon Tucureanu et al.¹⁵, les pics de graphène distinctifs de 2990 cm^{-1} et 2880 cm^{-1} relatifs aux modes de vibration asymétriques et symétriques des groupes (C-H) sont observés sur l'échantillon GNP.

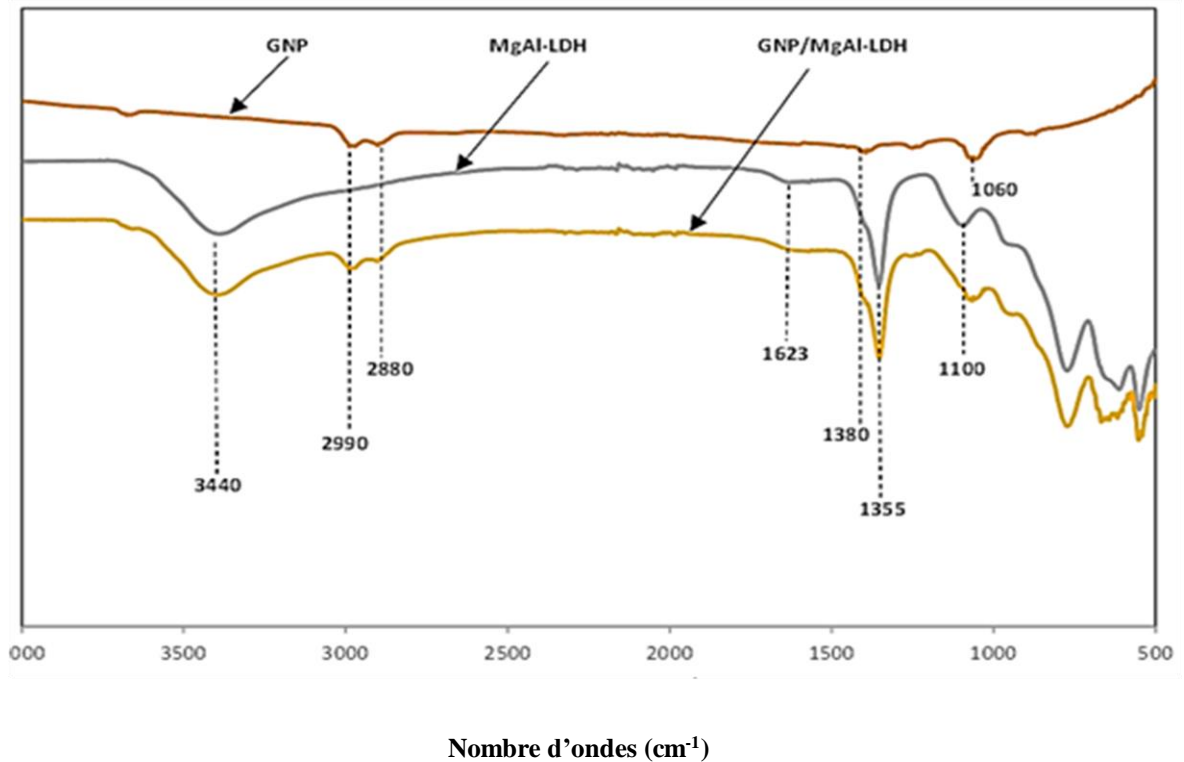


Figure III.11 : Spectres IR des supports.

Les pics à 1060 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement de C-O et C-OH, respectivement. L'apparition de ces groupes est due à l'oxydation du GNP lors de son traitement plasma à l'oxygène^{16,17}. Le spectre FTIR de MgAl-LDH montre un pic typique de LDH représenté par un pic intense à 3440 cm^{-1} qui est attribué à l'étirement des groupes O-H associés aux molécules d'eau inter couches et à la liaison hydrogène, et un pic faible à 1623 cm^{-1} due à la courbure OH des molécules d'eau inter couches. Le pic intense à 1355 cm^{-1} est attribué au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans la couche intermédiaire de MgAl-LDH tandis que le pic moins intense à 1100 cm^{-1} est attribué au SO_4^{2-} intercouche dans le cadre inorganique en raison de l'asymétrie et vibration d'étirement symétrique de S-O^{18,19}. Les bandes comprises entre 500 et 800 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de réseau M-O, O-M-O et M-O-M (M = Mg et Al)^{20,21}. Par rapport à MgAl-LDH et GNP séparément, tous leurs pics caractéristiques sont présents dans le spectre du nanocomposite GNP/MgAl-LDH, ce qui confirme l'introduction de nano plaquettes de graphène sur MgAl-LDH.

III.2.3. Diffraction de rayons-X (DRX)

Les diffractogrammes enregistrés sur les différents catalyseurs sont représentés dans les figures III.12A et III.12B dans le domaine de 2θ de 10 à 70° et de 5 à 70°. Le support GNP et son catalyseur correspondant Au/GNP montrent deux lignes typiques caractéristiques du graphène à 26,5° et 54,7°^{22,23}. Pour tous les échantillons contenant du MgAl-LDH, les raies de diffraction à $2\theta = 11,6^\circ$ (003), 23,5° (006), 35,0° (012), 39,6° (015), 47,1° (018), 60,9° (110), et 62,3° (113) sont caractéristiques de la phase LDH telles que rapportées dans d'autres études (Huang et al.²⁴; Zhang et al.²⁵). De plus, une raie de diffraction à 26,5° correspondant à la phase GNP confirme l'intercalation du GNP dans la structure de MgAl-LDH.

Pour Au/GNP/MgAl-LDH et AuNP/GNP, outre les raies de diffraction correspondant aux phases MgAl-LDH et GNP/MgAl-LDH, on observe des raies de diffraction correspondant à la phase or à $2\theta = 38,2^\circ$, 44,5° et 64,7°, qui peuvent être affectés respectivement aux indices (111), (200), (220) de Au métallique à structure cubique face centrée (JCPDS n° 04-0784). Ces résultats confirment le dépôt de nanoparticules d'or dans la structure de nanocomposite GNP/MgAl-LDH.

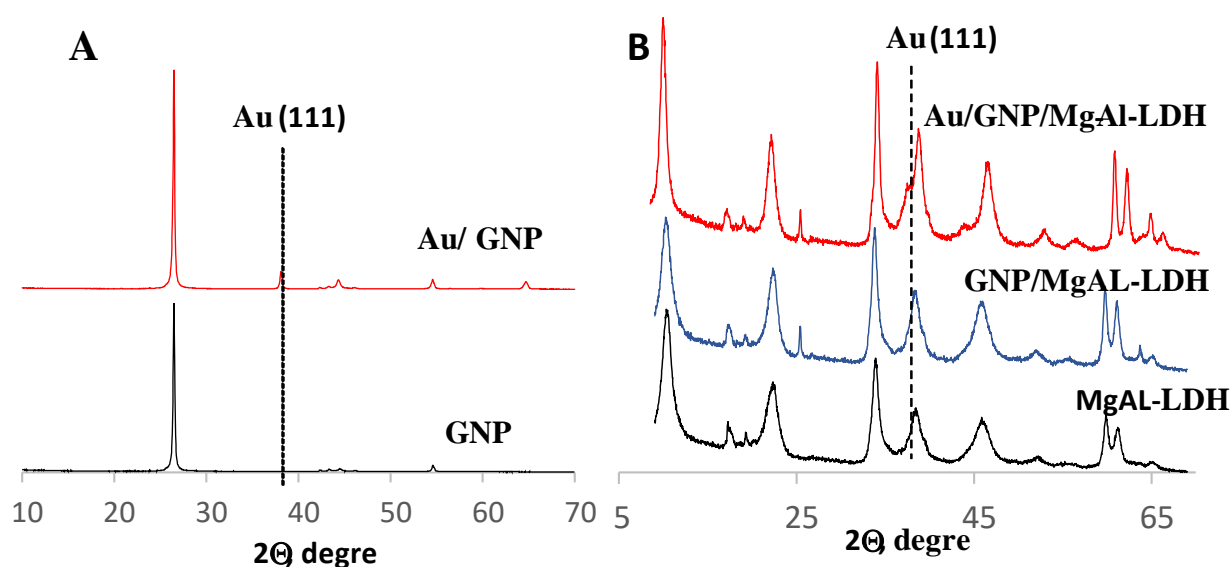
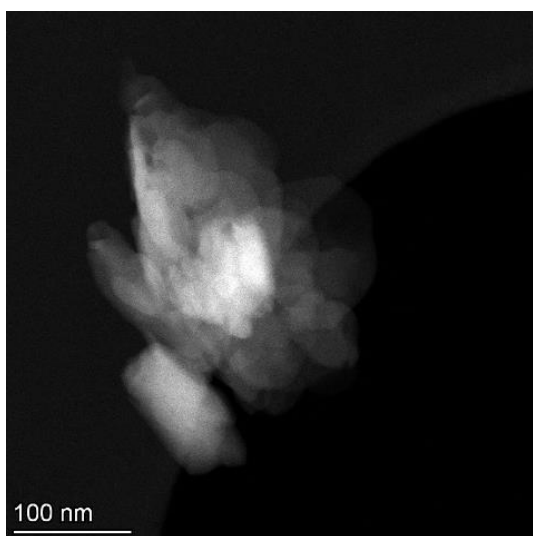


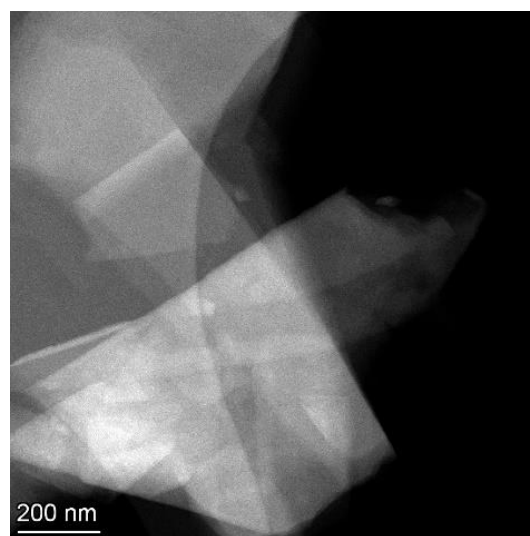
Figure III.12 : Diffractogramme de : (A) GNP et Au/GNP ; (B) MgAl-LDH, GNP/MgAl-LDH et Au/GNP/MgAl-LDH.

III.2.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)

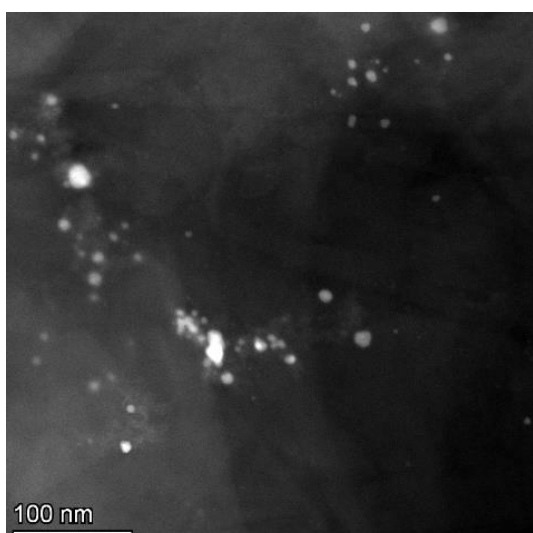
Nous avons utilisé cette technique afin d'estimer la taille moyenne de particules d'Au. Pour chaque échantillon, nous avons regardé systématiquement toutes les particules visibles sur les images enregistrées sur ordinateur prises dans différents endroits de la grille, avec différents agrandissements. Pour obtenir une distribution en taille des particules nous avons fait un comptage des particules et une mesure de diamètre sur un nombre plus ou moins élevé selon l'échantillon



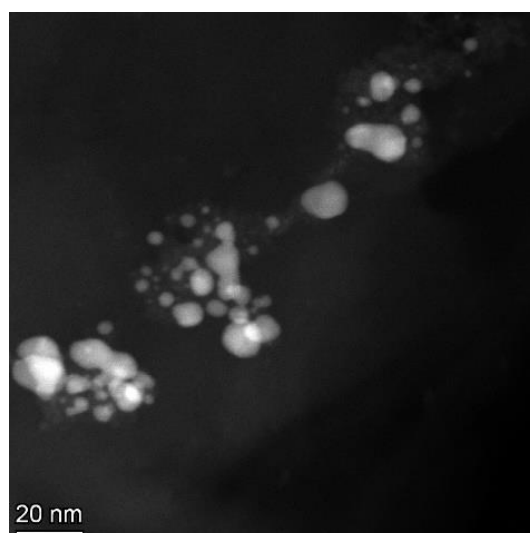
(A) MgAl-LDH

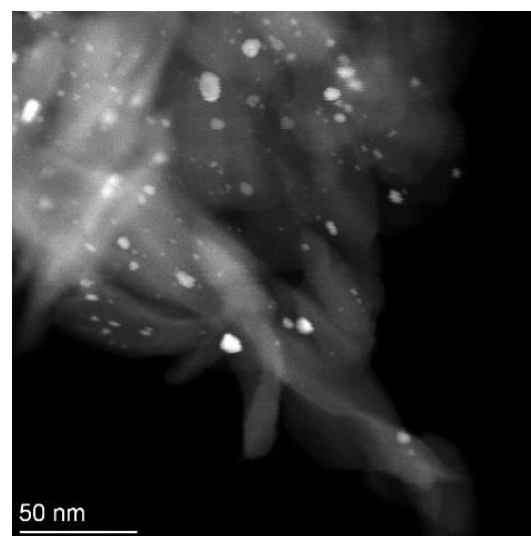
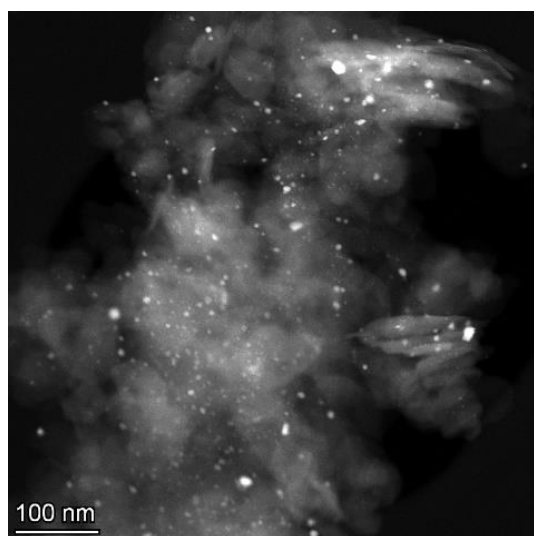


(B) GNP

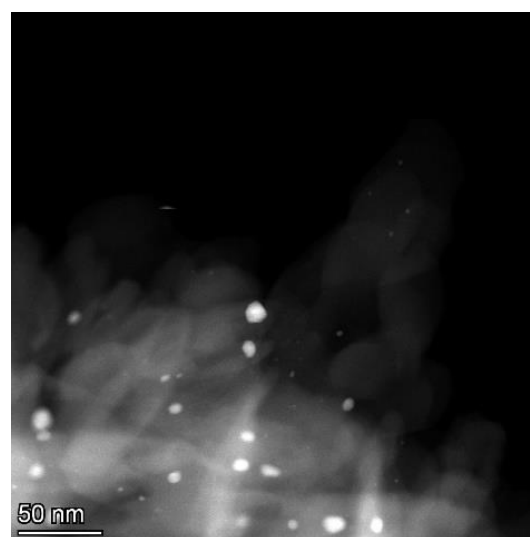
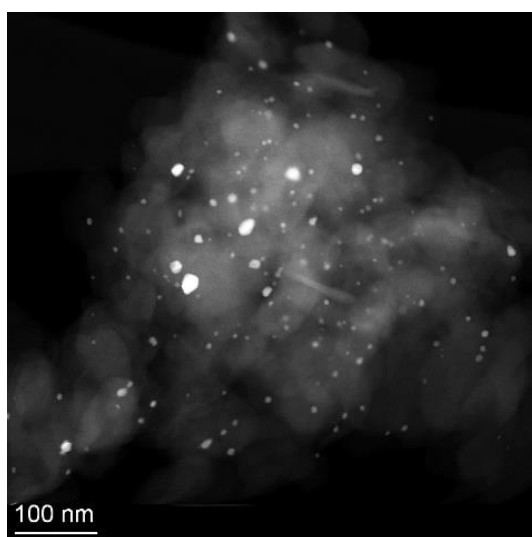


