



HAL
open science

Oxydation totale des Composés Organiques Volatils (COV) sur des catalyseurs à base de métaux de transition préparés par voie hydrotalcite: Effet des micro-ondes sur la méthode de synthèse

Cynthia Abou Serhal

► **To cite this version:**

Cynthia Abou Serhal. Oxydation totale des Composés Organiques Volatils (COV) sur des catalyseurs à base de métaux de transition préparés par voie hydrotalcite: Effet des micro-ondes sur la méthode de synthèse. Catalyse. Université du Littoral Côte d'Opale; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2018. Français. NNT: 2018DUNK0529 . tel-02303262

HAL Id: tel-02303262

<https://theses.hal.science/tel-02303262>

Submitted on 2 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Libanaise

École Doctorale
Sciences et Technologies

Doyen



THESE de doctorat en Cotutelle
Pour obtenir le grade de Docteur délivré par
L'Université Libanaise
L'École Doctorale des Sciences et Technologie
Et
L'Université du Littoral Côte d'Opale

Spécialité : Chimie

Présentée et soutenue publiquement par
ABOU SERHAL Cynthia

Le 4 décembre 2018

Oxydation totale des Composés Organiques Volatils (COV) sur des catalyseurs à base de métaux de transition préparés par voie hydrotalcite : Effet des micro-ondes sur la méthode de synthèse

Mme Jane Estephane	Professeur, Université de Balamand	Rapporteur
Mme Sabine Valange	Maître de conférences HDR, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Charbel Afif	Professeur associé, Université Saint Joseph de Beyrouth	Examineur
Mme Maya Boutros	Professeur, Université Libanaise	Membre invité
M. Joseph Matta	Professeur, Institut de recherche industrielle	Membre invité
Mme Isabelle Mallard	Maître de conférences, ULCO	Membre invité
Mme Madona Labaki	Professeur, Université Libanaise	Directeur
M. Stéphane Siffert	Professeur, ULCO	Directeur
M. Renaud Cousin	Professeur, ULCO	Directeur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en cotutelle au sein de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), dirigée par Monsieur Dominique COURCOT et le Laboratoire de Chimie Physique des Matériaux (LPCM) à l'Université Libanaise, dirigé par Madame Mirvat ZAKHOUR. Je leur adresse mes remerciements pour m'avoir permis de travailler au sein de ces laboratoires.

J'aimerais remercier, Monsieur Stéphane SIFFERT, qui a dirigé mon travail en France. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour sa gentillesse, ses qualités humaines et son aide énorme tout au long de ces trois années au plan scientifique et humain.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Renaud COUSIN, d'avoir encadré cette thèse en France. Je le remercie pour sa disponibilité durant toutes ces trois années, son investissement dans ce travail, son enthousiasme et sa bonne humeur.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame Madona LABAKI, ma directrice de thèse au Liban, qui m'a guidé depuis le stage de master. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée. Je la remercie pour sa sympathie, son dévouement et son soutien moral et scientifique.

J'aimerais remercier ces trois personnes qui ont suivi avec attention mes travaux, qui ont consacré des heures pour la lecture, pour la correction de ce manuscrit ainsi que pour les réunions Skype. Merci pour vos multiples conseils et vos dévouements.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Isabelle MALLARD, Maître de conférences à l'ULCO pour sa collaboration et le temps qu'elle a consacré pour l'étude par micro-ondes ainsi que pour les discussions scientifiques enrichissantes.

Je suis honorée que Madame Jane ESTEPHANE, Professeur à l'Université de Balamand et Madame Sabine VALANGE, Maître de conférences à l'Université de Poitiers, aient accepté d'être rapporteurs de cette thèse et ainsi jugé ce travail. Qu'elles trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères. Un grand merci à Monsieur Charbel AFIF, Professeur à l'Université Saint Joseph de Beyrouth et à Madame Maya BOUTROS, Professeur à l'Université Libanaise qui ont bien voulu examiner mon travail et faire partie de ce jury. Je remercie également, Monsieur Joseph MATTA, Professeur à l'Université Libanaise et à l'Université Saint Joseph et directeur des laboratoires à l'Institut de recherche industrielle, pour avoir examiné ce travail.

Mes remerciements vont également à l'ensemble de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Equipe « Traitement catalytique et énergie propre » : Pr Edmond ABI-AAD, Pr Frédéric LEDOUX, Dr Cédric GENNEQUIN. Je tiens particulièrement à remercier Dr Lucette TIDAHY, pour son aide, son dynamisme et sa gentillesse. J'ai également une pensée particulière à Dr Christophe POUPIN, pour les analyses DRX ainsi que les discussions scientifiques.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Fabrice CAZIER, Directeur du Centre Commun de mesures (CCM) à l'ULCO et Madame Dorothee DEWAELE, Ingénieure au Centre Commun de mesures pour les analyses élémentaires. Je remercie également Madame Karine DEBOUDT, Maître de conférences à l'ULCO et Monsieur Xavier SECORDEL, Ingénieur de la plateforme d'Innovation de Recherche en Environnement (IRenE) pour les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB).

J'adresse aussi mes remerciements à Madame Pardis SIMON, Ingénieure à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour les analyses de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).

Je remercie également l'équipe du Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM) surtout Monsieur Michel NAKHL, Professeur à la faculté des sciences de l'université libanaise. Mes vifs remerciements vont aussi au Monsieur Roland HABCHI, Professeur à la faculté des sciences pour son aide dans les mesures MEB-EDX ainsi que dans le domaine technique et informatique.

Je n'oublie pas à remercier les thésards, les amis et les personnes que je nomme « ma seconde famille » : Carole, Christelle, Eliane Bsaibess, Eliane Dahdah, Eliane Saliba, Elham, Elie, Hadi, Jihane, Joëlle, Joudia, Joyce, Loraine, Muriel, Moisés, Nancy, Paméla, Raymond, Rebecca, Rita Khalil, Rita Mahfouz, Sandy, Sarah, Tarek, Tracy, Yara... Merci pour les bons moments passés ensemble au laboratoire et ailleurs. Merci d'être présents pour tous les sushi kyo, les soldes, les jours froids et les jours un peu moins froids. Merci pour les plus beaux souvenirs en France et au Liban !

Je garde une pensée particulière à Nathalie, qui depuis son premier jour à Dunkerque ne m'a pas laissé. C'était un long chemin depuis l'hôpital jusqu'à l'appartement.

Mes chaleureux remerciements vont à l'homme qui est toujours à mes côtés, à Mike. Merci d'être toujours là pour moi durant les moments difficiles. Merci pour ton immense soutien, ton encouragement quotidien et ton support tout au long de ces trois années.

Enfin, je ne pourrai terminer sans remercier ma famille, mes parents Georges et Jinane et ma sœur Aline. Merci pour votre patience infinie surtout durant la phase de rédaction. J'espère toujours être à la hauteur de vos attentes. Je vous aime !

Ces trois années de thèse ont été l'une des plus belles expériences de ma vie, merci d'avoir fait une partie de cette aventure.

Merci à tous !