(C) Au/GNP





(D) Au/MgAl-LDH



(E) Au/GNP/MgAl-LDH

Figure III.13 : Micrographies TEM/STEM

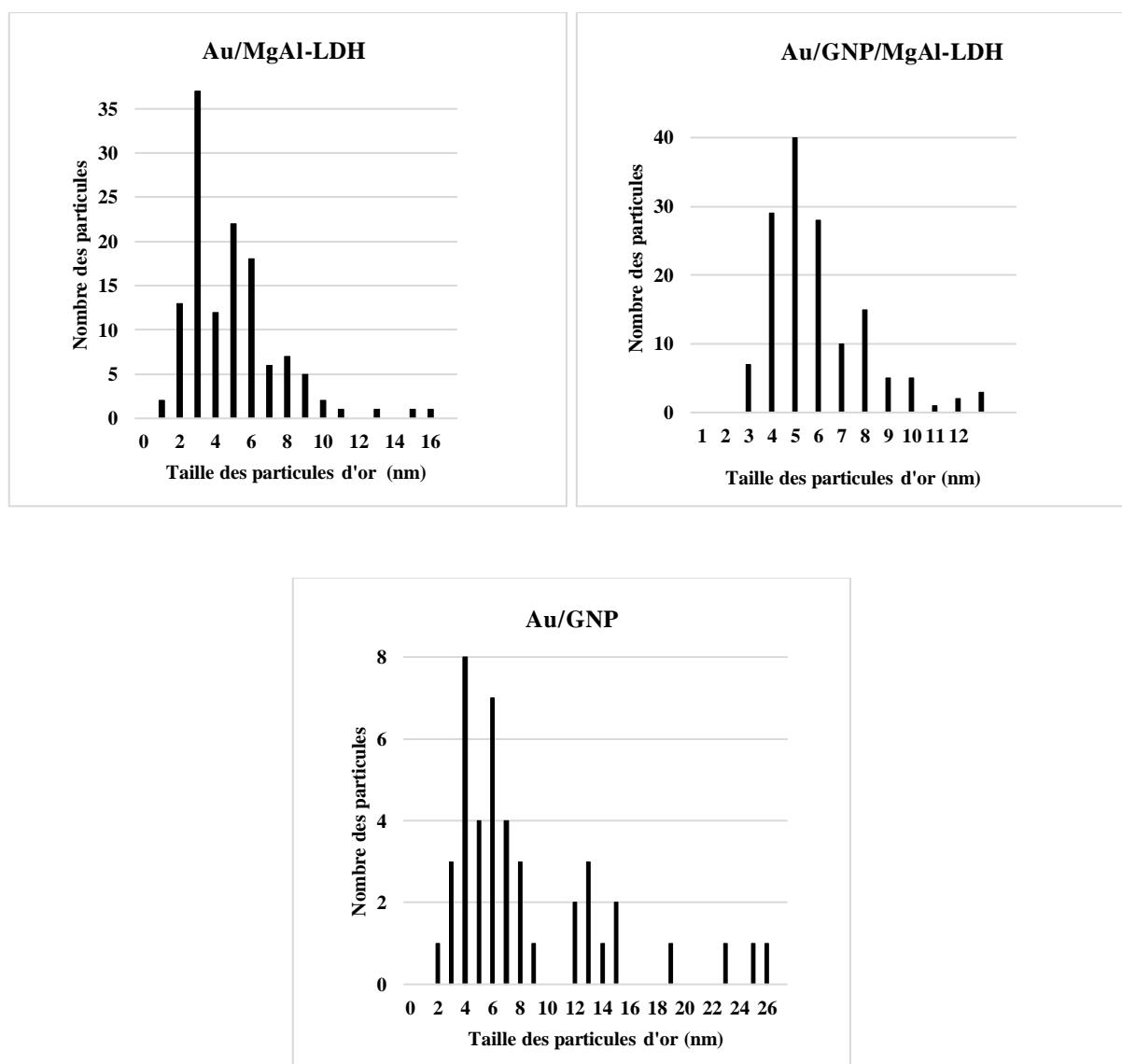


Figure III.14: Distribution en taille des particules des catalyseurs

L'étendue de la charge peut être estimée par inspection visuelle d'une série d'images de microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) sous le mode de fond noir annulaire à angle élevé (HAADF) illustré à la **figure III.13**. Les images HAADF-STEM montrent des feuilles en forme de morphologie sinueuse sur les échantillons contenant Mg Al-LDH et des plaquettes pour le graphène sur la **figure III.13 (A, B)** respectivement, tandis que sur la **figure III.13 (D)**, le GNP était principalement couvert par des structures Mg Al-LDH. Les micrographies **TEM/STEM** à fond noir ont confirmés la formation des AuNPs approximativement sphériques sur les catalyseurs, les particules étant réparties de manière plus homogène sur la surface MgAl-LDH que sur la surface GNP **figure III. 13 (C, D)**.

On peut également noter que MgAl-LDH **figure III.13 (D, E)** que dans le Au/GNP **figure III.13 (C)**. L'échantillon Au/GNP/Mg Al-LDH présente une large distribution granulométrique avec un diamètre moyen de 11 nm (**Figure III.14**), mais l'histogramme de la taille des particules de le Au/GNP (**Figure III.14**) révèle une distribution granulométrique plus large avec des tailles de particules dans la gamme 2 à ~30 nm avec un diamètre moyen de 14 nm. La distribution granulométrique la plus étroite a été obtenue pour Au/Mg Al-LDH avec une taille moyenne de particules de 4,7 nm. D'autres études ont également rapporté des distributions granulométriques des nanoparticules d'or similaires aux tailles de particules rapportées dans notre étude^{26,27}. Sur la base de nos résultats, un schéma proposé représentant la structure du catalyseur Au/GNP/Mg Al-LDH est simplifié et présenté dans le **schéma III.1**.

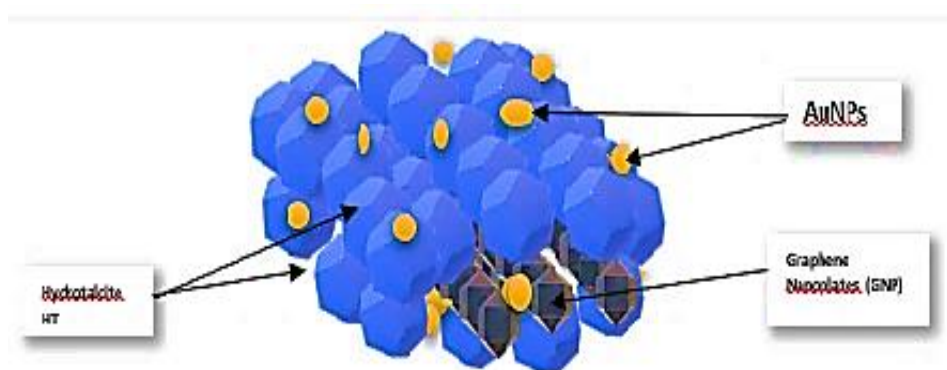


Schéma III.1 : Représentation des nanoparticules d'or supportées sur graphène nano plaquette et MgAl-LDH.

III.3. Etude comparative et discussion des résultats

La formation de nanoparticules d'or a été mise en évidence par analyse DRIFT, DRX et TEM. D'une manière générale, les résultats de caractérisation ont confirmés la formation de nanoparticules d'or de petite taille bien dispersées sur les supports et ceci quel que soit la nature de support utilisé, l'hydrotalcite MgAl-LDH ou le nano composite GNP/MgAl-LDH. Les résultats de BET, montrent que tous les solides sont mésoporeux de diamètre de pore entre 50-100nm²⁸. Les résultats DRX pour tous les supports préparés confirment notre succès dans la préparation d hydrotalcite avec une morphologie de cristallinité conforme à la littérature^{6,8,29-31}.

CHAPITRE IV
Résultats Catalytiques

Depuis plusieurs années, beaucoup d'efforts sont fournis pour trouver un système catalytique à base de nanoparticules d'or de petite taille stable au et bien dispersées sur le support, en effet ces propriétés sont les plus recherchées dans les catalyseurs à base de nanoparticules d'or pour catalyser la plupart des réactions de grands intérêt fondamentaux et industriels. Généralement pour la formation d'un catalyseur à l'or performant le choix de la méthode de préparation ; les étapes de préparation et la nature de support et/ou d'agent stabilisant joue un rôle très déterminant.

IV.1. Oxydation du HMF en FDCA sur le système Au/MgxAl-LDH

L'oxydation du HMF passe par plusieurs intermédiaires, et les différents produits de la réaction sont intégralement quantifiés par HPLC. Le Schéma suivant rappelle la réaction d'oxydation du HMF.

IV.1.1. Conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été effectués en phase liquide à une température de 90°C.

- Le nombre de mole du HFM 0.1 mmol et un rapport molaire $\text{HMF}_{\text{mol}}/\text{Au}_{\text{mol}}=40$
- Un flux d'oxygène de 15 ml/min.
- Masse de catalyseur 25 mg

La réaction a été suivie par chromatographie HPLC, toutes les valeurs données concernant la conversion, la sélectivité et le rendement sont calculés à partir des formules données dans le chapitre II.

IV.1.2. Oxydation en milieu neutre

L'évolution de la conversion du HMF, de la sélectivité et des différents produits sur les catalyseurs en milieu neutre est représentée dans les figures IV.1-IV.5

Nous observons que la conversion de HMF atteint 66% comme maximum sur Au/Mg₂Al-LDH, et 87% sur le catalyseur Au/Mg₃Al-LDH et proche 100% sur le catalyseur Au/Mg₄Al-LDH.

Les figures (IV.1-IV.5) montrent que le HMF est principalement converti en hydroxyméthyl-2-furancarboxylic acide (HMFCa) par oxydation du groupement carbonyle. L'oxydation au 5-formyl-2-furan carboxylic acide (FFCA), et avec 1 et 6 % sur les catalyseurs Au/Mg2Al-LDH, Au/Mg3Al-LDH respectivement pour produit désiré FDCA .

Pour le catalyseur Au/Mg4Al-LDH, le HMF est converti dans un premier temps en en hydroxyméthyl-2-furancarboxylic acide (HMFCa). Ensuite le HMFCa formé est convertie en FFCA et FDCA, notre produit désiré avec une sélectivité de 67% obtenue après 6h.

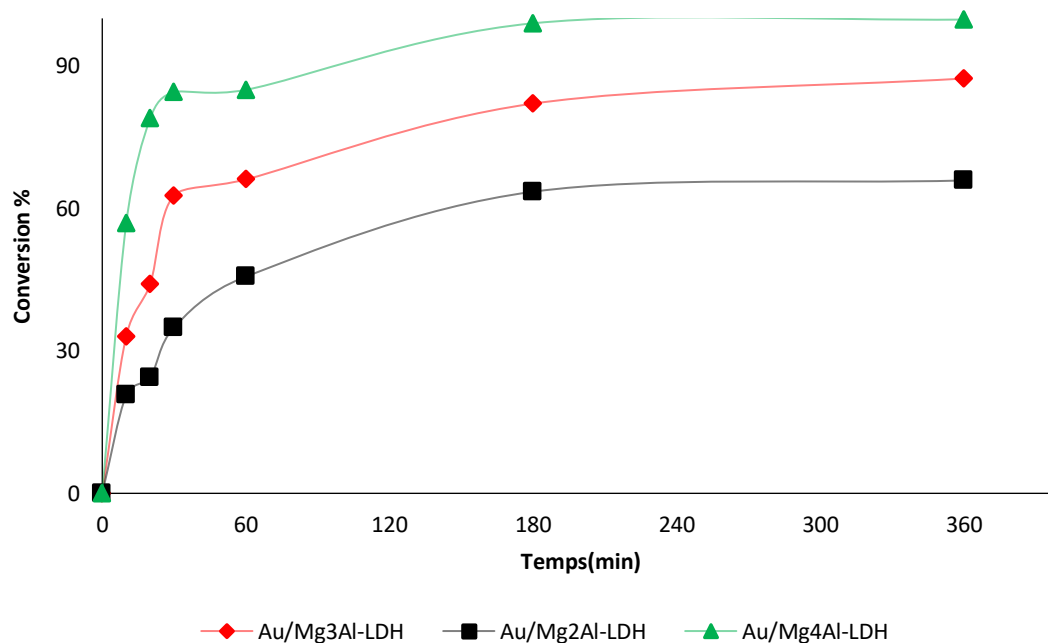


Figure IV.1 : Conversion du HMF sur Au/MgxAl-LDH, milieu neutre .

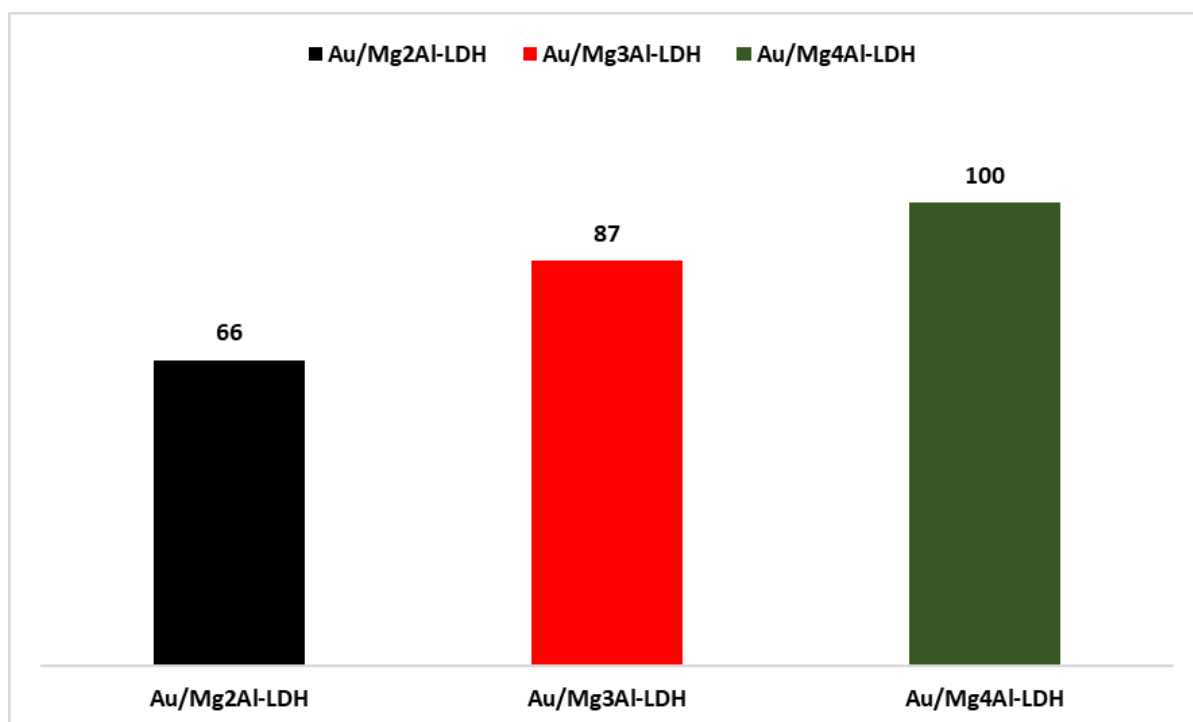


Figure IV.2 : Histogramme de conversion du HMF sur Au/Mg_xAl-LDH, après 6 heures en milieu neutre.

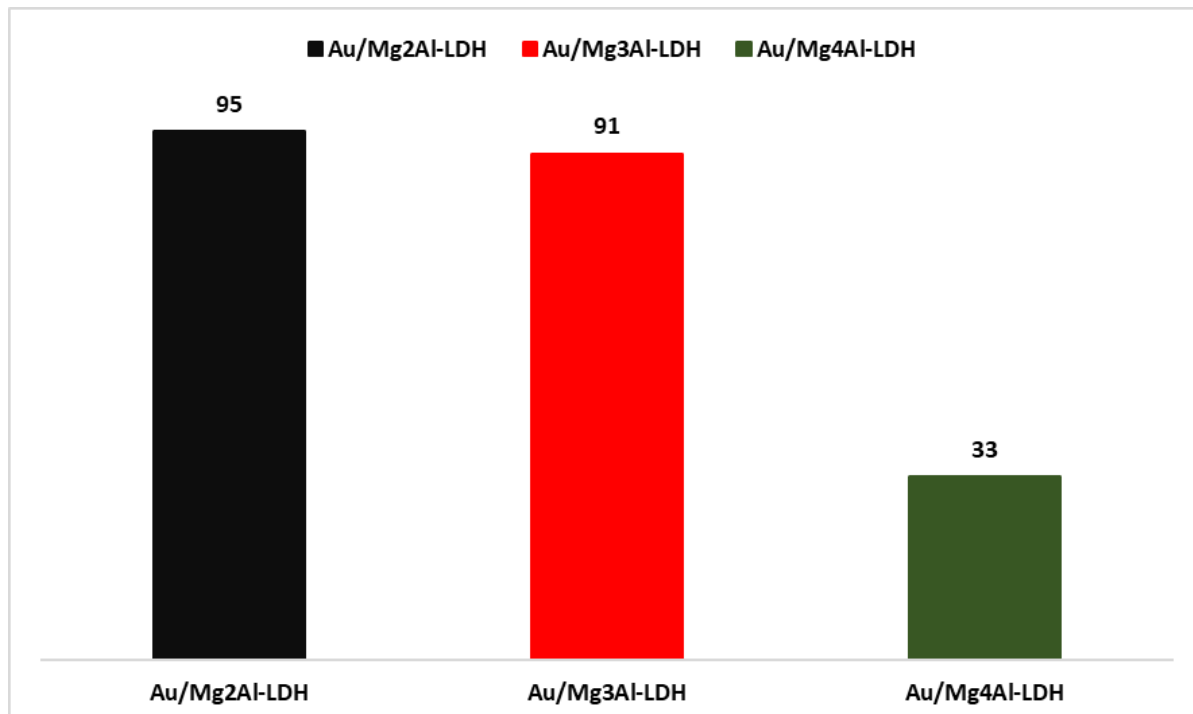


Figure IV.3 : Histogramme de sélectivité en HMFCAs après 6 heures de réaction sur Au/Mg_xAl-LDH, milieu neutre.

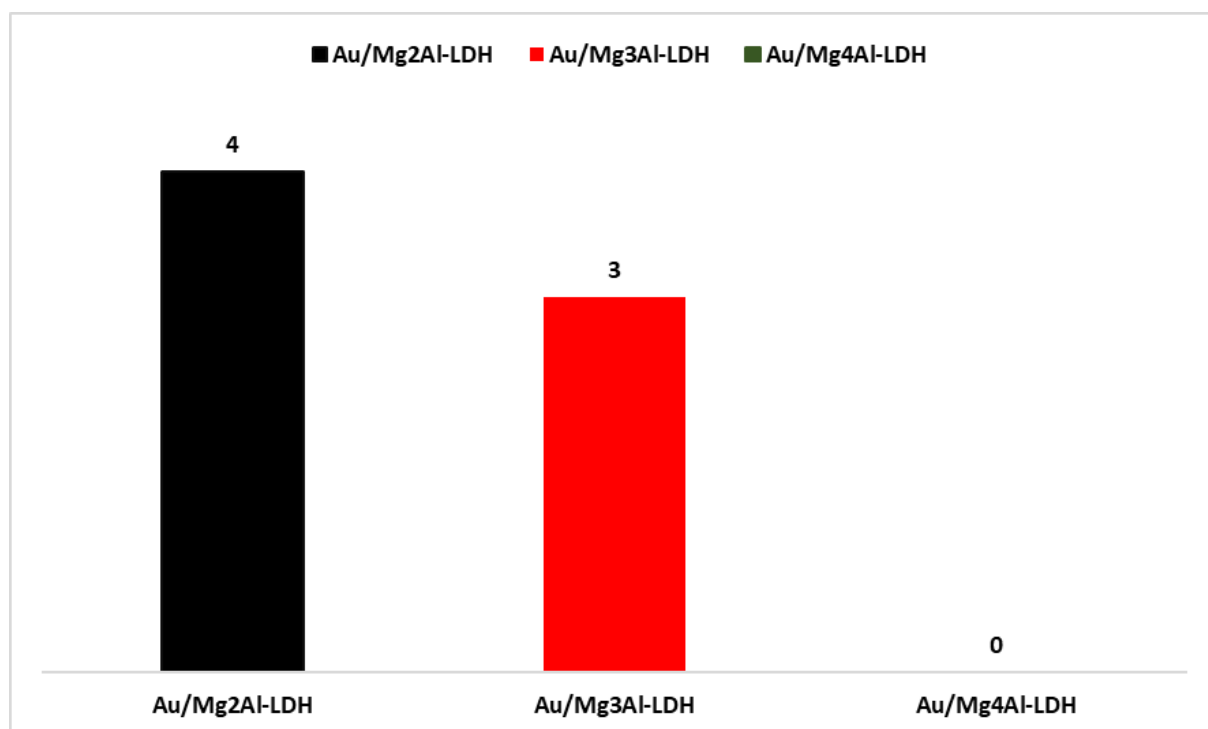


Figure IV.4 : Histogramme de sélectivité en FFCA après 6 heures de réaction sur Au/MgxAl-LDH, en milieu neutre.

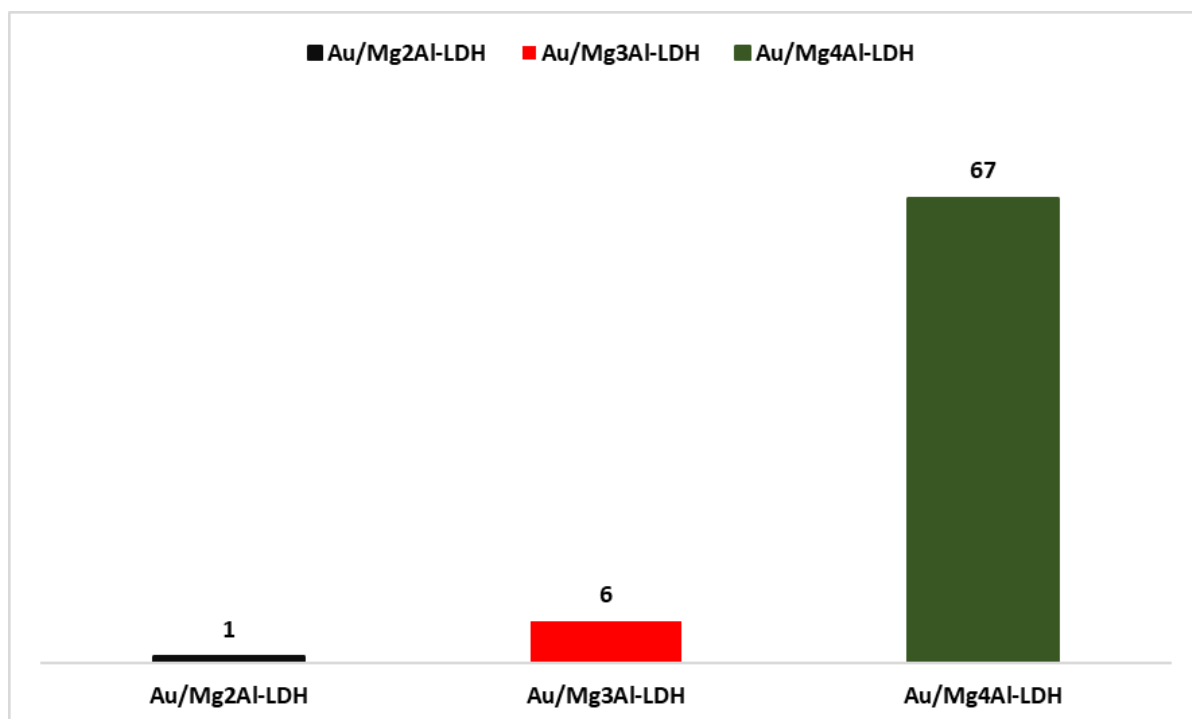


Figure IV.5 : Histogramme de sélectivité en FDCA après 6 heures de réaction sur Au/Mg4Al-LDH, en milieu neutre .

Les valeurs de conversion du HMF sans base et de la sélectivité en différents produits obtenues sur les différents catalyseurs sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Résumé des résultats de conversion, et de sélectivité pour les systèmes Au/MgxAl-LDH.

CATALYSEUR	Conversion % 5-HMF	Sélectivité % HMFCa	Sélectivité % FFCA	Sélectivité % FDCA
2%Au/Mg2Al-LDH	66	95	4	1
2%Au/Mg3Al-LDH	87	91	3	6
2%Au/Mg4Al-LDH	100	33	0	67

L'oxydation sélective du 5-(hydroxyméthyl)furfural sur Au/MgxAl -LDH a montré des résultats importants, malgré l'absence de la base traditionnelle (NaOH) qui est un réactif important pour l'oxydation du HMF, l'oxydation sélective du HMF s'est montrée affectée par les propriétés acido-basique du MgxAl-LDH.

Dans la littérature, il a été rapporté que de la conversion du HMF et de la sélectivité du FDCA dépend de l'augmentation de la charge en nanoparticules¹⁻⁴. Notre travail est cohérent avec les travaux de Wang et al⁵ où 2% de Pd a été utilisé à la place de l'or, l'effet du rapport molaire a été étudié et les meilleurs résultats ont montré que le plus élevé est le rapport molaire, le plus élevé est la conversion (99%) et rendement (99 %) du HMF vers le FDCA, et ils ont rapporté que l'augmentation du site basique OH⁻ et Mg-O dans le cadre de l'augmentation du rapport molaire Mg/Al est responsable de la conversion et du rendement élevés qui sont en accord avec nos résultats.

IV.1.3. Mécanisme réactionnel

L'oxydation du groupement aldéhyde du HMF pour former le monocarboxylique acide correspondant (HMFCa) s'effectue facilement en raison de la basicité de l'hydrotalcite. Pour la synthèse de l'acide dicarboxylique (FDCA), l'étape déterminant la vitesse est l'oxydation du groupement hydroxyle; qui est la transformation de HMFCa au FFCA^{1,2}. HMFCa est ensuite converti en FFCA par la formation des espèces alcoolates métalliques par déplacement métal-hydrure à l'aide de la basicité de l'hydrotalcite. FFCA est à nouveau rapidement converti par intermédiaire héli-acétal en FDCA^{3,4}.

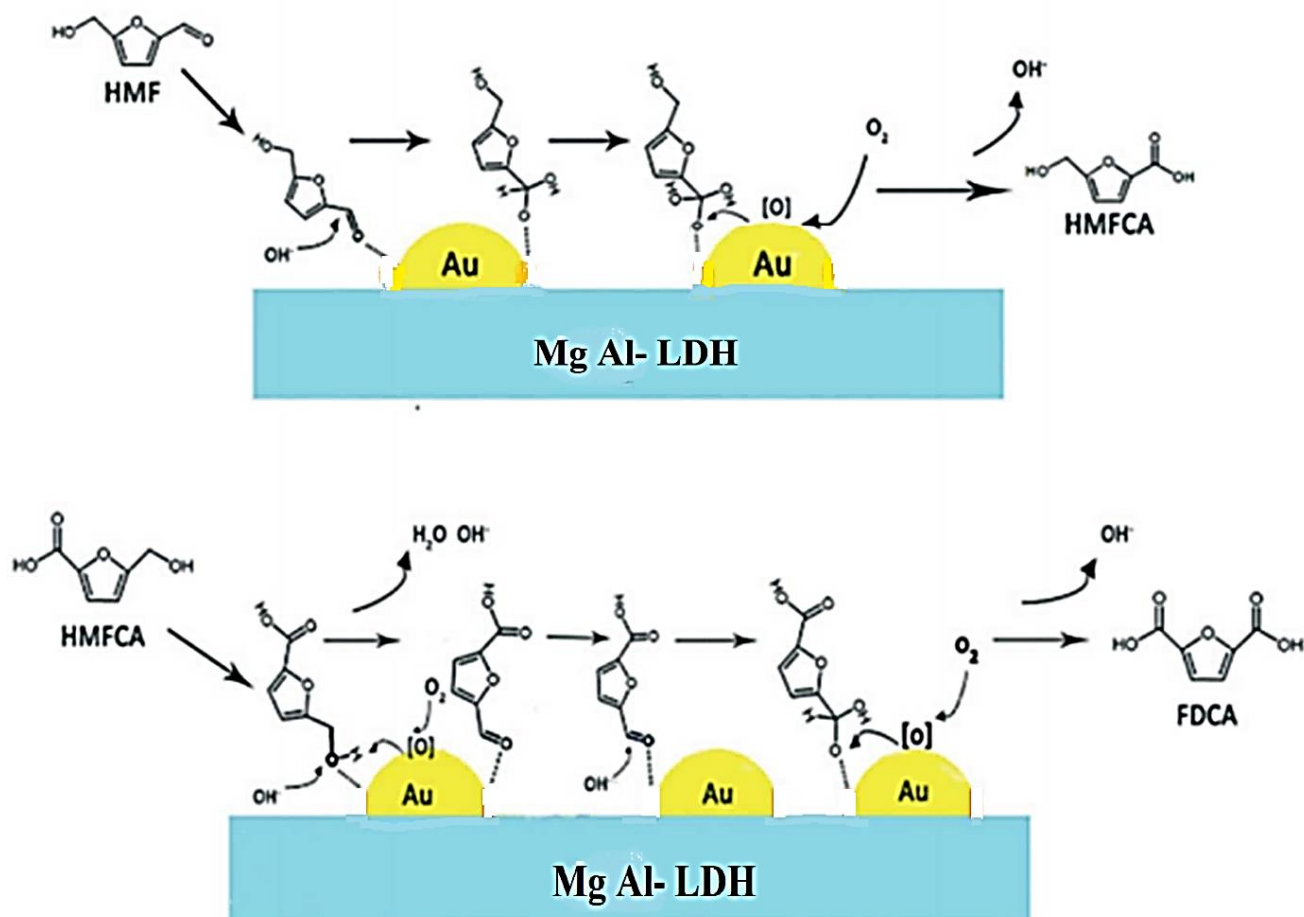


Schéma IV.1 : Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation catalytique du HMF vers HMFCa et du HMFCa vers FDCA⁶⁻⁸

IV.1.4. Effet de la base NaOH

Nous avons également étudié la réaction d'oxydation du HMF en milieu basique en présence de NaOH sur le catalyseur Au/Mg₃Al-LDH

L'utilisation des bases fortes dans l'oxydation du HMF à température élevée peut favoriser les réactions de dégradation du HMF par rapport à celles d'oxydation sans NaOH. Néanmoins, nous avons essayé d'évaluer l'activité catalytique des catalyseurs métalliques préparés en milieu alcalin et à la même température utilisée pour l'oxydation du HMF dans le milieu neutre.