Table des matières

Liste des figures	1
Liste des tableaux.....	5
Résumé.....	9
Abstract	10
Introduction générale	11
Chapitre I : Etude bibliographique	16
I.A. Pollution atmosphérique	17
I.A.1. Généralités et définition	17
I.A.2. Composition atmosphérique.....	17
I.A.3. Classement des polluants atmosphériques	18
I.B. Composés Organiques Volatils (COVs)	18
I.B.1. Définition.....	18
I.B.2. Classification.....	19
I.B.2.a. Structure des COVs	19
I.B.2.b. Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP)	19
I.B.2.c. Propriétés physiques	20
I.B.3. Source d'émission.....	20
I.B.3.a. Emissions en France	21
I.B.3.b. Emissions au Liban	23
I.B.4. Impacts et dangers	24
I.B.4.a. Impact sur l'environnement	24
I.B.4.b. Impact sur la santé humaine	25
I.B.5. Techniques de traitements	25
I.B.5.a. Réduction à la source (techniques primaires)	25
I.B.5.b. Traitement des effluents (techniques secondaires)	25
I.C. Traitement catalytique des COVs.....	27
I.C.1. Types de catalyseurs.....	27
I.C.1.a. Oxyde de cobalt	29
I.C.1.b. Oxyde de fer	30

I.C.2. Mécanismes d'oxydation des COVs	31
I.C.3. Limitation du catalyseur	34
I.D. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	35
I.D.1. Généralités et définition	35
I.D.2. Description structurale	36
I.D.2.a. Le feuillet : nature des cations bivalents et trivalents	38
I.D.2.b. L'espace interfeuillet : nature des anions	40
I.D.2.c. Degré d'hydratation	40
I.D.3. Hydrotalcites en catalyse	41
I.D.3.a. Applications	41
I.D.3.b. Pourquoi l'hydrotalcite en catalyse	41
I.D.3.c. Les hydrotalcites en oxydation des COVs	42
I.D.4. Méthodes de synthèse	43
I.D.4.a. La co-précipitation	44
I.D.4.b. La méthode sol-gel	44
I.D.4.c. La méthode urée	44
I.D.4.d. Les méthodes avec ultrasons et micro-ondes	45
I.D.4.e. La reconstruction	45
I.D.4.f. L'échange anionique	45
I.E. Irradiations micro-ondes (MW)	45
I.E.1. Généralités sur les micro-ondes	46
I.E.2. Principe d'action des micro-ondes	48
I.E.2.a. Interactions matériaux / onde électromagnétique	48
I.E.2.b. Chauffage par effet micro-ondes	48
I.E.3. Irradiations micro-ondes sur les composés de type hydrotalcite	49
I.F. Présentation du sujet de thèse	50
Chapitre II : Etude des oxydes mixtes Co-Mg/Al-Fe préparés par la voie hydrotalcite	52
II.A. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des solides Co-Mg/Al-Fe	53
II.A.1. Synthèse des solides Co-Mg/Al-Fe par voie hydrotalcite	53
II.A.2. Caractérisations physico-chimiques des solides Co-Mg/Al-Fe	54
II.A.2.a. Etude des solides avant traitement thermique : $M_4(II)M_2(III)$ -HT	54
II.A.2.b. Etude des solides après traitement thermique : $M_4(II)M_2(III)$ -HT500	63

II.B. Etude des performances catalytiques des solides Co-Mg/Al-Fe	75
II.B.1. Test d'oxydation du propène	75
II.B.1.a. Montage et mode opératoire du test catalytique	75
II.B.1.b. Méthodologies de calculs.....	78
II.B.2. Evaluation des solides Co-Mg/Al-Fe vis-à-vis de l'oxydation totale du propène	80
II.B.2.a. Tests d'oxydations du propène en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe.....	80
II.B.2.b. Caractérisations après test catalytique	82
II.C. Intérêt de la synthèse par voie hydrotalcite sur les performances catalytiques du solide Co_4Fe_2	84
II.C.1. Comparaison entre la voie hydrotalcite et la voie classique.....	84
II.C.2. Comparaison du solide Co_4Fe_2 -HT500 avec les oxydes simples et l'oxyde mixte préparé par mélange mécanique	88
II.D. Conclusion	92
Chapitre III : Application des irradiations micro-ondes pour la synthèse des matériaux de type hydrotalcite.....	94
III.A. Optimisation des différents paramètres des irradiations micro-ondes (MW) utilisés pour la synthèse du solide Co_4Fe_2	95
III.A.1. Synthèse du solide Co_4Fe_2 sous irradiations micro-ondes	95
III.A.2. Effet de la température	97
III.A.2.a. Caractérisation physico-chimique.....	97
III.A.2.b. Tests catalytiques	105
III.A.3. Effet de la puissance	108
III.A.3.a. Caractérisation physico-chimique.....	108
III.A.3.b. Tests catalytiques	112
III.A.4. Effet de la durée	114
III.A.4.a. Caractérisation physico-chimique.....	114
III.A.4.b. Tests catalytiques	121
III.A.5. Etude des différents paramètres influant sur l'activité catalytique	125
III.A.5.a. Influence de la masse.....	125
III.A.5.b. Influence de la VVH.....	126
III.A.5.c. Influence de la dilution.....	127
III.B. Application des irradiations micro-ondes pour la synthèse des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 de type hydrotalcite.....	129

III.B.1. Synthèse des solides avec les paramètres optimisés des irradiations micro-ondes	129
III.B.2. Caractérisation physico-chimique	130
III.B.2.a. Etude des solides avant traitement thermique : $M_4(II)M_2(III)$ -MW	130
III.B.2.b. Etude des solides après traitement thermique : $M_4(II)M_2(III)$ -MW500	135
III.B.3. Evaluations des performances catalytiques.....	141
III.B.3.a. Tests d'oxydation du propène en présence des catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2	141
III.B.3.b. Tests d'oxydation du toluène en présence des catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 , Co_4Al_2 et Co_4Fe_2	142
III.C. Conclusion.....	145
Chapitre IV : Etude du rapport molaire Co/Fe des solides	147
IV.A. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des solides Co_xFe_2 de type hydrotalcite	148
IV.A.1. Synthèse des solides Co_xFe_2 par la voie hydrotalcite	148
IV.A.2. Caractérisations physico-chimiques des solides Co_xFe_2	149
IV.A.2.a. Etude des solides avant traitement thermique : Co_xFe_2 -HT et Co_xFe_2 -MW	149
IV.A.2.b. Etude des solides après traitement thermique : Co_xFe_2 -HT500 et Co_xFe_2 -MW500	158
IV.B. Etude des performances catalytiques des solides Co_xFe_2	177
IV.B.1. Evaluation des solides Co_xFe_2 vis-à-vis de l'oxydation totale du propène	177
IV.B.2. Comparaison entre Co_4Fe_2 , Co_6Fe_2 et un catalyseur commercial	180
IV.B.3. Tests de stabilité.....	182
IV.C. Conclusion.....	186
Conclusion générale	188
Références bibliographiques	193
Activités scientifiques.....	212

Liste des figures

Figure 1 : Schéma simplifié des couches atmosphériques [13]	18
Figure 2 : Evolution des émissions de COVNM sur la période 1988-2014 et leur répartition par secteurs d'activité pour les années 1990, 2000, 2010 et 2013 en France métropolitaine [21]	22
Figure 3 : Contribution des activités économiques aux émissions nationales de COVNM au Liban (2005)	23
Figure 4 : Cycle de Chapman (traits noirs). Les traits rouges indiquent la perturbation de ce cycle par les COVs [25]	24
Figure 5 : Techniques secondaires de traitement des COVs	26
Figure 6 : Schéma représentatif du mécanisme de Mars-Van Krevelen	34
Figure 7 : Hydrotalcite naturelle	35
Figure 8 : Structure d'une brucite $Mg(OH)_2$	36
Figure 9 : Structure 3D d'une hydrotalcite [66]	37
Figure 10 : Schéma d'une structure en couches d'une hydrotalcite.....	38
Figure 11 : Les métaux dans les couches brucites (\diamond : reportés dans la littérature. Δ : reportés dans les brevets. \square : différence de rayon ionique métal / $Mg^{2+} > 50\%$. \circ : différence de rayon ionique métal / $Mg^{2+} < 50\%$) [80]	39
Figure 12 : Méthodes de synthèse des composés de type hydrotalcite	43
Figure 13 : Schéma représentatif d'une onde électromagnétique [146].....	46
Figure 14 : Spectre électromagnétique	47
Figure 15 : Schéma représentatif des molécules et des ions soumis aux irradiations micro-ondes [149]	49
Figure 16 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons Co-Mg/Al-Fe séchés. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt	56
Figure 17 : Spectres infrarouges des solides Co-Mg/Al-Fe séchés.....	59
Figure 18 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides séchés (a) Mg_4Al_2 -HT, (b) Mg_4Fe_2 -HT, (c) Co_4Al_2 -HT et (d) Co_4Fe_2 -HT.....	61
Figure 19 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons Co-Mg/Al-Fe calcinés à 500 °C. M : MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; F : γ - Fe_2O_3 (JCPDS N° 04-0755) / $MgFe_2O_4$ (JCPDS N° 36-0398) / MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; A : Co_2AlO_4 (JCPDS N° 38-0814) / $CoAl_2O_4$ (JCPDS N° 44-0160) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; C : $CoFe_2O_4$ (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467).....	65
Figure 20 : Aires spécifiques des solides Co-Mg/Al-Fe séchés et calcinés	67
Figure 21 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des solides calcinés	69
Figure 22 : Spectres infrarouges des solides Co-Mg/Al-Fe calcinés.....	70
Figure 23 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des solides calcinés	72
Figure 24 : Montage expérimental de l'oxydation du propène utilisé dans le laboratoire.....	75