L'évaluation de la conversion du HMF et des produits de réaction en fonction du temps est représentée dans les **figures (IV.6-IV.9)**.

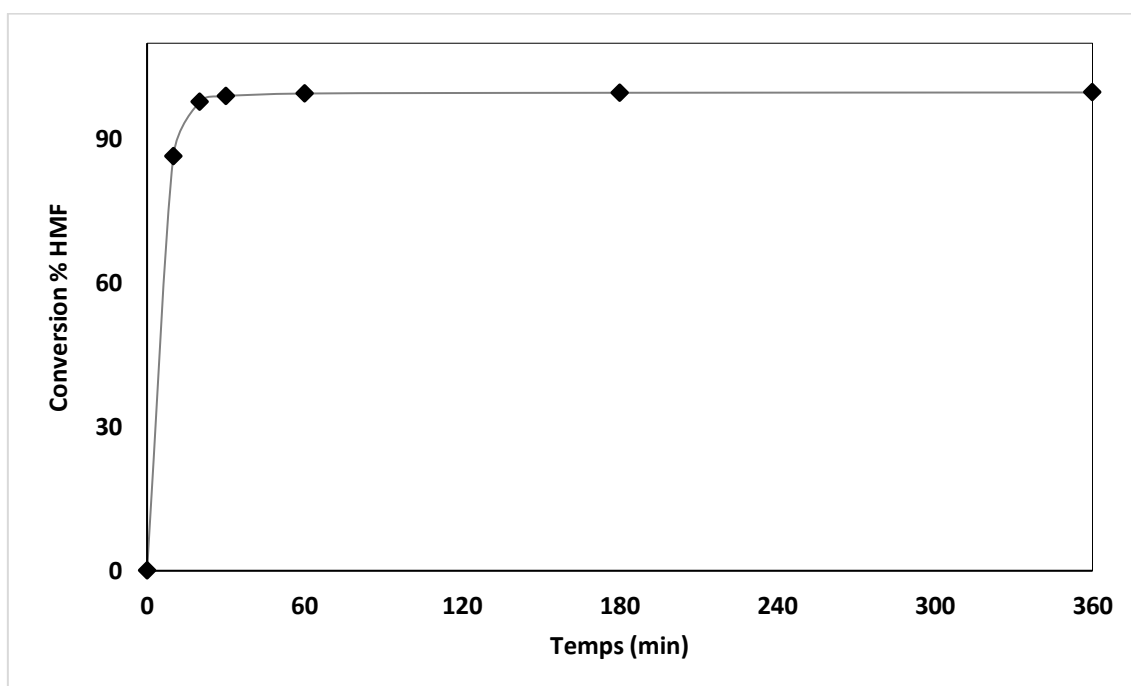


Figure IV.6 : Conversion du HMF sur Au/Mg₃Al-LDH réaction, en présence de NaOH.

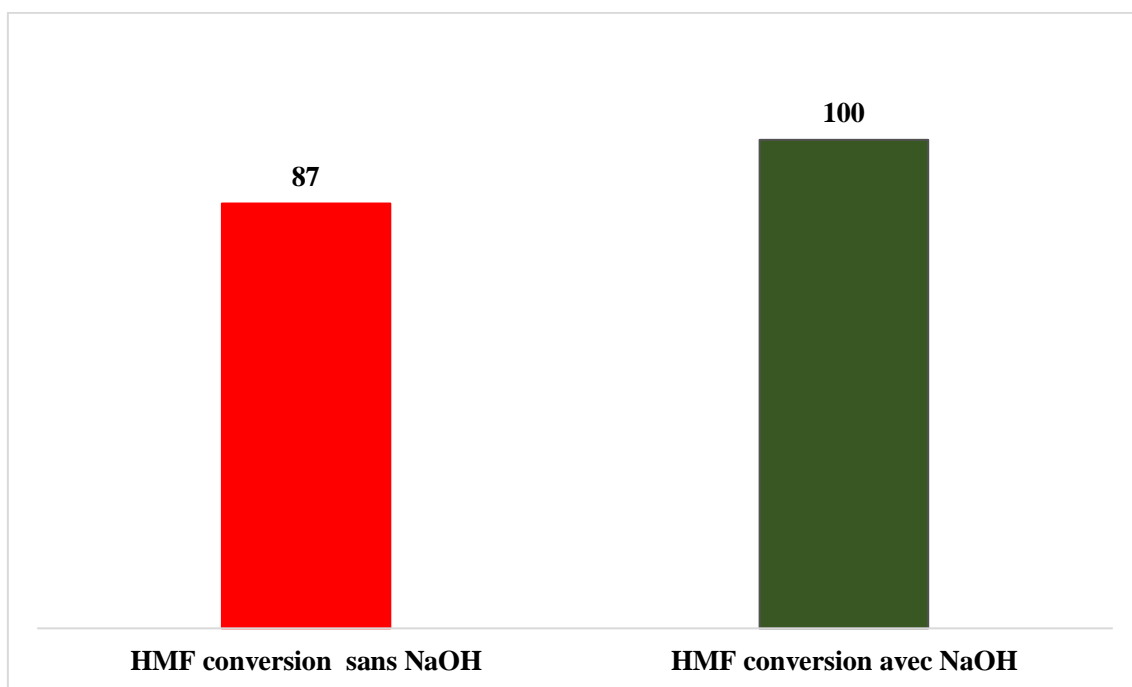


Figure IV.7 : Histogramme de conversion du HMF sur Au/Mg₃Al-LDH après 6 heures de réaction, sans et avec du NaOH.

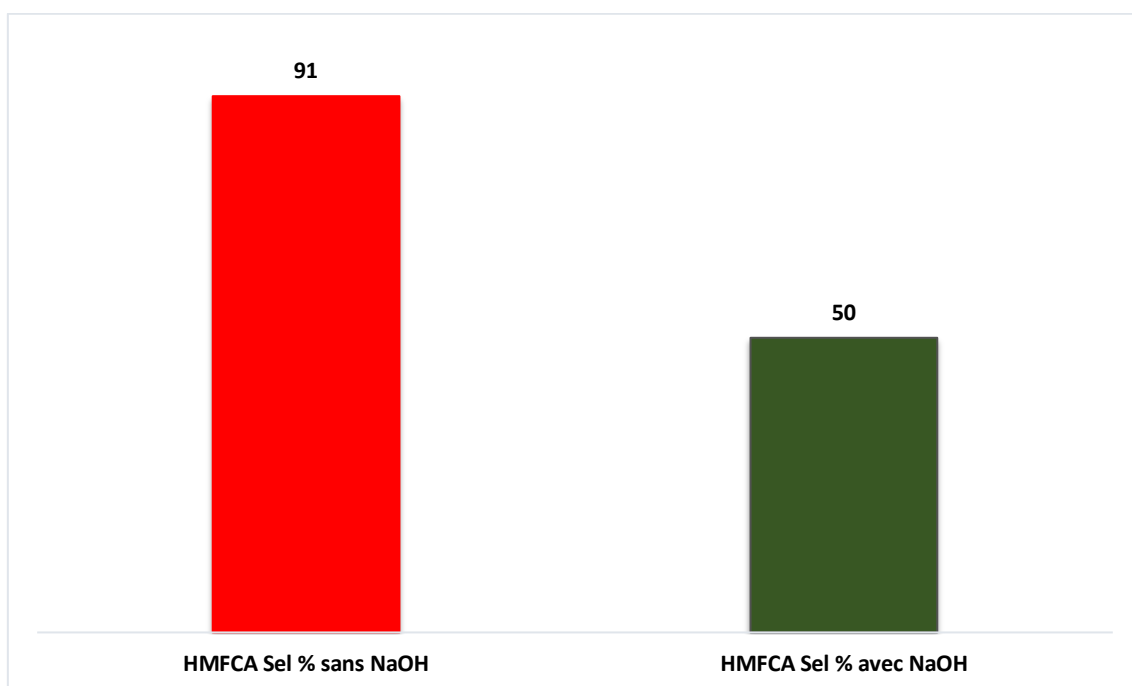


Figure IV.8 : Histogramme de sélectivité en HMFC après 6 heures de réaction sur Au/Mg₃Al-LDH, sans et avec du NaOH.

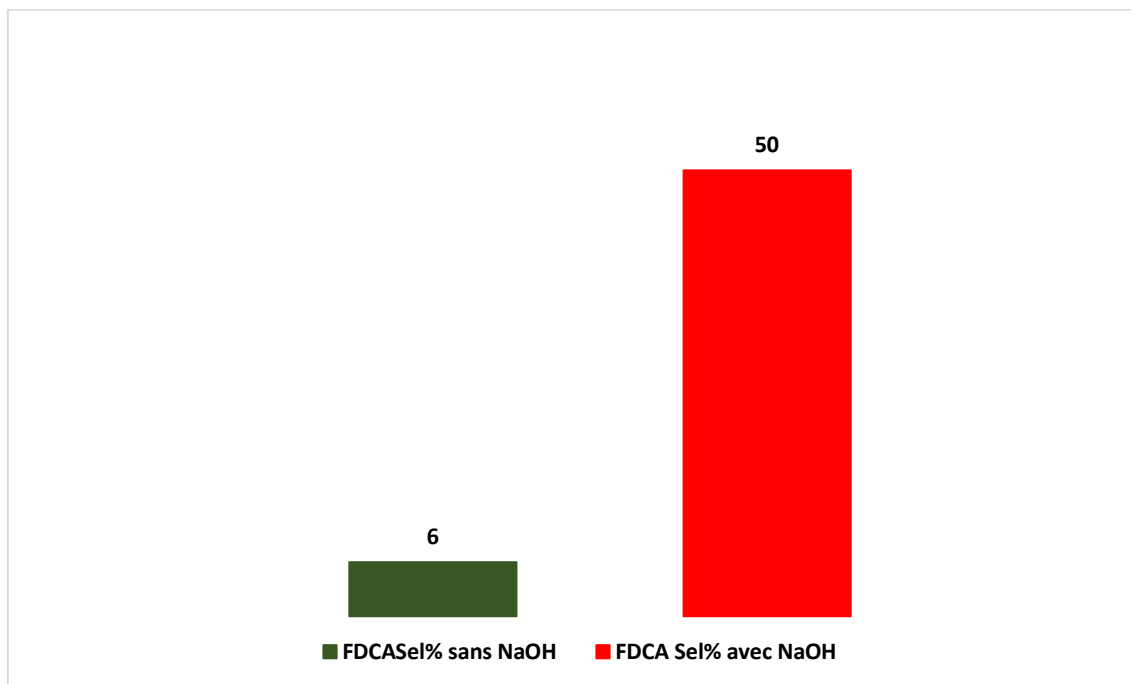


Figure IV.9: Histogramme de sélectivité en FDCA après 6 heures de réaction sur Au/Mg₃Al-LDH, sans et avec du NaOH.

A partir des figures (IV.6-IV.9), on peut constater que l'ajout de NaOH a un effet bénéfique sur la sélectivité vers le produit FDCA, sans négliger l'effet de l'or dans la réaction d'oxydation du HMF

IV.2. Réduction du 4-nitrophenol 4-NP en 4-aminophénol 4-AP

Dans un premier temps, nous allons étudier une réaction modèle, la réduction du 4-nitrophenol (4-NP) par le borohydrure de sodium. En effet, cette réaction est facile à mettre en œuvre et peut être catalysée par des nanoparticules d'or.

Nous discuterons l'effet des conditions de travail sur la réactivité catalytique, telles que la température de réaction, le nombre de cycle catalytique (réduction + réaction) ainsi que l'effet du support.

IV.2.1. Conditions opératoires

Les tests de réduction ont été effectués en phase liquide à la température ambiante, le mélange réactionnel a été maintenu sous une agitation rigoureuse.

La réduction a été effectuée en présence d'une solution de NaBH₄ fraîchement préparée en utilisant un rapport molaire Au :4-NP: NaBH₄ du mélange réactionnel de 0.5:100:10000.

La réaction a été suivie par UV-Visible, l'évolution du pic caractéristique du 4-NP apparaît généralement à 400 nm diminue progressivement parallèlement à l'apparition d'un nouveau pic à 300 nm, correspondant à la formation du 4-AP.

Le 4-NP existe en solution en équilibre sous sa forme phénol(incolore) et phénate (jaune vif). C'est en fait ce dernier qui est responsable de l'absorbance à 400 nm. Le pKa de ce couple est à 7.08 à 22°C.

En fait, l'ajout de la solution de NaBH₄ en excès fait drastiquement augmenter le pH de la solution jusqu'à 11.5, ce qui est suffisant pour considérer que 100% du 4-NP est sous sa forme phénate, et on peut donc corréliser l'absorbance à 400 nm avec la concentration en 4-NP. Aussi, on pouvait suivre visuellement l'évolution de la réaction car justement la couleur du mélange réactionnel change au cours de la réaction du jaune vif et la solution devient transparente à la fin de la réaction.

Toutes les valeurs données dans le tableau (IV.2) concernant la constante de vitesse, et énergie d'activation sont calculées à partir des formules données dans le **chapitre II**.

IV.2.2. Catalyseur Au/GNP/MgAl-LDH

Pour ce système catalytique nous avons testé trois catalyseurs, Au/GNP/MgAl-LDH, Au/MgAl-LDH et Au/GNP, afin de comprendre l'effet intrinsèque du GNP présence sur la performance catalytique de l'Au. Sur le catalyseur Au/GNP/MgAl-LDH, l'étude est plus développée.

A. Tests à blanc

Nous avons en premier temps vérifié que, dans nos conditions expérimentales, le support seul n'a pas d'activité catalytique.

Dans la **figure IV.10** nous reportons l'évolution du spectre UV-visible de la réduction du 4-NP sur GNP/MgAl-LDH seul au cours du temps. Aucune réaction n'a eu lieu en absence de nanoparticules d'or même après 40 min de mise en contact avec le 4-NP, ce qui indique que ni GNP/LDH ni NaBH_4 ne peut pas réduire les ions 4-nitrophénolate en absence de AuNPS.

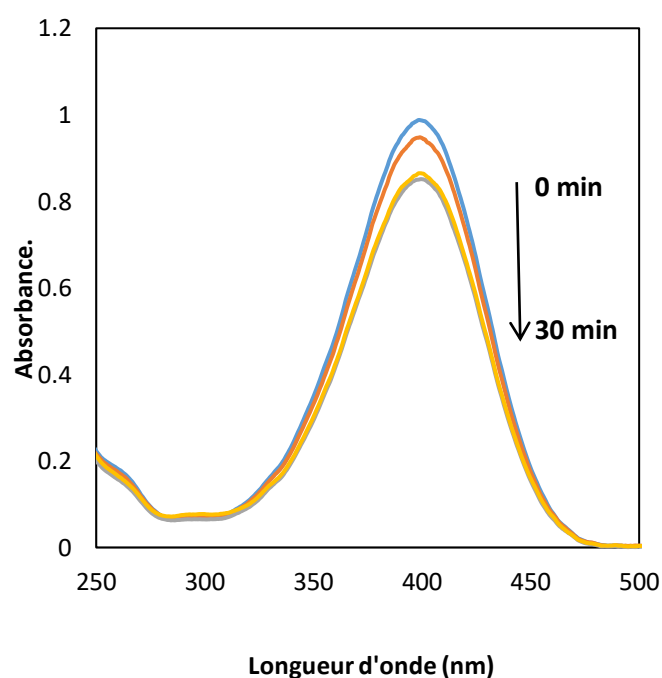


Figure IV.10 : Évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium sur GNP/MgAl-LDH.

B. Evolution de l'absorbance en fonction du temps

Dans les figures (IV.11 et IV.12) nous présentons l'évolution du spectre UV-Vis de la réduction du 4-NP par le borohydrure de sodium au cours du temps sur les catalyseurs Au/MgAl-LDH, Au/GNP/MgAl-LDH et Au/GNP respectivement.

Nous avons prélevé à l'aide d'une seringue une quantité du mélange réactionnel pendant la réaction, et les spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés à intervalle régulier de temps environ chaque minute.

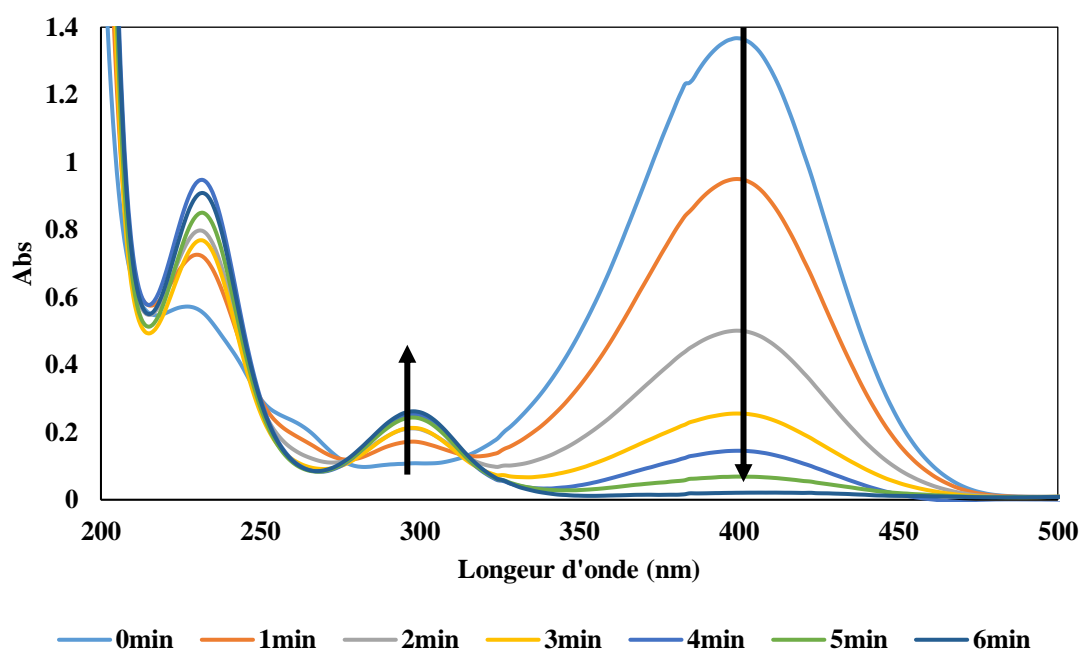


Figure IV.11 : Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé par Au/GNP/MgAl-LDH

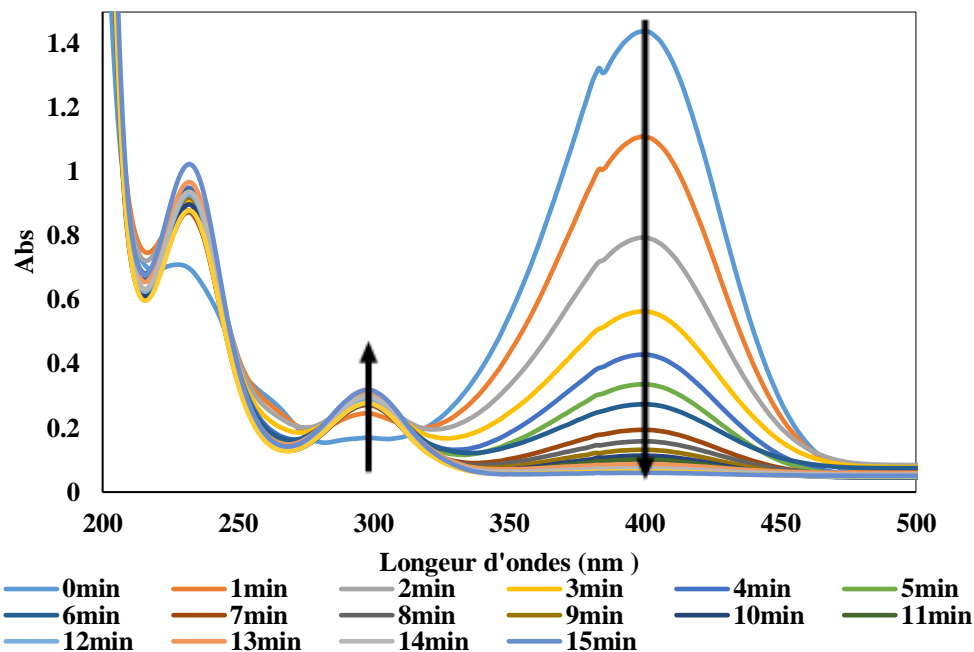


Figure IV.12 : Évolution des spectres UV-Vis de la réduction du 4-nitrophénol par le borohydrure de sodium catalysé par Au/GNP

La réaction débute immédiatement après l'ajout du réducteur ce qui se traduit rapidement par un changement de couleur du jaune intense nous observons sur les spectres une diminution importante de l'absorbance du pic correspondant au 4-NP au début de réaction quel que soit le catalyseur. Après, la réaction se poursuit moins vite jusqu'à la disparition complète du 4-NP ce qui se traduit visiblement par une solution transparente. La réaction est achevée après 15min pour Au/GNP et après seulement 6 min pour le catalyseur Au/GNP/MgAl-LDH.

IV.2.3. Calcul de la constante de vitesse de réaction

Comme nous l'avons expliqué dans **chapitre II**, la réaction a été menée en présence d'un large excès de NaBH_4 de manière à ce que sa concentration puisse être considérée comme constante durant la réaction. Ceci nous a permis de considérer que l'ordre partiel de la réaction par rapport au NaBH_4 est égal à 1.

Les constantes de vitesse de réaction, k_{NP} et k_{AP} ont été déterminées pour les trois catalyseurs AuNP/MgAl-LDH, AuNP/GNP et AuNP/GNP/MgAl-LDH.

Pour l'estimation de la constante de la vitesse de réaction nous avons tracé la variation du $\ln(A_t/A_0)$ en fonction du temps pour chaque catalyseur, **figure IV.13**. Une bonne linéarité est observée pour toutes les courbes. Les valeurs de la constante de vitesse k , calculé à partir de la pente des droites, sont reportées dans le **tableau (IV.2)**.

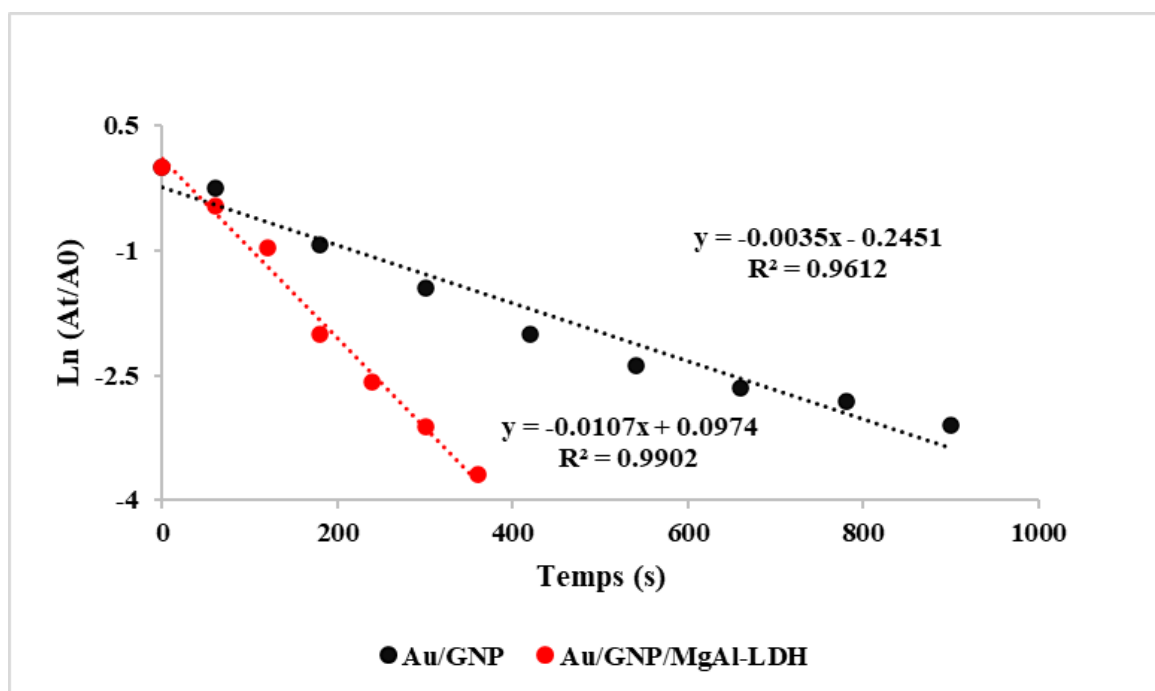


Figure IV.13 : Tracé de $\ln(A/A_0)$ en fonction du temps

Une valeur de la constante de vitesse k de $1.1 \cdot 10^{-2}$, et de $0.35 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ est obtenue pour les catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH et Au/GNP, respectivement.

Ces résultats révèlent la grande performance des deux catalyseurs dans la réaction du 4-NP réduction avec meilleure performance obtenue sur Au/GNP/MgAl-LDH.

Tableau IV.2: Résultats de temps correspond à 100% de conversion du 4-NP, noté t_f et de la constante de vitesse des catalyseurs Au/GNP et Au/GNP/MgAl-LDH.

Catalyseurs	t_f (min)	Constante de vitesse (s^{-1})
Au/GNP	15	$0.35 * 10^{-2}$
Au/GNP/MgAl-LDH	6	$1.1 * 10^{-2}$

La **figure IV.14** montre que AuNP sur GNP/MgAl-LDH a donné la constante de vitesse la plus élevée, suivie de MgAl-LDH et de GNP. Les résultats indiquent que le support MgAl-LDH a augmenté la vitesse de réaction d'environ 2.5 fois par rapport au support GNP seul, et que le GNP a augmenté la vitesse de réaction d'environ 1.5 fois par rapport au support MgAl-LDH seul. Les constantes de vitesse de réaction améliorées par AuNP/GNP/MgAl-LDH pourraient s'expliquer par une attraction plus élevée des anions réactifs 4-NP⁻ et BH₄⁻ sur la surface MgAl-LDH chargée positivement ⁷, abaissant ainsi la barrière cinétique et améliorant l'activité catalytique du catalyseur vis-à-vis de la réaction de réduction.

En revanche, les nano-plaquettes de graphène sont caractérisées par une charge de surface négative ⁸, elles limitent ainsi l'attraction des réactifs vers le catalyseur. De plus, comme observé dans l'analyse TEM, le catalyseur AuNP/GNP avait une taille moyenne de particules AuNPs plus élevée et une faible dispersion de particules d'au par rapport au catalyseur AuNP/GNP/MgAl-LDH, ce qui soutient davantage l'activité catalytique plus élevée d'AuNP/GNP/MgAl-LDH puisque les particules plus petites sont plus actives par rapport aux particules plus grosses et une concentration plus élevée signifie des sites catalytiques actifs plus élevés. Cela se fait au détriment d'une surface BET légèrement plus élevée pour AuNP / MgAl-LDH (voir Chapitre III).

En comparant l'activité catalytique de AuNP/GNP/MgAl-LDH préparée dans cette étude, notre catalyseur a présenté une activité catalytique supérieure à celle rapportée dans d'autres études qui ont utilisé des catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportées sur du graphène.

Par exemple, une constante de vitesse de $1.96 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (0.118 min^{-1}) a été obtenue en utilisant des microsphères Au-NPs/rGo et un rapport molaire de NaBH_4 à 4-NP de 20^9 , et $2.06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (0.124 min^{-1}) ont été obtenus sur des nanocomposites hybrides Au-GO en utilisant un rapport molaire de NaBH_4 à 4-NP de 50^{10} donnant des activités catalytiques inférieures à notre catalyseur par les facteurs 5.5 et 5.3, respectivement.

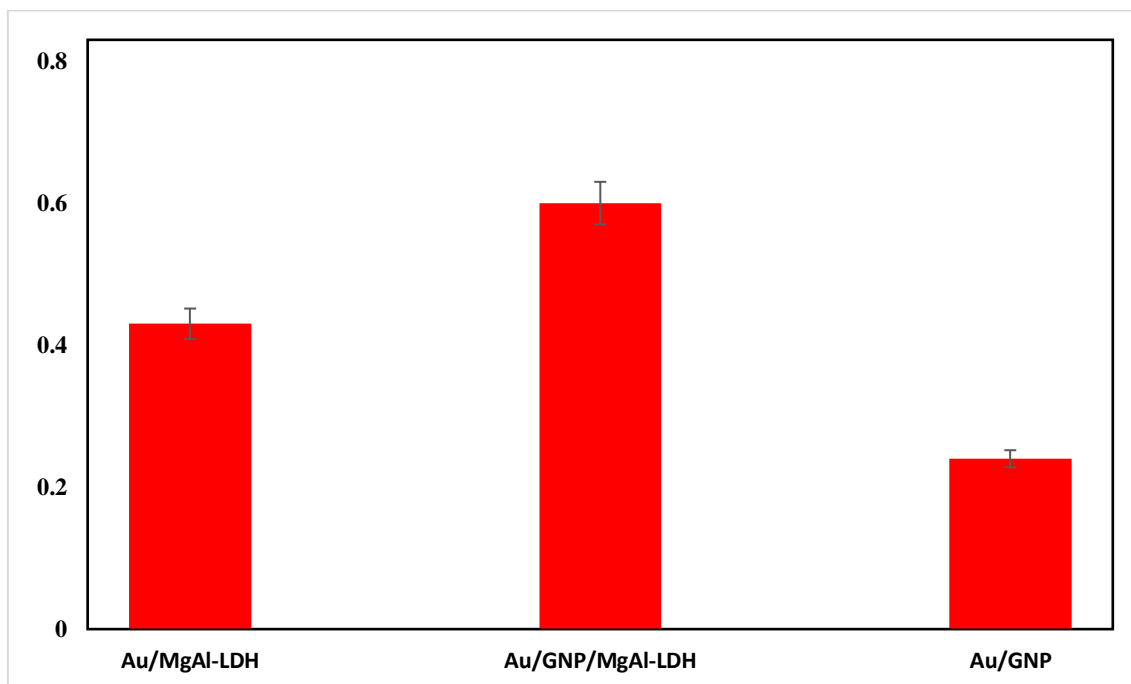


Figure IV.14 : La constante de vitesse pour les différents catalyseurs Au/MgAl-LDH, Au/GNP/MgAl-LDH et Au/GNP.

IV.2.4. Mécanisme catalytique

Comme indiqué dans la section précédente, AuNP/GNP/MgAl-LDH joue un rôle clé dans l'amélioration de la réduction de la réaction du nitrophénol. Cette amélioration pourrait être attribuée à l'adsorption accrue des réactifs 4-NP sur la surface MgAl-LDH chargée positivement¹¹ et à l'amélioration du transfert d'électrons par GNP (Schéma IV.2). Le 4-NP a une valeur de pKa de 7.15, ce qui implique qu'à un pH neutre, environ 41 % de sa concentration d'origine se trouve dissociée en un anion 4-nitrophénolate et que le pH augmente au-dessus du pH neutre, la concentration en anion augmente (Schéma IV.2).

Cette attraction accrue de l'anion 4-NP à la surface du catalyseur s'accompagne de l'adsorption des ions borohydrure sur la surface des nanoparticules d'or transférant ses électrons à AuNP, qui sont ensuite transportés à travers les couches de graphène hautement électrophiles pour se retrouver à l'interface du catalyseur (Schéma IV.2). Le surplus d'électrons ajoutés à la surface du catalyseur permet la captation d'électrons par le 4-NP adsorbé à la surface du catalyseur. Cela conduit à la réduction de 4-NP en 4-AP suivie du détachement du produit 4-AP laissant le site catalytique libre pour qu'un nouveau cycle catalytique recommence.