Figure 25 : Schéma du montage expérimental du test catalytique utilisé pour l'oxydation totale du propène	76
Figure 26 : Les deux modules du micro GC VARIAN CP-4900 utilisés	77
Figure 27 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe	81
Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH}$ séchés. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt	85
Figure 29 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$ calcinés. C : CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467)	86
Figure 30 : Courbes comparatives de conversions du propène en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Co_4Fe_2 préparé par la voie hydrotalcite et par la voie classique	87
Figure 31 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des catalyseurs $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$	88
Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X des oxydes simples (Co_3O_4 et Fe_2O_3), de l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ et de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. * : CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; C : Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; F : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 04-0755).....	89
Figure 33 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des oxydes simples Co_3O_4 et Fe_2O_3 , de l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ et de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	90
Figure 34 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des oxydes simples Co_3O_4 et Fe_2O_3 , de l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ et de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	92
Figure 35 : Schéma représentatif de l'appareil micro-ondes de marque Biotage et de l'ampoule	96
Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 séché soumis aux irradiations micro-ondes à différentes (a) températures et durées (b) températures pendant une durée fixe de 30 min. H : phase hydrotalcite, h : phase hydroxyde de cobalt et • : CoFe_2O_4 / Co_3O_4 . Le diffractogramme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donné à titre comparatif	98
Figure 37 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 calciné soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. C : CoFe_2O_4 / Co_3O_4 . Le diffractogramme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donné à titre comparatif	100
Figure 38 : Spectres infrarouges de l'échantillon Co_4Fe_2 calciné soumis aux irradiations micro-ondes à différentes (a) températures et durées (b) températures pendant une durée fixe de 30 min. Le spectre de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donné à titre comparatif	103
Figure 39 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction de l'échantillon Co_4Fe_2 calciné soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. L'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donné à titre comparatif	104
Figure 40 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence du catalyseur Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. La courbe de conversion de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT 500}$ est donnée à titre comparatif	106
Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 séché et traité sous différentes puissances micro-ondes. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt. Le diffractogramme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donné à titre comparatif	109

Figure 42 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'échantillon Co_4Fe_2 calciné traité sous différentes puissances micro-ondes (200 W, 80 W et 40 W). L'isotherme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif	111
Figure 43 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence du catalyseur Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes. La courbe de conversion de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif	113
Figure 44 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 séché soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. Le diffractogramme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donné à titre comparatif	115
Figure 45 : Clichés MEB des solides Co_4Fe_2 séchés et calcinés préparés avec et sans micro-ondes (a) : $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$, (b) MW-1min, (c) $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, (d) MW500-1min et (e-h) cartographies des éléments Co, Fe et O dans le catalyseur MW500-1min	118
Figure 46 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction du solide Co_4Fe_2 calciné soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. L'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donné à titre comparatif.....	120
Figure 47 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence du catalyseur Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La courbe de conversion de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif	121
Figure 48 : Influence de (a) la surface spécifique et (b) la consommation d'hydrogène (mesurée par RTP) sur les différents catalyseurs à base de cobalt et de fer	124
Figure 49 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min avec différentes masses de catalyseurs sous un débit fixe de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	125
Figure 50 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min à différents débits de mélange réactionnel	126
Figure 51 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min dilué dans du SiC.....	127
Figure 52 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min dilué dans du SiC avec la même VVH.....	128
Figure 53 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 séchés soumis aux irradiations micro-ondes. H : phase hydrotalcite, • : phase gibbsite et h : phase hydroxyde de cobalt.....	131
Figure 54 : Spectres infrarouges des échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 séchés soumis aux irradiations micro-ondes. Le spectre de $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT}$ est donné à titre comparatif	133
Figure 55 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides séchés traités (a-c) ou non sous micro-ondes (a'-c')	134
Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis aux irradiations micro-ondes calcinés à 500°C . M : MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; F : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 04-0755) / MgFe_2O_4 (JCPDS N° 36-0398) / MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; A : Co_2AlO_4 (JCPDS N° 38-0814) / CoAl_2O_4 (JCPDS N° 44-0160) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467)	136

Figure 57 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 calcinés soumis aux irradiations micro-ondes	138
Figure 58 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des solides Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 calcinés soumis ou non aux irradiations micro-ondes	140
Figure 59 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis ou non aux irradiations micro-ondes	141
Figure 60 : Courbes de conversion du toluène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe soumis ou non aux irradiations micro-ondes	143
Figure 61 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons séchés (a) Co_xFe_2 -HT et (b) Co_xFe_2 -MW avec $2 \leq x \leq 8$. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt	150
Figure 62 : Spectres infrarouges des solides séchés (a) Co_xFe_2 -HT et (b) Co_xFe_2 -MW	153
Figure 63 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides Co_xFe_2 -HT séchés (a) Co_2Fe_2 -HT, (b) Co_4Fe_2 -HT, (c) Co_6Fe_2 -HT et (d) Co_8Fe_2 -HT	155
Figure 64 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides Co_xFe_2 -MW séchés (a) Co_2Fe_2 -MW, (b) Co_4Fe_2 -MW, (c) Co_6Fe_2 -MW et (d) Co_8Fe_2 -MW	156
Figure 65 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500 calcinés à 500 °C. C : $CoFe_2O_4$ (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; F : γ - Fe_2O_3 (JCPDS N° 04-0755).....	159
Figure 66 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des solides (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500 calcinés.....	161
Figure 67 : Spectres infrarouges des solides (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500 calcinés avec $2 \leq x \leq 8$	164
Figure 68 : Bilan énergétique pour l'SPX [217]	165
Figure 69 : Photopic O 1s des solides (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500, avec $2 \leq x \leq 8$...	167
Figure 70 : Photopic Co 2p des solides (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500, avec $2 \leq x \leq 8$..	168
Figure 71 : Photopic Fe 2p des solides (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500, avec $2 \leq x \leq 8$..	172
Figure 72 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des solides (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500 calcinés avec $2 \leq x \leq 8$	175
Figure 73 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co_xFe_2 -HT500 (trait plein) et Co_xFe_2 -MW500 (trait pointillé), avec $2 \leq x \leq 8$	178
Figure 74 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour Co_4Fe_2 , Co_6Fe_2 et le catalyseur commercial Pd/ Al_2O_3 calciné et réduit	180
Figure 75 : Tests de stabilité des catalyseurs Co_4Fe_2 -HT500 et Co_4Fe_2 -MW500 en oxydation du propène	183
Figure 76 : Tests de stabilité des catalyseurs Co_6Fe_2 -HT500 et Co_6Fe_2 -MW500 en oxydation du propène	184
Figure 77 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) après tests de stabilité des solides (a) Co_4Fe_2 -HT500, (b) Co_4Fe_2 -MW500, (c) Co_6Fe_2 -HT500 et (d) Co_6Fe_2 -MW500.....	185

Liste des tableaux

Tableau 1 : Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP) des différents COVs [19]	20
Tableau 2 : Tableau comparatif des systèmes catalytiques, issu de la bibliographie, pour l'oxydation totale du propène. T_{50} est la température à laquelle 50 % du réactif (propène) initial est converti.	29
Tableau 3 : Classement des matériaux selon leur comportement vis-à-vis d'une onde électromagnétique.....	48
Tableau 4 : Nomenclature des solides Co-Mg/Al-Fe avant et après traitement thermique	54
Tableau 5 : Paramètres cristallographiques et espace libre en intercouche des échantillons séchés	57
Tableau 6 : Valeurs comparatives des rayons ioniques et les électronégativités des différents cations bivalents et trivalents.....	57
Tableau 7 : Types de bandes infrarouges et leurs attributions correspondantes	59
Tableau 8 : Valeurs comparatives entre les pertes de masse théoriques et expérimentales (%) des échantillons séchés	63
Tableau 9 : Pourcentages massiques et théoriques et rapports molaires expérimentaux des échantillons Co-Mg/Al-Fe issus de la synthèse micro-ondes	64
Tableau 10 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour les échantillons Co-Mg/Al-Fe	66
Tableau 11 : Diamètres et volumes des pores des solides calcinés.....	69
Tableau 12 : Consommations totales d'hydrogène théoriques et expérimentales des oxydes $M_4(II)M_2(III)$ -HT500.....	74
Tableau 13 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène obtenues pour les différents catalyseurs.....	82
Tableau 14 : Valeurs comparatives des tailles des cristallites des solides avant et après test catalytique	83
Tableau 15 : Valeurs comparatives des surfaces spécifiques des solides avant et après test catalytique	83
Tableau 16 : Surfaces spécifiques des catalyseurs Co_4Fe_2 -HT et Co_4Fe_2 -OH avant et après calcination	86
Tableau 17 : Taille des cristallites et surfaces spécifiques des oxydes simples Co_3O_4 , Fe_2O_3 et de l'oxyde mixte Co_4Fe_2 -MM500	90
Tableau 18 : Activité catalytique des catalyseurs Co_4Fe_2 -HT500 et Co_3O_4 en fonction du pourcentage de cobalt	91
Tableau 19 : Tableau de prédiction du temps sous micro-ondes en fonction de la température de réaction [189]	95
Tableau 20 : Conditions expérimentales utilisées à différentes températures d'irradiations micro-ondes sur le catalyseur Co_4Fe_2 et la nomenclature avant et après calcination.....	97

Tableau 21 : Paramètres cristallographiques de l'échantillon Co_4Fe_2 séché soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif	99
Tableau 22 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ sont données à titre comparatif	101
Tableau 23 : Surfaces spécifiques avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif.....	101
Tableau 24 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène et consommations totales d'hydrogène expérimentales des oxydes $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT 500}$ sont données à titre comparatif.	107
Tableau 25 : Conditions expérimentales et nomenclature avant et après calcination du catalyseur Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes pendant 1 min.....	108
Tableau 26 : Paramètres cristallographiques de l'échantillon Co_4Fe_2 séché traité sous différentes puissances micro-ondes. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif	109
Tableau 27 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour l'échantillon Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif	110
Tableau 28 : Surfaces spécifiques avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif	111
Tableau 29 : Diamètres et volumes des pores du solide Co_4Fe_2 calciné traité sous différentes puissances micro-ondes (200 W, 80 W et 40 W). Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ sont données à titre comparatif	112
Tableau 30 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ sont données à titre comparatif	113
Tableau 31 : Nomenclature avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées	114
Tableau 32 : Paramètres cristallographiques de l'échantillon Co_4Fe_2 séché soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif	115
Tableau 33 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif.....	116
Tableau 34 : Surfaces spécifiques avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donnée à titre comparatif	117
Tableau 35 : Consommations totales d'hydrogène expérimentales (RTP) des oxydes $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif	120

Tableau 36 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène des oxydes Co_4Fe_2 -MW500 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. Les valeurs de Co_4Fe_2 -HT500 sont données à titre comparatif	122
Tableau 37 : Surfaces spécifiques, consommations totales d'hydrogène expérimentales, températures et activités catalytiques à taux de conversion de 20 % en propène pour différents catalyseurs à base de cobalt et de fer	122
Tableau 38 : Différentes masses du catalyseur MW500-1min diluées dans différentes masses de SiC	128
Tableau 39 : Nomenclature avant et après traitement thermique des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis aux irradiations micro-ondes	130
Tableau 40 : Paramètres cristallographiques et tailles des cristallites des échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 séchés soumis ou non aux irradiations micro-ondes	132
Tableau 41 : Valeurs des pertes de masse théoriques et expérimentales (%) des échantillons séchés	135
Tableau 42 : Pourcentages massiques expérimentaux et théoriques et rapports molaires expérimentaux des échantillons Mg_4Al_2 -MW500, Mg_4Fe_2 -MW500 et Co_4Al_2 -MW500	135
Tableau 43 : Surfaces spécifiques avant et après traitement thermique des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis ou non aux irradiations micro-ondes	137
Tableau 44 : Diamètres et volumes des pores des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 calcinés soumis ou non aux irradiations micro-ondes	139
Tableau 45 : Valeurs des consommations totales d'hydrogène théoriques et expérimentales, lors de la RTP, des oxydes $\text{M}_4(\text{II})\text{M}_2(\text{III})$ -MW500 et $\text{M}_4(\text{II})\text{M}_2(\text{III})$ -HT500	140
Tableau 46 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène obtenues pour les catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis ou non aux irradiations micro-ondes	142
Tableau 47 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en toluène obtenues pour les catalyseurs Co-Mg/Al-Fe soumis ou non aux irradiations micro-ondes	144
Tableau 48 : Tableau comparatif des ΔT_{50} entre l'oxydation du propène et du toluène	145
Tableau 49 : Nomenclature des solides Co_xFe_2 préparés par la voie conventionnelle et micro-ondes séchés et calcinés à 500 °C	148
Tableau 50 : Paramètres cristallographiques des échantillons séchés Co_xFe_2 -HT et Co_xFe_2 -MW avec $2 \leq x \leq 8$	152
Tableau 51 : Composition stœchiométrique et quantité maximale de molécule d'eau pour différents rapports molaires	154
Tableau 52 : Valeurs comparatives entre les pertes de masse théoriques et expérimentales (%) des échantillons Co_xFe_2 avec $2 \leq x \leq 8$	157
Tableau 53 : Pourcentages massiques et rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ théoriques et expérimentaux des échantillons Co_xFe_2 -HT500 et Co_xFe_2 -MW500	158
Tableau 54 : Valeurs comparatives des surfaces spécifiques avant et après traitement thermique des solides Co_xFe_2 -HT et Co_xFe_2 -MW avec $2 \leq x \leq 8$	160
Tableau 55 : Diamètres et volumes des pores des solides Co_xFe_2 -HT500 et Co_xFe_2 -MW500 calcinés avec $2 \leq x \leq 8$	162

Tableau 56 : Energie de liaison, pourcentage des aires des pics du photopic O 1s des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$	166
Tableau 57 : Energie de liaison des photopic s Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ et la différence d'énergie ΔE des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$	170
Tableau 58 : Energie de liaison du photopic Co $2p_{3/2}$ et le rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$	171
Tableau 59 : Energie de liaison du photopic Fe $2p_{3/2}$ et le rapport Co/Fe des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$	173
Tableau 60 : Consommation d'hydrogène théorique en fonction des différents rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	176
Tableau 61 : Consommations totales d'hydrogène théoriques et expérimentales des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$	177
Tableau 62 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène obtenues pour les différents catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ avec $2 \leq x \leq 8$	179

Résumé

Ce travail vise l'étude de l'oxydation catalytique des Composés Organiques Volatils (COVs). L'objectif principal est de trouver des matériaux catalytiques qui sont des alternatives aux métaux nobles très onéreux. La recherche des matériaux catalytiques actifs, sélectifs, stables dans le temps et à base de métaux de transition est abordée. Afin d'améliorer les performances catalytiques des métaux de transition, la dispersion de l'espèce métallique doit être optimisée en utilisant une méthode de synthèse adéquate. Les différents solides préparés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques : la Diffraction des Rayons X (DRX), les Analyses Thermiques (ATD/ATG), la Spectroscopie Infrarouge (IR), la Réduction en Température Programmée (H_2 -RTP), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)... De plus, les oxydes obtenus ont été testés dans les réactions d'oxydation totale du COV propène.

En premier lieu, nous avons focalisé notre travail sur la préparation d'une série d'oxydes mixtes Co-Mg/Al-Fe par voie hydrotalcite afin d'obtenir des propriétés intéressantes en catalyse hétérogène. Cette étude consiste surtout à évaluer la substitution des cations bivalents et trivalents. Il s'est avéré que le solide contenant à la fois du cobalt et du fer (CoFe) possède l'activité catalytique la plus élevée. L'intérêt de la voie hydrotalcite par rapport à d'autres méthodes de synthèse, telles que la méthode classique et le mélange mécanique des oxydes a été mis en évidence.