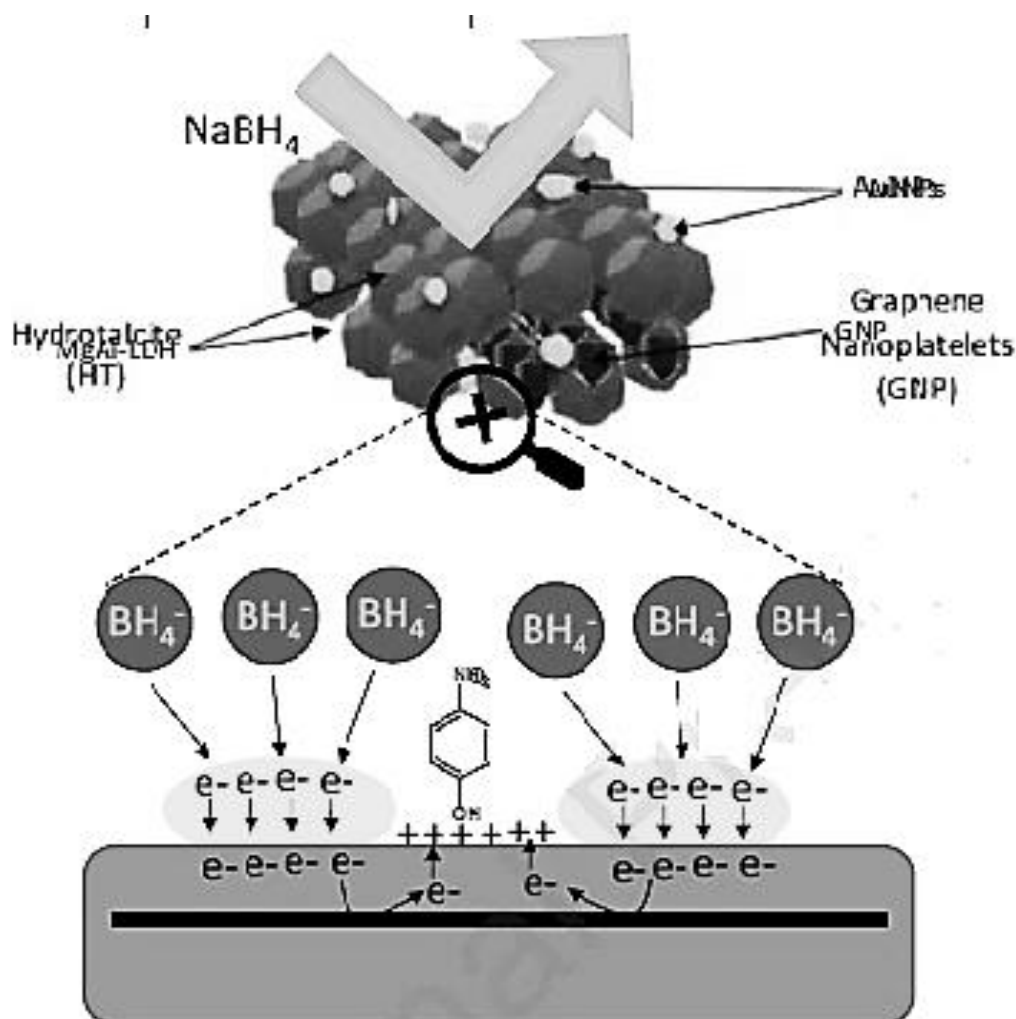


Schéma IV.2 : Présentation de structure en 3D du catalyseur AuNP/GNP/MgAl-LDH et le mécanisme réactionnel de la réduction de nitrophénol en présence de NaBH₄

IV.2.5. Réutilisation de catalyseur

Nous avons également testé la stabilité des catalyseurs AuNP/GNP/MgAl-LDH après réutilisation sur cinq cycles de réaction successifs. Dans une expérience typique, la masse collectée du catalyseur par filtration et lavage à l'eau d'ionisé puis redispersée dans un mélange de 4-NP et de NaBH₄ et réutilisée pour évaluer son activité catalytique. Les résultats de la conversion de la réaction 4-NP sur 6 min de temps de réaction dans chaque cycle a été utilisé pour calculer la constante de vitesse, k_{appi} , obtenue dans chaque cycle, i . Les valeurs de k_{appi} ont été mises à l'échelle de la masse du catalyseur utilisé dans le cycle i et Le rapport du k_{appi} mis à l'échelle à chaque cycle, est rapporté à la **figure IV.15**, pour les trois premiers cycles, est resté inchangé, mais après le troisième cycle, une légère diminution de l'activité a été observée. Cela indique que le catalyseur a conservé une activité catalytique élevée indiquant son excellente réutilisabilité.

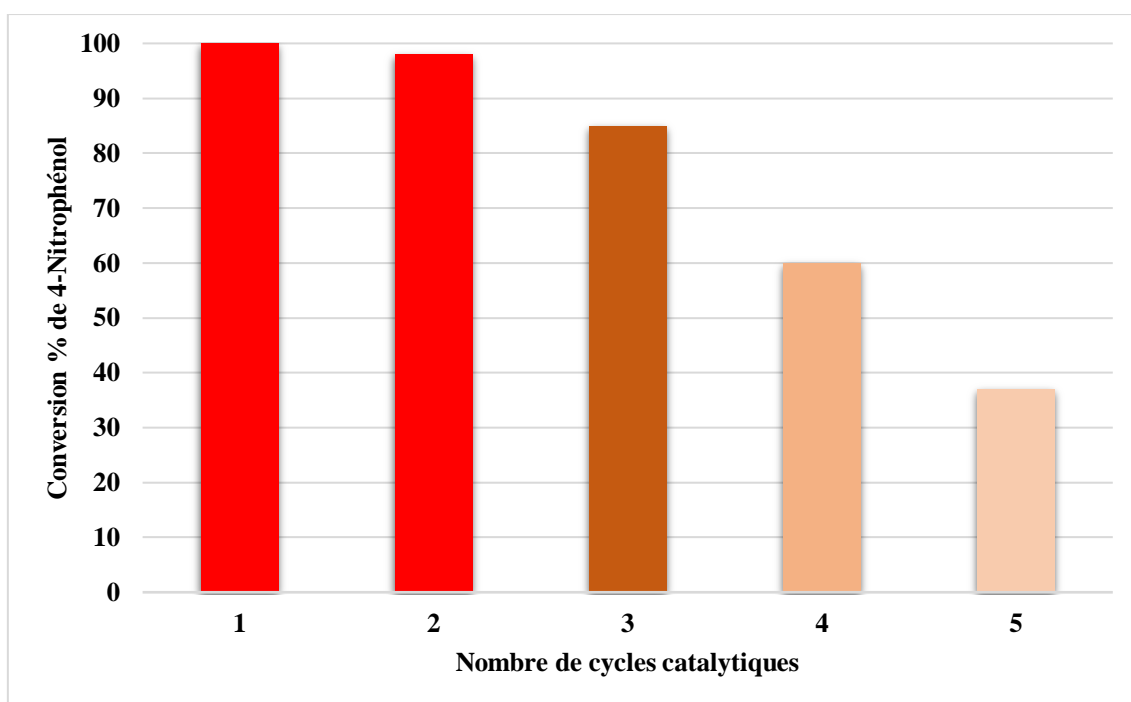


Figure IV.15 : Conversion de 4-NP à différents cycles

IV.2.6. Effet de la variation de la température de réaction et calcul de l'énergie d'activation

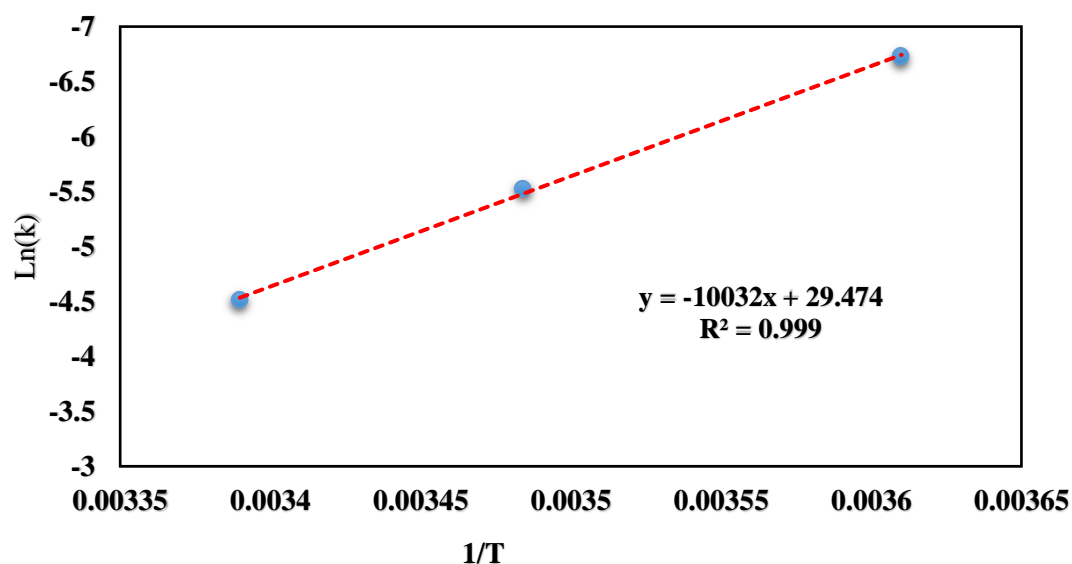


Figure IV.16: Tracé d'Arrhenius pour la réduction du 4-NP sur les catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH.

Afin de calculer l'énergie d'activation apparente pour la réduction du 4-nitrophénol sur le système Au/GNP/MgAl-LDH, nous avons effectué une série d'expérience à différentes températures de réaction dans le domaine 4- 22°C.

Tableau IV.3 : Réduction du 4-NP sur Au/GNP/MgAl-LDH, à différentes températures de réaction.

T_{RXN} (°C)	4	14	22
t_f (min)	44	23	5
k_{app}(s⁻¹) de vitesse .10⁻²	0.12	0.4	1.1

Une bonne relation linéaire entre $\ln(k_{app})$ et $1/T$ avec un coefficient de corrélation de plus de 0.99 est observée pour le catalyseur Au /GNP/MgAl-LDH, la valeur de la pente nous donne une énergie d'activation de 83.41 KJ/mol.

Discussion générale
et conclusion

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Cette thèse étudie la synthèse contrôlée de catalyseurs à base de nanoparticules d'or (AuNP) supportés sur de l'hydrotalcite (MgxAl-LDH) et de nanocomposites combinant de l'hydrotalcite avec des nanoplaquettes de graphène (GNP/MgAl-LDH). Ces catalyseurs ont été développés pour deux réactions clés :

- **Oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) en acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) :** Cette réaction est essentielle pour les procédés chimiques durables et les matières premières renouvelables, où le FDCA sert de précurseur pour les polymères biosourcés.
- **Réduction du 4-nitrophénol en 4-aminophénol :** Une réaction largement étudiée pour des applications dans les produits pharmaceutiques et les colorants.

Principaux points forts et résultats :

Conception et synthèse du catalyseur

- **Sélection du support**

L'étude souligne l'importance du support du catalyseur pour assurer la stabilité et introduire des propriétés améliorées. Les supports influencent la taille, la dispersion et l'activité des nanoparticules d'or.

- **Préparation**

Des catalyseurs Au/MgxAl-LDH ont été synthétisés en utilisant divers rapports molaires Mg/Al pour l'oxydation du HMF. Des nanocomposites Au/GNP/MgAl-LDH ont été préparés et appliqués à la réduction du 4-nitrophénol.

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Techniques de caractérisation

Les catalyseurs ont été caractérisés à l'aide de :

- **Diffraction des rayons X (DRX)** : cristallinité confirmée et structure de phase.
- **Analyse de surface BET** : a fourni des informations sur la surface et la porosité.
- **Microscopie électronique à transmission (MET)** : a montré la taille et la dispersion des AuNP sur les supports.
- **FTIR à réflectance diffuse (DRIFT)** : a fourni des informations sur les interactions chimiques et les groupes fonctionnels.

Les résultats ont confirmé

- AuNP petites taille et bien dispersées sur tous les supports.
- Taille des particules réduite avec GNP/MgAl-LDH par rapport aux supports GNP uniquement.
- Rapport Mg/Al influençant la taille des AuNP dans les systèmes Au/MgxAl-LDH.

Performances catalytiques

Oxydation du HMF :

- Les catalyseurs Au/MgxAl-LDH ont montré une activité et une sélectivité élevées dans les solutions aqueuses alcalines.
- Les propriétés de base du support ont joué un rôle essentiel dans l'amélioration des performances catalytiques.

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSION

Réduction du 4-nitrophénol :

- Les catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH ont démontré une excellente activité catalytique et une excellente stabilité.
- La structure nanocomposite a amélioré de manière synergique le comportement catalytique.

Conclusion

Cette étude a réussi à établir des corrélations entre les propriétés structurales et chimiques des catalyseurs synthétisés et leurs performances catalytiques. Les résultats fournissent des informations précieuses sur la conception de catalyseurs efficaces, stables et sélectifs pour les réactions d'oxydation et de réduction. La double application dans les processus d'oxydation durables et la réduction des polluants environnementaux souligne l'importance des systèmes catalytiques développés.

Références bibliographiques

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chem Lett*. 1987;16(2):405-408. doi:10.1246/cl.1987.405

CHAPTER I

1. Dekker F, Kool L, Bunschoten A, Velders AH, Saggiomo V. Syntheses of gold and silver dichroic nanoparticles; looking at the Lycurgus cup colors. *Chemistry Teacher International*. 2021;3(1). doi:10.1515/cti-2019-0011
2. Girard C, Wiecha PR, Cuhe A, Dujardin E. Designing thermoplasmonic properties of metallic metasurfaces. *Journal of Optics*. 2018;20(7):075004. doi:10.1088/2040-8986/aac934
3. Yolles RS, Wood BJ, Wise H. *Hydrogenation of Alkenes on Gold**. Vol 21.; 1971.
4. Cocoltzi-Xochitiotzi AP, Hernández-Hernández M, Medina-Mercado I, Jiménez-Martínez WDJ, Mastranzo VM, Porcel S. Gold-catalyzed partial hydrogenation of activated alkynes mediated by triphenylphosphine. *Synthesis (Germany)*. 2020;52(16):2379-2386. doi:10.1055/s-0040-1707395
5. Catalysis A, Fiorio JL, Lopez N, Rossi LM. *Subscriber Access Provided by UB + Fachbibliothek Chemie | (FU-Bibliothekssystem) Gold-Ligand Catalyzed Selective Hydrogenation of Alkynes into Cis-Alkenes via H₂ Heterolytic Activation by Frustrated Lewis Pairs.*; 2017. <http://pubs.acs.org>
6. Eustis S, El-Sayed MA. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev*. 2006;35(3):209-217. doi:10.1039/B514191E
7. Haruta M. *Size-and Support-Dependency in the Catalysis of Gold.*; 1997.
8. Akita T, Okumura M, Tanaka K, Haruta M. SEM and RHEED-REM Study of Au Particles Deposited on Rutile TiO₂(110) by Deposition Precipitation and Gas-Phase Grafting Methods. *J Catal*. 2002;212(1):119-123. doi:10.1006/JCAT.2002.3747
9. Haruta M. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *The Chemical Record*. 2003;3(2):75-87. doi:10.1002/tcr.10053
10. Mavrikakis M, Stoltze P, Nørskov JK. Making gold less noble. *Catal Letters*. 2000;64(2/4):101-106. doi:10.1023/A:1019028229377
11. Valden M, Lai X, Goodman DW. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science (1979)*. 1998;281(5383):1647-1650. doi:10.1126/science.281.5383.1647