En second lieu, l'utilisation des irradiations micro-ondes lors de la synthèse des matériaux hydrotalcites a été également étudiée comme une méthode de synthèse non-conventionnelle. Un effet bénéfique a été observé avec l'utilisation des micro-ondes dû principalement à des surfaces spécifiques plus élevées et à une meilleure réductibilité des espèces oxydes. En outre, cette étude vise également la mise au point de cette nouvelle méthode. De ce fait, l'optimisation de la température, durée et puissance des irradiations micro-ondes a été effectuée sur le solide CoFe, afin de montrer l'influence de chaque paramètre sur les propriétés physico-chimiques des matériaux.

En troisième lieu, la synthèse d'une série de catalyseurs par voie hydrotalcite avec différentes teneurs en Co^{2+} et Fe^{3+} a été effectuée. L'influence du rapport molaire sur la structure hydrotalcite a été montrée. Une comparaison entre ces solides et ceux préparés par la méthode micro-ondes a été également abordée.

Mot-clé : COV ; Hydrotalcite ; Micro-ondes ; Oxyde de cobalt ; Oxyde de fer ; Propène

Abstract

This work aims to study the catalytic oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs). The main objective is to find catalytic materials that are alternatives to very expensive noble metals. The search for transition metal based catalysts is investigated. Furthermore, to improve the catalytic performance of the transition metals, their dispersion must be optimized using an adequate synthetic method. The various prepared solids were characterized by different physicochemical techniques: X-Ray Diffraction (XRD), Thermal Analysis (TDA/TGA), Infrared Spectroscopy (IR), Temperature Programmed Reduction by hydrogen (H_2 -TPR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)... Moreover, the obtained oxides were tested in the total oxidation of the VOC propene.

Firstly, we focused our work on the preparation of a series of Co/Fe hydrotalcites-like samples by the traditional co-precipitation method. This study consists mainly of evaluating the substitution of bivalent and trivalent cations. It has been found that the solid containing both cobalt and iron (CoFe) has the highest catalytic activity. The interest of the hydrotalcite route compared to other methods of synthesis, such as the classical method and the mechanical mixing of oxides was put into evidence.

Secondly, the use of microwave irradiation during the synthesis of hydrotalcite materials has also been studied as an unconventional method of synthesis. A beneficial effect has been observed with the use of microwaves due mainly to higher specific surface areas and better reducibility of the oxide species. In addition, an optimization of the temperature, duration, and power of the microwave irradiations was carried out on the CoFe solid, in order to show the influence of each parameter on the physico-chemical properties of the materials.

Thirdly, the synthesis of a series of hydrotalcite catalysts with different ratio of Co^{2+} and Fe^{3+} was carried out. The influence of the molar ratio on the hydrotalcite structure has been shown. A comparison between these solids and those prepared by the microwave method was also discussed.

Keyword: VOC; Hydrotalcite; Microwaves; Cobalt oxide; Iron oxide; propene

Introduction générale

L'air est un élément indispensable pour survivre et donc la qualité de l'air que nous respirons n'en est pas moins importante. L'air inspiré constitué normalement d'oxygène, d'azote et de dioxyde de carbone, peut aussi contenir en fonction de l'environnement qui nous entoure, des polluants atmosphériques qui affectent la santé humaine. Or, la composition atmosphérique a été gravement modifiée depuis l'ère industrielle et avec la croissance de la population humaine.

En effet, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) indique que près de 7 millions de personnes sont décédées en 2012 du fait de l'exposition à la pollution atmosphérique [1]. L'OMS estime qu'au niveau mondial, 1,3 million de personnes meurent chaque année à cause de la pollution atmosphérique dans les villes. Une enquête menée en 2013 par les experts du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de l'OMS a montré que la pollution atmosphérique extérieure est cancérigène [2]. D'après une étude effectuée au Liban sur la qualité de l'air, près de 350 décès par an (sur 4 millions d'habitants) sont liés à la pollution atmosphérique [3]. En effet, la région méditerranéenne est connue pour être une région gravement touchée par la pollution atmosphérique [4]. D'après les données de l'Organisation Mondiale de la Santé de Globcan 2012, le Liban possède le nombre le plus élevé du cancer de poumons dans le monde Arabe [5].

Tous ces chiffres confirment donc que la pollution de l'air est désormais le principal risque environnemental pour la santé dans le monde.

Parmi les polluants atmosphériques, figurent les Composés Organiques Volatils (COVs). La grande volatilité de ces composés leur permet de se propager facilement dans l'air loin de la source d'émission. De ce fait, les COVs sont devenus des composants impliqués en chimie atmosphérique et participent à des réactions photochimiques dans la basse atmosphère. Les COVs jouent ainsi un rôle majeur dans le cycle de l'ozone, provoquant la formation de l'ozone troposphérique (mauvais ozone) et le réchauffement planétaire. De plus, de nombreux COVs mettent directement notre santé en danger et peuvent provoquer des cancers.

Conscients de l'existence du problème de pollution, beaucoup de pays ont mis en place des directives, législations et réglementations dont l'objectif est de réduire ces émissions, afin de diminuer leur impact.

Quand les COVs ne peuvent pas être traités à la source, l'oxydation catalytique est l'une des principales solutions pour diminuer considérablement leurs émissions. Cette voie permet de convertir les COVs en sous-produits non toxiques (CO_2 et H_2O).

Cette oxydation en présence d'un catalyseur permet d'abaisser la température de traitement de plusieurs centaines de degrés (entre 200 et 500 °C) par rapport à un traitement thermique classique, ce qui entraîne une diminution de la consommation du combustible (gaz naturel ou fuel) d'où une économie d'énergie [6]. Par ailleurs, sa grande

sélectivité permet d'éviter la formation de sous-produits polluants, comme les NO_x, le CO, résultant de l'oxydation incomplète des COVs, contrairement à d'autres techniques telles que l'incinération thermique [7][8], qui est actuellement la technique la plus utilisée. Par contre, le défi pour ce type de traitement réside dans le bon choix des catalyseurs. En effet, au cours des dernières années, le domaine de la catalyse est en recherche intensive pour la conception de catalyseurs efficaces pour l'oxydation des COVs. Différents types de catalyseurs peuvent être envisagés en oxydation catalytique. Le fort pouvoir oxydant des métaux précieux [9][10] (en particulier Pt et Pd) leur confère une activité élevée. Cependant, le problème de frittage à haute température, provoque une perte de leurs performances. De même, leurs quantités limitées et leurs coûts élevés présentent des inconvénients majeurs qui, par conséquent, ont obligé les chercheurs à se focaliser sur l'utilisation des oxydes de métaux de transition. Bien qu'ils soient légèrement moins actifs, les catalyseurs à base de d'oxydes de métaux de transition sont plus résistants à l'empoisonnement (chlore, soufre...), plus disponibles et moins onéreux.

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) et le laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux (LCPM). Le travail se focalise sur le développement de matériaux catalytiques peu onéreux, actifs à basse température et stables dans le temps pour l'oxydation totale des composés organiques volatils (COVs). Les catalyseurs utilisés dans ce travail sont à base de métaux de transition, qui ont déjà fait leurs preuves en oxydation des COVs.

Afin d'améliorer les performances catalytiques des métaux de transition, la dispersion de l'espèce métallique doit être optimisée en utilisant une méthode de synthèse adéquate. Dans cette optique, nous avons focalisé notre travail sur la préparation d'oxydes de métaux de transition par voie hydrotalcite. En fait, les composés de type hydrotalcite mènent à la formation, après traitement thermique, d'oxydes mixtes de type spinelles ayant des propriétés intéressantes en catalyse hétérogène telles qu'une aire spécifique élevée, le non-respect de la stœchiométrie, une bonne homogénéité et une bonne dispersion de la phase active. De plus, des études récentes ont montré l'intérêt d'utiliser les micro-ondes pour la préparation des catalyseurs [11].

Ainsi, les objectifs de ce travail de thèse reposent sur :

- (i) la synthèse de matériaux à base de métaux de transition par la voie hydrotalcite.
- (ii) l'optimisation d'une nouvelle méthode de synthèse non-conventionnelle qui consiste à préparer des matériaux hydrotalcites en présence d'irradiations micro-ondes (MW).
- (iii) l'étude des différents catalyseurs dans la réaction d'oxydation des COVs.

Pour ce travail de thèse, le propène est principalement choisi comme molécule modèle des composés alcènes, puisqu'il se trouve dans plusieurs émissions anthropogéniques (industrielles et automobiles). En effet, le propène possède un Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP) le plus élevé parmi la famille des alcènes et peut causer des troubles dans le système respiratoire et dans le système nerveux. De même, l'oxydation totale du toluène sera évaluée dans le chapitre III. Le toluène est choisi comme molécule représentative des substances aromatiques (les BTEX) qui sont généralement difficiles à oxyder. Le toluène est un polluant dangereux pour la santé de l'homme et il présente un PCOP élevé. Le toluène est émis par les sources fixes et il est présent dans de nombreux rejets automobiles et industriels.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier consiste en un travail de recherche bibliographique menée autour des composés organiques volatils (COVs), leurs émissions en France et au Liban. Dans le but de contrôler ces polluants atmosphériques, l'accent sera mis ensuite sur les différentes techniques de réduction des émissions des COVs. Une étude sur l'oxydation catalytique et les différents types de catalyseurs utilisés pour ce traitement sera faite. En particulier, les matériaux hydrotalcites et leurs différentes méthodes de préparation seront présentés. La synthèse en présence des irradiations micro-ondes, une méthode non conventionnelle pour la synthèse de ces matériaux, sera ensuite détaillée. L'objectif est de présenter le sujet et d'argumenter le choix des matériaux catalytiques utilisés ainsi que le choix des méthodes de synthèse.

Le deuxième chapitre présentera la synthèse des catalyseurs à base des métaux de transition préparés par la voie hydrotalcite. L'ensemble des dispositifs expérimentaux (techniques physico-chimiques, tests catalytiques) ainsi que les conditions expérimentales utilisées dans ce travail seront également décrits. Ce chapitre consistera principalement en l'étude de l'influence de la substitution du cation bivalent magnésium par le cobalt et le cation trivalent aluminium par le fer. L'oxydation du propène en présence de ces catalyseurs sera étudiée.

Le troisième chapitre sera consacré à l'utilisation d'une nouvelle méthode non-conventionnelle qui consiste à soumettre, pendant la phase de maturation, les solides de type hydrotalcite à des irradiations micro-ondes. Les différents résultats obtenus dans le chapitre II ont mené à choisir d'étudier, plus en détails, l'oxyde mixte de cobalt et de fer. Une optimisation des différents paramètres de la méthode micro-ondes a été effectuée en fonction des performances catalytiques des solides à base de cobalt et de fer vis-à-vis de l'oxydation du propène. Les conditions expérimentales optimales seront ainsi tirées et

utilisées pour évaluer les oxydes mixtes Co-Mg/Al-Fe en oxydation totale du propène et du toluène.

Le quatrième chapitre traitera l'influence du rapport des cations bivalents et trivalents sur la structure hydrotalcite. La synthèse d'une série de catalyseurs par voie hydrotalcite avec différentes teneurs en Co^{2+} et Fe^{3+} est décrite. Une comparaison entre ces solides et ceux préparés par la méthode micro-ondes sera également abordée. L'évaluation des performances catalytiques des différents solides dans la réaction d'oxydation totale du propène ainsi que des tests de stabilité feront également l'objet de ce quatrième chapitre.

Enfin, ce travail se terminera par une conclusion générale qui fera ressortir les principaux résultats ainsi que les perspectives envisagées.

Chapitre I : Etude bibliographique

Dans ce chapitre, une brève introduction sur la pollution atmosphérique est donnée. Ensuite, une présentation sur les Composés Organiques Volatils, leurs sources d'émissions ainsi que leurs comportements dans l'atmosphère et les dangers qu'ils provoquent est envisagée. Par la suite, les différentes techniques pour les éliminer, notamment le traitement par oxydation catalytique seront présentées. Une étude sur les différents types de catalyseurs utilisés pour ce traitement sera faite. Une étude bibliographique sur les catalyseurs à base de métaux de transition et plus précisément les oxydes de cobalt et de fer sera ensuite présentée. Une description de la structure hydrotalcite, utilisée dans ce travail, ses différentes applications et méthodes de préparation sera détaillée. Finalement, une étude bibliographique sur les irradiations micro-ondes, une méthode non conventionnelle pour la synthèse de ces matériaux sera faite.

I.A. Pollution atmosphérique

I.A.1. Généralités et définition

La pollution atmosphérique est définie comme étant toute contamination de l'environnement par tout agent chimique, physique et biologique qui se trouve au-delà de sa concentration normale modifiant ainsi les caractéristiques de l'atmosphère. Cette pollution est plus accentuée en ville où se concentrent voitures, camions, industries... ou à certains moments comme l'absence de vent et une période de chaleur.

I.A.2. Composition atmosphérique

L'atmosphère est l'enveloppe gazeuse entourant la Terre qui est composée de 2 % de vapeur d'eau et 98 % d'air sec : 78 % de diazote, 21 % de dioxygène et 1 % de gaz restant (Ar, H, He, gaz carbonique...). L'atmosphère protège la vie en réchauffant la surface par effet de serre et en absorbant le rayonnement solaire ultraviolet par l'ozone stratosphérique (bon ozone) comme le montre la figure 1. La présence de certains polluants en concentration élevée provoque la formation d'ozone troposphérique (mauvais ozone) qui intensifie également l'effet de serre en captant les rayonnements infrarouges réfléchis par la surface de la Terre [12].



Figure 1 : Schéma simplifié des couches atmosphériques [13]

I.A.3. Classement des polluants atmosphériques

Les polluants de l'air se divisent en deux catégories (particules et polluants gazeux) [14][15].

- Les particules : PM_{10} et $PM_{2,5}$ sont des particules ayant des diamètres aérodynamiques inférieurs à 10 et 2,5 μm respectivement formées par l'érosion des sols et par conversion gaz-particule.
- Les polluants gazeux : oxydes d'azote (NO_x), oxydes de carbone (CO_x), hydrocarbures (HC), composés organiques volatils (COVs), acides sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3)...

Ces polluants se divisent en deux sous-catégories, les **polluants primaires** qui sont émis directement par la source et les **polluants secondaires** qui résultent de la transformation physico-chimique et photochimique des polluants primaires comme par exemple l'ozone O_3 qui résulte de la pollution par les COVs et les oxydes d'azote [15].

I.B. Composés Organiques Volatils (COVs)

I.B.1. Définition

Les composés organiques volatils (COVs) sont des molécules formées d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène qui se trouvent à l'état gazeux et qui peuvent aussi contenir d'autres éléments tels que le soufre, le phosphore, l'azote et des halogènes. Il existe une ambiguïté dans la définition des COVs selon leur composition chimique et leur réactivité photochimique. Mais d'un point de vue légal, le Conseil Européen définit les

COVs par l'article 2 de la directive 1999/13/CE (COV) comme étant tout composé avec une pression de vapeur, de plus de 0,01 kPa à la pression (760 mmHg) et à la température (293,15 K) normale [16]. Selon la directive NEC (National Emission Ceilings), N° 2001/81/CE, un COV est tout composé organique découlant des activités humaines, autre que le méthane, et capable de produire des oxydants photochimiques avec les oxydes d'azote en présence de lumière solaire [17].

D'après ces définitions, un très grand nombre de composés organiques peut être considéré comme COV. Exception est faite pour le méthane d'où le terme composés organiques volatils non méthaniques (COVNM). En fait, le méthane est d'origine naturelle et agricole. De plus, il est un composant peu réactif, considéré comme un gaz à effet de serre plutôt qu'un polluant photochimique [18].

I.B.2. Classification

D'après les différentes définitions, nous pouvons classer les composés organiques volatils selon plusieurs critères et paramètres physiques.