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

12. BOND GC, THOMPSON DT. Catalysis by Gold. *Catalysis Reviews*. 1999;41(3-4):319-388. doi:10.1081/CR-100101171
 13. Haruta M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *CATTECH*. 2002;6(3):102-115. doi:10.1023/A:1020181423055
 14. Kozlov AI, Kozlova AP, Liu H, Iwasawa Y. A new approach to active supported Au catalysts. *Appl Catal A Gen*. 1999;182(1):9-28. doi:10.1016/S0926-860X(98)00424-4
 15. Kozlov AI, Kozlova AP, Asakura K, et al. Supported Gold Catalysts Prepared from a Gold Phosphine Precursor and As-Precipitated Metal-Hydroxide Precursors: Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance. *J Catal*. 2000;196(1):56-65. doi:10.1006/JCAT.2000.3033
 16. Haruta M. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. *Catalysis Surveys from Japan*. 1997;1(1):61-73. doi:10.1023/A:1019068728295
 17. Haruta M, Kageyama H, Kamijo N, Kobayashi T, Delannay F. Fine Structure of Novel Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation. *Stud Surf Sci Catal*. 1989;44(C):33-42. doi:10.1016/S0167-2991(09)61278-7
 18. Sermon PA, Bond GC, Wells PB. Hydrogenation of alkenes over supported gold. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1979;75(0):385. doi:10.1039/f19797500385
 19. Blick, Mitrelias, Hargreaves, et al. Methane oxidation using Au/MgO catalysts. *Catal Letters*. 1998;50(3/4):211-218. doi:10.1023/A:1019004110702
 20. Galvagno S, Parravano G. Chemical reactivity of supported gold: IV. Reduction of NO by H₂. *J Catal*. 1978;55(2):178-190. doi:10.1016/0021-9517(78)90204-X
 21. Cunningham DAH, Vogel W, Kageyama H, Tsubota S, Haruta M. The Relationship between the Structure and Activity of Nanometer Size Gold When Supported on Mg(OH)₂. *J Catal*. 1998;177(1):1-10. doi:10.1006/JCAT.1998.2050
 22. Lin SD, Bollinger M, Vannice MA. Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts. *Catal Letters*. 1993;17(3-4):245-262. doi:10.1007/BF00766147
 23. Lee JY, Schwank J. Infrared spectroscopic study of NO reduction by H₂ on supported gold catalysts. *J Catal*. 1986;102(1):207-215. doi:10.1016/0021-9517(86)90155-7
 24. Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. *Chem Lett*. 1987;16(2):405-408. doi:10.1246/cl.1987.405
 25. Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J Catal*. 1989;115(2):301-309. doi:10.1016/0021-9517(89)90034-1
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

26. Venezia AM, Pantaleo G, Longo A, et al. Relationship between Structure and CO Oxidation Activity of Ceria-Supported Gold Catalysts. *J Phys Chem B*. 2005;109(7):2821-2827. doi:10.1021/jp045928i
 27. Li FB, Li XZ. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. *Appl Catal A Gen*. 2002;228(1-2):15-27. doi:10.1016/S0926-860X(01)00953-X
 28. Kozuka H, Sakka S. Preparation of gold colloid-dispersed silica-coating films by the sol-gel method. *Chemistry of Materials*. 1993;5(2):222-228. doi:10.1021/cm00026a013
 29. Akbarian F, Dunn BS, Zink JJ. Chemiluminescent silicate and aluminosilicate sol-gel glasses. *J Mater Chem*. 1993;3(10):1041-1044. doi:10.1039/JM9930301041
 30. Innocenzi P, Brusatin G, Martucci A, Urabe K. Microstructural characterization of gold-doped silica-titania sol-gel films. *Thin Solid Films*. 1996;279(1-2):23-28. doi:10.1016/0040-6090(95)08032-5
 31. Tsubota S, Cunningham DAH, Bando Y, Haruta M. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. *Stud Surf Sci Catal*. 1995;91(C):227-235. doi:10.1016/S0167-2991(06)81759-3
 32. Chang CK, Chen YJ, Yeh CT. Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction. *Appl Catal A Gen*. 1998;174(1-2):13-23. doi:10.1016/S0926-860X(98)00188-4
 33. Moreau F, Bond GC. Gold on titania catalysts, influence of some physicochemical parameters on the activity and stability for the oxidation of carbon monoxide. *Appl Catal A Gen*. 2006;302(1):110-117. doi:10.1016/J.APCATA.2005.12.031
 34. Wolf A, Schüth F. A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. *Appl Catal A Gen*. 2002;226(1-2):1-13. doi:10.1016/S0926-860X(01)00772-4
 35. Zwijnenburg A, Saleh M, Makkee M, Moulijn JA. Direct gas-phase epoxidation of propene over bimetallic Au catalysts. *Catal Today*. 2002;72(1-2):59-62. doi:10.1016/S0920-5861(01)00478-3
 36. Lemire C, Meyer R, Henrich VE, Shaikhutnov S, Freund HJ. The surface structure of Fe₃O₄(1 1 1) films as studied by CO adsorption. *Surf Sci*. 2004;572(1):103-114. doi:10.1016/J.SUSC.2004.08.033
 37. Okazaki K, Ichikawa S, Maeda Y, Haruta M, Kohyama M. Electronic structures of Au supported on TiO₂. *Appl Catal A Gen*. 2005;291(1-2):45-54. doi:10.1016/j.apcata.2005.02.047
 38. Jakob M, Levanon H, Kamat P V. Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. *Nano Lett*. 2003;3(3):353-358. doi:10.1021/nl0340071
 39. Häkkinen H, Abbet S, Sanchez A, Heiz U, Landman U. Structural, Electronic, and Impurity-Doping Effects in Nanoscale Chemistry: Supported Gold Nanoclusters. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003;42(11):1297-1300. doi:10.1002/anie.200390334
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

40. Vogel W, Cunningham DAH, Tanaka K, Haruta M. Structural analysis of Au/Mg(OH)₂ during deactivation by Debye function analysis. *Catal Letters*. 1996;40(3-4):175-181. doi:10.1007/BF00815279
 41. Vogel W, Bradley J, Vollmer O, Abraham I. Transition from Five-Fold Symmetric to Twinned FCC Gold Particles by Thermally Induced Growth. *J Phys Chem B*. 1998;102(52):10853-10859. doi:10.1021/jp9827274
 42. Shao L, Huang X, Teschner D, Zhang W. Gold Supported on Graphene Oxide: An Active and Selective Catalyst for Phenylacetylene Hydrogenations at Low Temperatures. *ACS Catal*. 2014;4(7):2369-2373. doi:10.1021/cs5002724
 43. Rodríguez-reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon N Y*. 1998;36(3):159-175. doi:10.1016/S0008-6223(97)00173-5
 44. Hochstetter C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien. *Journal für Praktische Chemie*. 1842;27(1):375-378. doi:10.1002/prac.18420270156
 45. De Ernesto Manasse. *Idrotalcite e Piroaurite*. Published by STAB. TIPOGRAFICO SUCC. FF. NISTRÌ, PISA, ; 1915.
 46. Feitknecht W, Gerber M. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. *Helv Chim Acta*. 1942;25(1):131-137. doi:10.1002/hlca.19420250115
 47. Yang Y, Ren Z, Zhou S, Wei M. Perspectives on Multifunctional Catalysts Derived from Layered Double Hydroxides toward Upgrading Reactions of Biomass Resources. *ACS Catal*. 2021;11:6440-6454. doi:10.1021/acscatal.1c00699
 48. Gao F, Xu X, Yang J. Removal of *p*-nitrophenol from simulated sewage using MgCo-3D hydrotalcite nanospheres: capability and mechanism. *RSC Adv*. 2022;12(41):27044-27054. doi:10.1039/D2RA01883G
 49. Guaya D, Armijos C, Cortina JL, et al. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions Medicinal Plants View project phosphates and tunisian phosphoric acid View project Iuliana Cota Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. Published online 2014. doi:10.1016/j.fuel.2014.07.01
 50. Zhao G, Zou J, Chen X, Yu J, Jiao F. Layered double hydroxides materials for photo(electro-) catalytic applications. *Chemical Engineering Journal*. 2020;397:125407. doi:10.1016/j.cej.2020.125407
 51. Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal Today*. 1991;11(2):173-301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K
 52. Misra C. Composition and Properties of Synthetic Hydrotalcites. *Clays Clay Miner*. 1992;40(2):145-150. doi:10.1346/CCMN.1992.0400202
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

53. *United States Patent 19 Schutz et al. 54 HYDROTALCITE-LIKE MATERIALS HAVING ASHEET-LKE MORPHOLOGY AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF.*
 54. *Europäisches Patentamt European Patent Office *EP000989095B1*.*
 55. Pravinchandra Mahasukhray Oza, Satishbhai Hariray Mehta, Murnalben Vinodray Sheth, Pushpito Kumar Ghosh, Mahesh Ramniklal Gandhi, Jatin Rameshchandra Chunawala. Process for preparing hydrotalcite and brucite type positive charged layers. *world wide intellectual property*. Published online July 8, 2004:1-18.
 56. Jaime Sanchez-Valente ELSMSC. Process for preparing multimetallic anionic clays and products thereof. Published online June 22, 2010:1-25.
 57. 昌平 横山). Battery using layered double hydroxide. *world wide intellectual property*. Published online July 4, 2016:1-11.
 58. Miyata S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$. *Clays Clay Miner.* 1975;23(5):369-375. doi:10.1346/CCMN.1975.0230508
 59. Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chemistry.* 2013;15(8):2026. doi:10.1039/c3gc40405f
 60. Xie W, Peng H, Chen L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *J Mol Catal A Chem.* 2006;246(1-2):24-32. doi:10.1016/j.molcata.2005.10.008
 61. Nie WY. Dynamics analysis of anion exchange in layered double hydroxides. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* 2020;37(4):795-803. doi:10.1007/s43153-020-00070-6
 62. Radha A V., Kamath PV, Shivakumara C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sci.* 2005;7(10):1180-1187. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.05.004
 63. Miyata S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays Clay Miner.* 1983;31(4):305-311. doi:10.1346/CCMN.1983.0310409
 64. Ulibarri M. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. *Appl Clay Sci.* 2001;18(1-2):17-27. doi:10.1016/S0169-1317(00)00026-0
 65. Forano C, Costantino U, Prévot V, Gueho CT. Layered double hydroxides (LDH). In: *Developments in Clay Science*. Vol 5. Elsevier B.V.; 2013:745-782. doi:10.1016/B978-0-08-098258-8.00025-0
 66. Zhao S, Yi H, Tang X, et al. Characterization of Zn–Ni–Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide. *Appl Clay Sci.* 2012;56:84-89. doi:10.1016/j.clay.2011.11.026
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

67. Haruta M. Nanoparticles Can Open a New World of Heterogeneous Catalysis. *Journal of Nanoparticle Research*. 2003;5(1/2):3-4. doi:10.1023/A:1024419508770
 68. Konova P, Naydenov A, Venkov Cv, Mehandjiev D, Andreeva D, Tabakova T. Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation. *J Mol Catal A Chem*. 2004;213(2):235-240. doi:10.1016/j.molcata.2003.12.021
 69. Kahlich MJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-Rich Gas on Pt/Al₂O₃. *J Catal*. 1997;171(1):93-105. doi:10.1006/jcat.1997.1781
 70. Tabakova T, Idakiev V, Andreeva D, Mitov I. Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃-ZnO, Au/Fe₂O₃-ZrO₂ catalysts for the WGS reaction. *Appl Catal A Gen*. 2000;202(1):91-97. doi:10.1016/S0926-860X(00)00463-4
 71. NIJHUIS T, GARDNER T, WECKHUYSEN B. Modeling of kinetics and deactivation in the direct epoxidation of propene over gold-titania catalysts. *J Catal*. 2005;236(1):153-163. doi:10.1016/j.jcat.2005.09.027
 72. Bianchi CL, Biella S, Gervasini A, Prati L, Rossi M. Gold on carbon: influence of support properties on catalyst activity in liquid-phase oxidation. *Catal Letters*. 2003;85(1/2):91-96. doi:10.1023/A:1022176909660
 73. Azizi Y, Petit C, Pitchon V. Role of support in the oxidation of acetylene over gold catalysts. *J Catal*. 2010;269(1):26-32. doi:10.1016/j.jcat.2009.10.011
 74. Christensen CH, Jørgensen B, Rass-Hansen J, et al. Formation of Acetic Acid by Aqueous-Phase Oxidation of Ethanol with Air in the Presence of a Heterogeneous Gold Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006;45(28):4648-4651. doi:10.1002/anie.200601180
 75. Jørgensen B, Egholm Christiansen S, Dahl Thomsen ML, Christensen CH. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate. *J Catal*. 2007;251(2):332-337. doi:10.1016/J.JCAT.2007.08.004
 76. Tsubota S, Cunningham DAH, Bando Y, Haruta M. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. *Stud Surf Sci Catal*. 1995;91(C):227-235. doi:10.1016/S0167-2991(06)81759-3
 77. Vigier KDO, Jérôme F. Heterogeneously-Catalyzed Conversion of Carbohydrates. In: ; 2010:63-92. doi:10.1007/128_2010_55
 78. Li X, Iglesia E. Selective Catalytic Oxidation of Ethanol to Acetic Acid on Dispersed Mo-V-Nb Mixed Oxides. *Chemistry - A European Journal*. 2007;13(33):9324-9330. doi:10.1002/chem.200700579
 79. van Putten RJ, van der Waal JC, de Jong E, Rasrendra CB, Heeres HJ, de Vries JG. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. *Chem Rev*. 2013;113(3):1499-1597. doi:10.1021/cr300182k
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

80. Program B, Werpy T, Petersen G. *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced by the Staff at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) National Renewable Energy Laboratory (NREL) Office of Biomass Program (EERE) For the Office of the Energy Efficiency and Renewable Energy.* <http://www.osti.gov/bridge>
 81. Boisen A, Christensen TB, Fu W, et al. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid. *Chemical Engineering Research and Design.* 2009;87(9):1318-1327. doi:10.1016/j.cherd.2009.06.010
 82. Lewkowski J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethyl-furfural and its derivatives. *Arkivoc.* 2001;2001(1):17-54. doi:10.3998/ark.5550190.0002.102
 83. Verdeguer P, Merat N, Gaset A. Oxydation catalytique du HMF en acide 2,5-furane dicarboxylique. *Journal of Molecular Catalysis.* 1993;85(3):327-344. doi:10.1016/0304-5102(93)80059-4
 84. Vinke P, van Dam HE, van Bekkum H. Platinum Catalyzed Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Stud Surf Sci Catal.* 1990;55(C):147-158. doi:10.1016/S0167-2991(08)60144-5
 85. Partenheimer W, Grushin VV. Synthesis of 2,5-Diformylfuran and Furan-2,5-Dicarboxylic Acid by Catalytic Air-Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. Unexpectedly Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde with Metal/Bromide Catalysts. *Adv Synth Catal.* 2001;343(1):102-111. doi:10.1002/1615-4169(20010129)343:1<102::AID-ADSC102>3.0.CO;2-Q
 86. Navarro OC, Canós AC, Chornet SI. Chemicals from Biomass: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde into Diformylfuran Catalyzed by Immobilized Vanadyl-Pyridine Complexes on Polymeric and Organofunctionalized Mesoporous Supports. *Top Catal.* 2009;52(3):304-314. doi:10.1007/s11244-008-9153-5
 87. Taarning E, Nielsen IS, Egeblad K, Madsen R, Christensen CH. Chemicals from Renewables: Aerobic Oxidation of Furfural and Hydroxymethylfurfural over Gold Catalysts. *ChemSusChem.* 2008;1(1-2):75-78. doi:10.1002/cssc.200700033
 88. Gorbanev YY, Klitgaard SK, Woodley JM, Christensen CH, Riisager A. Gold-Catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural in Water at Ambient Temperature. *ChemSusChem.* 2009;2(7):672-675. doi:10.1002/cssc.200900059
 89. Casanova O, Iborra S, Corma A. Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. *ChemSusChem.* 2009;2(12):1138-1144. doi:10.1002/cssc.200900137
 90. Davis SE, Houk LR, Tamargo EC, Datye AK, Davis RJ. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. *Catal Today.* 2011;160(1):55-60. doi:10.1016/J.CATTOD.2010.06.004
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