I.B.2.a. Structure des COVs

Nous distinguons différents types et familles de COVs :

- les hydrocarbures linéaires, saturés ou non (alcanes et alcènes)
- les Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (HAM) ou Polycycliques (HAP)
- les COVs oxygénés (aldéhydes, alcools, cétones ou esters)
- les COVs chlorés et soufrés
- les Chlorofluorocarbones (CFC)

I.B.2.b. Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP)

Selon leurs natures et leurs propriétés chimiques, les COVs sont aussi classés selon leur capacité à participer dans les réactions atmosphériques et par conséquent à générer de l'ozone troposphérique. L'échelle de Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP) a été développée par Derwent et al. [19]. Cette échelle prend en compte la variation de la quantité d'ozone formée due à l'émission d'un COV en prenant comme référence l'éthylène. Le PCOP est évalué de la manière suivante :

$$\text{PCOP} = \frac{\text{Augmentation de la concentration en } O_3 \text{ en présence du COVNM}^*}{\text{Augmentation de la concentration en } O_3 \text{ en présence de l'éthylène}} \times 100$$

* COVNM signifie COV non méthanique.

D'après le tableau 1 regroupant différents COVs avec leurs PCOP, nous remarquons que le propène possède le PCOP le plus élevé parmi la famille des alcènes avec une valeur de 112 ; une valeur très élevée comparée à celle des composés aromatiques [19].

Tableau 1 : Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP) des différents COVs [19]

Familles de COVs	COVs	PCOP
Alcanes	Propane	17
	n-hexane	48,2
Alcènes	Styrène	14,2
	Propène	112
Alcynes	Acétylène	8,5
Aromatiques (BTEX)	Benzène	21,8
	Toluène	63,7
	Ethylbenzène	73
	Xylène	109

I.B.2.c. Propriétés physiques

Un autre paramètre physique est pris en considération pour classier les différents types de COVs. Ces derniers sont également groupés selon leurs gammes de températures d'ébullition. Selon la norme NF ISO 16000-6 [20], nous distinguons entre :

- Composés très volatils : < [50-100 °C]
- Composés volatils : [50-100 °C] à [240-260 °C]
- Composés semi-volatils : [240-260 °C] à [380-400 °C]

I.B.3. Source d'émission

Les COVs peuvent provenir de plusieurs sources, groupées essentiellement en deux grandes catégories : ceux **d'origine naturelle** provenant principalement des végétations (ex. terpène), animaux, feux de forêts et tempêtes de poussières, et ceux **d'origine anthropique** qui se divisent également en deux catégories [18] :

- La pollution intérieure qui provient principalement des produits ménagers tels que les matériaux isolants, les solvants, les produits de nettoyage, les imprimantes, les restaurants et les cuisines domestiques, les peintures, les vernis, le tabagisme et les mauvaises pratiques de chauffages.
- La pollution extérieure qui provient de la circulation des véhicules, de la combustion des huiles et des combustibles fossiles ainsi que des procédés industriels (les usines chimiques, les usines de composants électroniques, pharmaceutiques, les raffineries, les constructeurs automobiles, les fabricants de produits alimentaires, les fabricants de textiles).

I.B.3.a. Emissions en France

Les émissions de COVNM (en kt/an) sur la période 1988-2014 (estimation pour l'année 2014) et leur répartition par secteurs d'activité pour les années 1990, 2000, 2010 et 2013 en France métropolitaine sont présentées dans la figure 2.

Plusieurs sources contribuent aux émissions des COVNM dans l'atmosphère en France. Mais quel que soit le secteur, la principale source d'émission des COVNM est l'utilisation des solvants. En 2013, le résidentiel / tertiaire était le premier secteur contribuant aux émissions de COVNM avec 40 % des émissions totales.

Cependant, l'évolution des émissions totales entre 1988 (2523 kt) et 2014 (748 kt) montre une forte diminution liée principalement à quatre secteurs :

- Transport routier
- Secteur résidentiel / tertiaire
- Industrie manufacturière
- Transformation d'énergie

En effet, la réduction importante dans le secteur des transports routiers est due d'une part à l'équipement des véhicules essence en pots catalytiques depuis 1993 et d'autre part à l'utilisation croissante de véhicules diesel moins émetteurs de COVNM. Par conséquent, ce secteur qui occupait la première position en 1990 avec 39 % des émissions totales est passé à la troisième position en 2013 avec seulement 14 % des émissions totales. La diminution d'émissions dans le secteur résidentiel / tertiaire est due à la substitution des solvants par des produits sans solvant ou à plus faible teneur. En ce qui concerne l'industrie manufacturière, la réduction des émissions s'explique par le développement de différentes techniques de traitement des COVNM afin de réduire leurs émissions à la source. De même, les améliorations en matière de stockage et de distribution des hydrocarbures sont responsables de la baisse des émissions des COVNM du secteur transformation d'énergie.

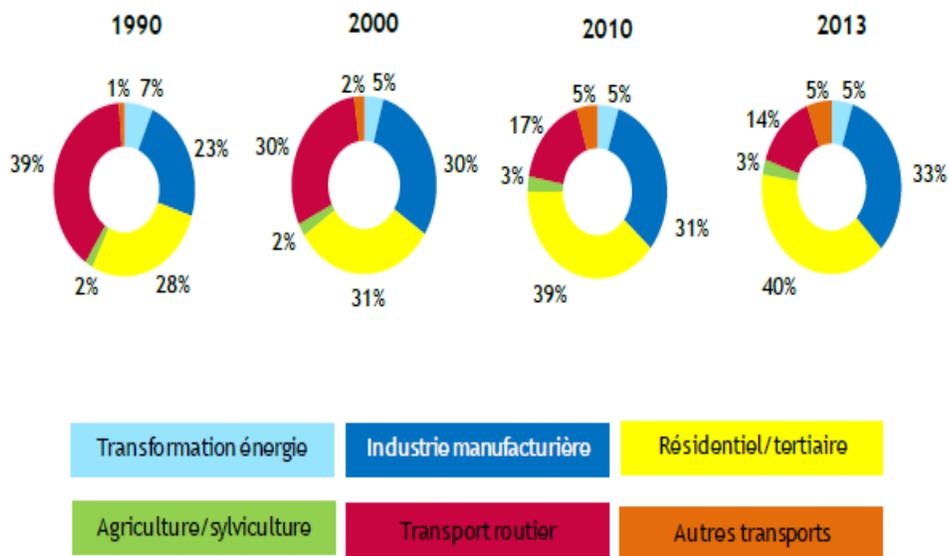
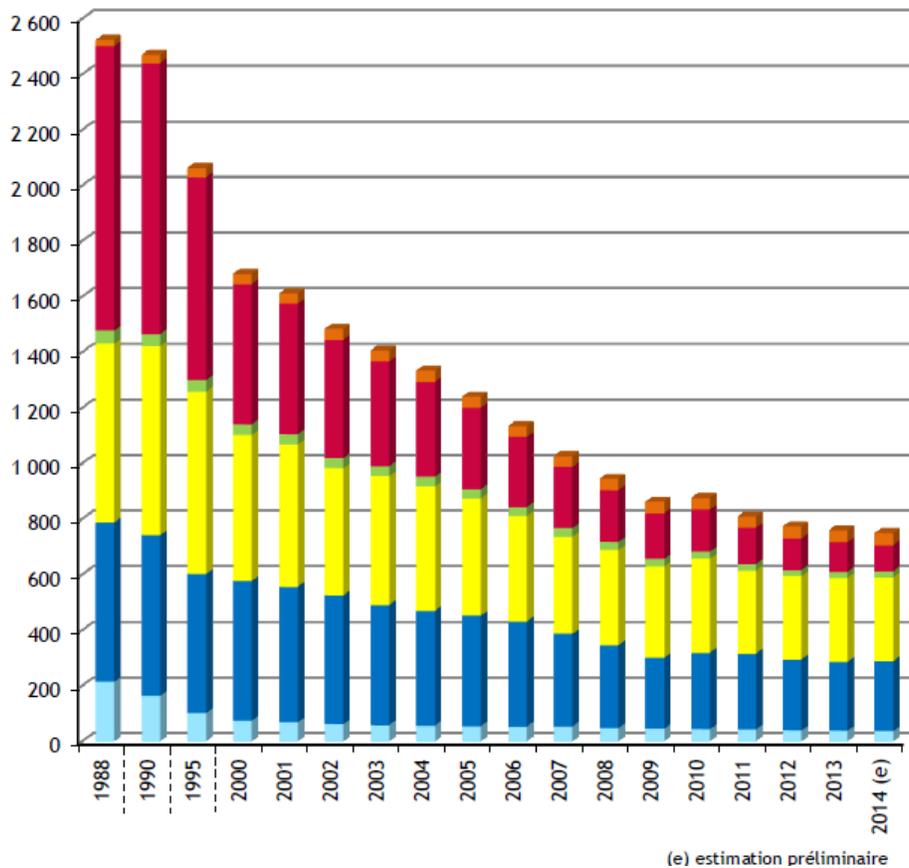