91. Gupta NK, Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure. *Green Chemistry*. 2011;13(4):824. doi:10.1039/c0gc00911c
 92. Pasini T, Piccinini M, Blosi M, et al. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles. *Green Chemistry*. 2011;13(8):2091. doi:10.1039/c1gc15355b
 93. Davis SE, Zope BN, Davis RJ. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. *Green Chemistry*. 2012;14(1):143-147. doi:10.1039/C1GC16074E
 94. Davis SE, Zope BN, Davis RJ. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. *Green Chem*. 2012;14(1):143-147. doi:10.1039/C1GC16074E
 95. Low-temperature catalytic reduction of p-nitrophenol with silver nanoparticles.
 96. Ai L, Jiang J. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by silver nanoparticles stabilized on environmentally benign macroscopic biopolymer hydrogel. *Bioresour Technol*. 2013;132:374-377. doi:10.1016/j.biortech.2012.10.161
 97. Kästner C, Thünemann AF. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Silver Nanoparticles with Adjustable Activity. *Langmuir*. 2016;32(29):7383-7391. doi:10.1021/acs.langmuir.6b01477
 98. Gold nanoparticle catalysis: A new approach for the reduction of 4-nitrophenol.
 99. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by gold nanoparticles.
 100. Sahiner N, Ozay H, Ozay O, Aktas N. A soft hydrogel reactor for cobalt nanoparticle preparation and use in the reduction of nitrophenols. *Appl Catal B*. 2010;101(1-2):137-143. doi:10.1016/J.APCATB.2010.09.022
 101. Zhang Q, Fan X, Wang H, Chen S, Quan X. Fabrication of Au/CNT hollow fiber membrane for 4-nitrophenol reduction. *RSC Adv*. 2016;6(47):41114-41121. doi:10.1039/C6RA07705F
 102. Lin FH, Doong RA. Bifunctional Au-Fe₃O₄ heterostructures for magnetically recyclable catalysis of nitrophenol reduction. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(14):6591-6598. doi:10.1021/jp110956k
 103. Highly efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol using platinum nanoparticles.
 104. Pandey S, Mishra SB. Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. *Carbohydr Polym*. 2014;113:525-531. doi:10.1016/J.CARBPOL.2014.07.047
 105. Zhang C, Zhang R, He S, et al. 4-Nitrophenol Reduction by a Single Platinum Palladium Nanocube Caged within a Nitrogen-Doped Hollow Carbon Nanosphere. *ChemCatChem*. 2017;9(6):980-986. doi:10.1002/cctc.201601364
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

106. Magnetic iron oxide nanoparticles as catalysts for the reduction of 4-nitrophenol.
107. Lourens A, Falch A, Malgas-Enus R. Nano-Ni/Cu decorated iron oxide for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater Chem Phys*. 2024;315:129022. doi:10.1016/j.matchemphys.2024.129022
108. Verma AD, Mandal RK, Sinha I. Kinetics of p-Nitrophenol Reduction Catalyzed by PVP Stabilized Copper Nanoparticles. *Catal Letters*. 2015;145(10):1885-1892. doi:10.1007/s10562-015-1605-5
109. Prashant K Jain. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using carbon nanotube-based composite catalysts. *Journal of Physical Chemistry*. Published online 2009.
110. Yang T, Tang Y, Liu L, Gao Y, Zhang Y. Cu-anchored CNTs for effectively catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Chem Phys*. 2020;533:110738. doi:10.1016/j.chemphys.2020.110738

CHAPITRE II

1. Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal Today*. 1991;11(2):173-301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K
2. Gupta NK, Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure. *Green Chemistry*. 2011;13(4):824-827. doi:10.1039/c0gc00911c
3. Naderi M. Surface Area. In: *Progress in Filtration and Separation*. Elsevier; 2015:585-608. doi:10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8

CHAPITRE III

1. Chen CR, Zeng HY, Xu S, Liu XJ, Duan HZ, Han J. Preparation of mesoporous material from hydrotalcite/carbon composite precursor for chromium(VI) removal. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2017;70:302-310. doi:10.1016/J.JTICE.2016.10.018
 2. AlOthman Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*. 2012;5(12):2874-2902. doi:10.3390/ma5122874
 3. Mohapatra L, Parida K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *J Mater Chem A Mater*. 2016;4(28):10744-10766. doi:10.1039/c6ta01668e
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

4. Shekoohi K, Hosseini FS, Haghighi AH, Sahrayian A. Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization. *MethodsX*. 2017;4:86-94. doi:10.1016/j.mex.2017.01.003
 5. Melián-Cabrera I, López Granados M, Fierro JLG. Reverse Topotactic Transformation of a Cu–Zn–Al Catalyst during Wet Pd Impregnation: Relevance for the Performance in Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Mixtures. *J Catal*. 2002;210(2):273-284. doi:10.1006/jcat.2002.3676
 6. Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal Today*. 1991;11(2):173-301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K
 7. Shabanian M, Hajibeygi M, Raeisi A. FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. Published online 2020. doi:10.1016/B978-0-08-101903-0.00002-1
 8. Miyata S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays Clay Miner*. 1983;31(4):305-311. doi:10.1346/CCMN.1983.0310409
 9. Bish DL. Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bulletin de Mineralogie*. 1980;103:170-175. doi:10.3406/bulmi.1980.7392
 10. Klopogge JT, Hickey L, Frost RL. *SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISATION OF DEUTERATED HYDROTALCITE.*; 2002.
 11. Roelofs JCAA, van Bokhoven JA, van Dillen AJ, Geus JW, de Jong KP. The Thermal Decomposition of Mg-Al Hydrotalcites: Effects of Interlayer Anions and Characteristics of the Final Structure. *Chemistry - A European Journal*. 2002;8(24):5571-5579. doi:10.1002/1521-3765(20021216)8:24<5571::AID-CHEM5571>3.0.CO;2-R
 12. Țucureanu V, Matei A, Avram AM. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit Rev Anal Chem*. 2016;46(6):502-520. doi:10.1080/10408347.2016.1157013
 13. Song Y, Yu J, Yu L, et al. Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets. *Mater Des*. 2015;88:950-957. doi:10.1016/j.matdes.2015.09.064
 14. Aravind SSJ, Baby TT, Arockiadoss T, Rakhi RB, Ramaprabhu S. A cholesterol biosensor based on gold nanoparticles decorated functionalized graphene nanoplatelets. *Thin Solid Films*. 2011;519(16):5667-5672. doi:10.1016/j.tsf.2011.03.032
 15. Duan HZ, Zeng HY, Xiao HM, Chen CR, Xiao GF, Zhao Q. Optimization of ammonia nitrogen removal by SO₄²⁻ intercalated hydrotalcite using response surface methodology. *RSC Adv*. 2016;6(54):48329-48335. doi:10.1039/C6RA08321H
 16. Mahjoubi FZ, Khalidi A, Abdennouri M, Barka N. M-Al-SO₄ layered double hydroxides (M=Zn, Mg or Ni): synthesis, characterization and textile dyes removal efficiency. *Desalination Water Treat*. 2016;57(45):21564-21576. doi:10.1080/19443994.2015.1124055
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

17. Iqbal MA, Secchi M, Iqbal MA, Montagna M, Zanella C, Fedel M. MgAl-LDH/graphene protective film: Insight into LDH-graphene interaction. *Surf Coat Technol.* 2020;401:126253. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126253
 18. Wen T, Wu X, Tan X, Wang X, Xu A. One-Pot Synthesis of Water-Swellable Mg–Al Layered Double Hydroxides and Graphene Oxide Nanocomposites for Efficient Removal of As(V) from Aqueous Solutions. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2013;5(8):3304-3311. doi:10.1021/am4003556
 19. Wang X, Zhang L. Green and facile production of high-quality graphene from graphite by the combination of hydroxyl radicals and electrical exfoliation in different electrolyte systems. *RSC Adv.* 2019;9(7):3693-3703. doi:10.1039/C8RA09752F
 20. Ren Y, Rao R, Bhusal S, et al. Hierarchical Assembly of Gold Nanoparticles on Graphene Nanoplatelets by Spontaneous Reduction: Implications for Smart Composites and Biosensing. *ACS Appl Nano Mater.* 2020;3(9):8753-8762. doi:10.1021/acsanm.0c01555
 21. Shao L, Huang X, Teschner D, Zhang W. Gold Supported on Graphene Oxide: An Active and Selective Catalyst for Phenylacetylene Hydrogenations at Low Temperatures. *ACS Catal.* 2014;4(7):2369-2373. doi:10.1021/cs5002724
 22. Fang W, Chen J, Zhang Q, Deng W, Wang Y. Hydrotalcite-supported gold catalyst for the oxidant-free dehydrogenation of benzyl alcohol: Studies on support and gold size effects. *Chemistry - A European Journal.* 2011;17(4):1247-1256. doi:10.1002/chem.201002469
 23. Dou L, Zhang H. Facile assembly of nanosheet array-like CuMgAl-layered double hydroxide/rGO nanohybrids for highly efficient reduction of 4-nitrophenol. *J Mater Chem A Mater.* 2016;4(48):18990-19002. doi:10.1039/C6TA08313G
 24. Panigrahi S, Basu S, Praharaj S, et al. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2007;111(12):4596-4605. doi:10.1021/jp067554u
 25. Salvador F, Sánchez-Jiménez C, Sánchez-Montero MJ, Salvador A. A review of the application of the BET equation to experimental data: the C parameter. In: ; 2002:379-386. doi:10.1016/S0167-2991(02)80158-6
 26. Zhao S, Yi H, Tang X, et al. Characterization of Zn–Ni–Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide. *Appl Clay Sci.* 2012;56:84-89. doi:10.1016/j.clay.2011.11.026
 27. Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chemistry.* 2013;15(8):2026-2042. doi:10.1039/c3gc40405f
-

28. Kooli F, Kosuge K, Hibino T, Tsunashima A. *Synthesis and Properties of Mg-Zn-Al-SO₄ Hydrotalcite-like Compounds*. Vol 28.; 1993.

CHAPITRE IV

1. Gorbanev YY, Klitgaard SK, Woodley JM, Christensen CH, Riisager A. Gold-Catalyzed Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural in Water at Ambient Temperature. *ChemSusChem*. 2009;2(7):672-675. doi:10.1002/cssc.200900059
2. Casanova O, Iborra S, Corma A. Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. *ChemSusChem*. 2009;2(12):1138-1144. doi:10.1002/cssc.200900137
3. Verdeguer P, Merat N, Gaset A. Oxydation catalytique du HMF en acide 2,5-furane dicarboxylique. *Journal of Molecular Catalysis*. 1993;85(3):327-344. doi:10.1016/0304-5102(93)80059-4
4. Abad A, Corma A, García H. Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism. *Chemistry – A European Journal*. 2008;14(1):212-222. doi:10.1002/chem.200701263
5. Wang Y, Yu K, Lei D, et al. Basicity-Tuned Hydrotalcite-Supported Pd Catalysts for Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural under Mild Conditions. *ACS Sustain Chem Eng*. 2016;4(9):4752-4761. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00965
6. Pasini T, Piccinini M, Blosi M, et al. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles. *Green Chemistry*. 2011;13(8):2091. doi:10.1039/c1gc15355b
7. Kumar Gupta N, Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. *Electronic Supplementary Information (ESI) for Hydrotalcite Supported Gold-Nanoparticle-Catalyzed Highly Efficient Base-Free Aqueous Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid under Atmospheric Oxygen Pressure.*; 2011.
8. Davis SE, Houk LR, Tamargo EC, Datye AK, Davis RJ. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. *Catal Today*. 2011;160(1):55-60. doi:10.1016/J.CATTOD.2010.06.004

Résumé

Cette thèse présente une étude de l'effet de la taille des particules d'or et du support sur l'activité catalytique dans les réactions catalytiques redox : oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et réduction du 4-nitrophénol. Des MgAl-LDH avec différents rapports molaires Mg/Al et des solides GNP/MgAl-LDH sont utilisés comme supports pour les catalyseurs à base de préparation d'or. L'oxydation du HMF dans le FDCA et la réduction du 4-nitrophénol (4-NP) ont été choisies pour étudier l'activité catalytique comme réaction modèle pour la valorisation de la biomasse et la dépollution des eaux usées. Le HMF a été oxydé sur des catalyseurs à base d'AuNP supportés sur MgAl-LDH, dans cette réaction une promotion du catalyseur en présence de solutions aqueuses alcalines et des propriétés de support basiques ont donné un système catalytique avec une activité et une sélectivité remarquable. Pour la réduction du 4-nitrophénol, d'excellents résultats des catalyseurs Au/GNP/MgAl-LDH sont obtenus dans ce type de réaction. De plus, AuNP/GNP/MgAl-LDH a montré une bonne stabilité.

Mots clés : Nanoparticules d'or, hydrotalcite, GNP, 4-nitrophénol, HMF

Abstract

This thesis reports a study of the effect of both particle size of gold and support on catalytic activity in Redox Catalytic Reactions: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Oxidation and 4-Nitrophenol Reduction. MgAl-LDH with different Mg/Al molar ratios and GNP/MgAl-LDH solids are used as supports for catalysts based on gold preparation. The HMF oxidation in FDCA and 4-nitrophenol (4-NP) reduction were chosen to investigate the catalytic activity as a model reaction for biomass valorization and wastewater remediation. HMF was oxidized over AuNP-based catalysts supported on MgAl-LDH, in this reaction a promotion of the catalyst within alkaline aqueous solutions presence and basic support properties yielded a catalytic system with remarkable activity and selectivity. For 4-nitrophenol reduction, excellent results of Au/GNP/MgAl-LDH catalysts are obtained in this type of reaction. Furthermore, AuNP/GNP/MgAl-LDH exhibited a good stability.

Keywords: Gold nanoparticles, hydrotalcite, GNP, 4-nitrophenol, HMF

ملخص

تتناول هذه الأطروحة دراسة تأثير كل من حجم جسيم الذهب والدعم على النشاط التحفيزي في تفاعلات الأكسدة والاختزال التحفيزية: أكسدة 5-هيدروكسي ميثيل فورفورال واختزال 4-نيتروفينول. بنسب مولية مختلفة والمواد الصلبة تستخدم كدعم للعوامل الحفازة المعتمدة على تحضير الذهب. تم اختيار أكسدة HMF وتخفيض 4-نيتروفينول لدراسة النشاط التحفيزي كتفاعل نموذجي لتأمين الكتلة الحيوية ومعالجة مياه الصرف الصحي. تمت أكسدة HMF فوق محفزات قائمة على جسيمات الذهب النانوية المدعومة على هيدروتالسيت، في هذا التفاعل، أدى الترويج للمحفز داخل وجود المحاليل المائية القلوية والخصائص الأساسية للدعم إلى نظام حفاز ذو نشاط وانتقائية ملحوظين. بالنسبة لاختزال 4-نيتروفينول، يتم الحصول على نتائج ممتازة للعوامل الحفازة في هذا النوع من التفاعل. علاوة على ذلك، أظهرت الصفائح النانوية الهيدروتالسيت والجرافين ثباتًا جيدًا.

الكلمات المفتاحية: جزيئات الذهب النانوية، الهيدروتالسيت، صفائح الجرافين النانوية، 4-نيتروفينول، هيدروكسي ميثيل فورفورال.