Figure 2 : Evolution des émissions de COVNM sur la période 1988-2014 et leur répartition par secteurs d'activité pour les années 1990, 2000, 2010 et 2013 en France métropolitaine [21]

I.B.3.b. Emissions au Liban

Plusieurs études ont été menées dans différentes régions au Liban afin de pouvoir examiner les émissions et les polluants qui se trouvent dans l'atmosphère. Plusieurs secteurs contribuent à la pollution atmosphérique, surtout les véhicules, le secteur industriel et le secteur de l'énergie. Ces émissions diffèrent par leurs présences et leurs concentrations en fonction de plusieurs facteurs : distribution spatiale, variation temporelle, source naturelle, densité de population [22]. En ce qui concerne les COVNM, ils sont principalement émis par le secteur des transports routiers. Il faut noter qu'au Liban, les émissions élevées de COVNM par les sources mobiles sont reliées au fait que les véhicules personnels sont le mode de transport dominant et non pas les transports en commun. Toutefois, les sources naturelles contribuent aussi à une émission très importante des COVNM qui était de 22 % en 2010 [23].

La Première Communication Nationale du Liban à la CCNUCC (Convention des Nations Unies sur les Changements Climatiques) a décrit la contribution des différentes industries à la pollution de l'air au Liban. Par exemple, les émissions de COVNM sont principalement produites durant l'asphaltage des routes [24].

La Seconde Communication Nationale (SCN) à la CCNUCC fournit une analyse détaillée des émissions nationales pour l'année de référence 2000. La figure 3 résume la contribution de plusieurs secteurs aux émissions des COVNM en 2005. Nous pouvons voir clairement que l'industrie manufacturière et de construction est la source majeure de ces polluants atmosphériques [24].

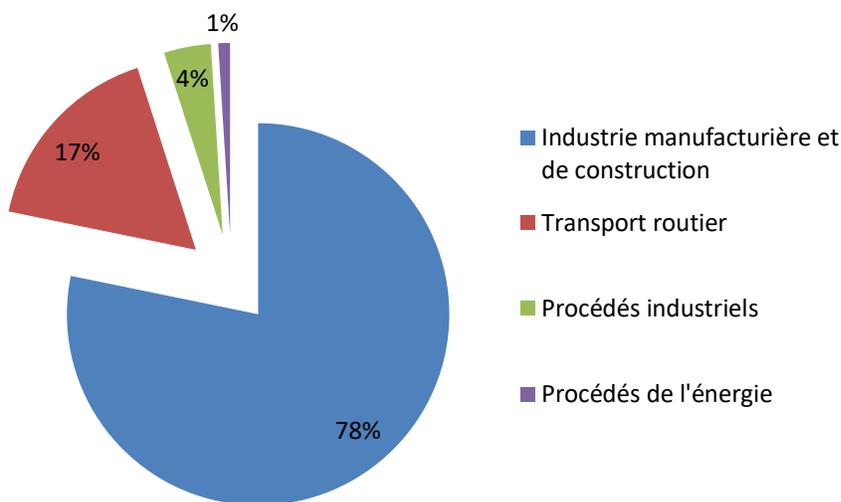


Figure 3 : Contribution des activités économiques aux émissions nationales de COVNM au Liban (2005)

I.B.4. Impacts et dangers

I.B.4.a. Impact sur l'environnement

Les COVs sont connus pour être l'un des groupes de composants majeurs contribuant à la pollution de l'air pour plusieurs raisons.

- Polluants directs :

Pour les végétaux, les COVs contribuent aux dégradations forestières en accentuant le pouvoir acidifiant des oxydes de soufre et d'azote.

- Précurseurs de l'ozone dans l'air :

D'autres effets indirects tels que le réchauffement planétaire et le changement climatique sont dus partiellement aux COVs.

En fait, les COVs dans l'air affectent la chimie atmosphérique, puisque les radicaux générés par ces COVs vont réagir avec l'oxygène pour former le dioxyde d'azote NO_2 , laissant ainsi l'ozone O_3 s'accumuler en provoquant un déséquilibre dans le cycle de Chapman. L'ozone troposphérique formé aura ainsi un impact sur les végétaux en altérant leur résistance et en accélérant leur vieillissement [18]. De ce fait, la photosynthèse sera perturbée puisque la capacité à capter le CO_2 par les végétaux sera atténuée, ce qui accentuera le réchauffement climatique (figure 4).

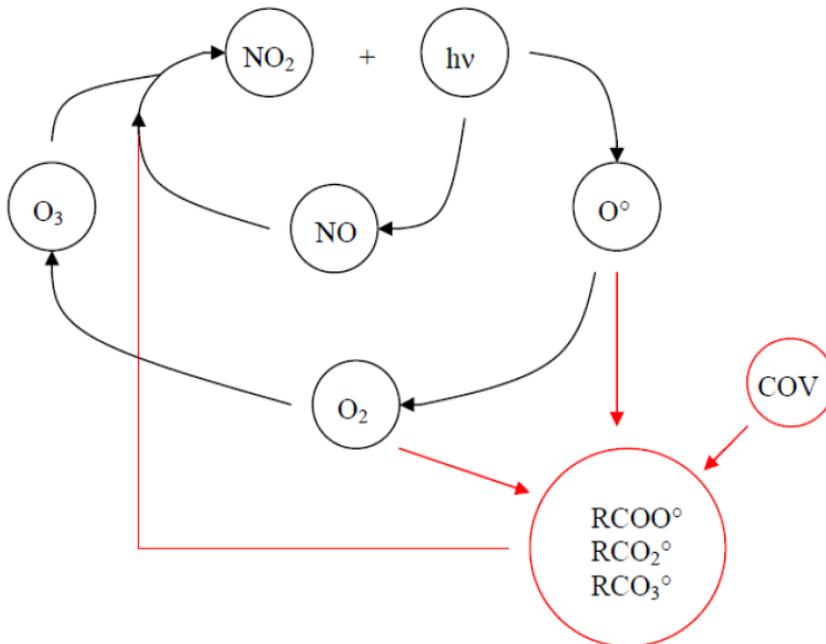


Figure 4 : Cycle de Chapman (traits noirs). Les traits rouges indiquent la perturbation de ce cycle par les COVs [25]

I.B.4.b. Impact sur la santé humaine

En général, les émissions des COVs ont un impact direct sur l'homme et sa santé. Plusieurs symptômes et signes sont associés à l'exposition aux COVs tels que l'irritation de la gorge, des yeux et du nez, les maux de tête, la perte de coordination, les nausées ainsi que quelques réactions allergiques de la peau. Plusieurs COVs ont des organes cibles. Ils peuvent même causer le cancer dans divers organes humains [18]. Citons parmi les COVs les plus nocifs, les Cancérogènes, Mutagènes, Reprotoxiques, connus sous le nom CMR : le benzène, le formaldéhyde, le toluène...

L'étendue et la nature de l'effet sur la santé dépendent de nombreux facteurs, y compris le niveau et la durée d'exposition.

I.B.5. Techniques de traitements

Selon le protocole de Göteborg, le niveau d'émission maximal de COVs d'ici à 2020 dans les pays membres de l'Union Européenne devrait être réduit de près de moitié par rapport à l'année de base 2000. Par conséquent, il existe plusieurs techniques primaires et secondaires qui permettent de les réduire.

I.B.5.a. Réduction à la source (techniques primaires)

Avant d'envisager le traitement des effluents industriels chargés en COVs, il est nécessaire d'essayer de réduire les émissions de COVs à la source, en d'autres termes, de limiter ces émissions. Ceci peut être envisagé soit par l'usage de nouveaux produits et par conséquent une réduction des teneurs en solvants organiques, soit par l'emploi de nouveaux procédés moins polluants [26].

Ces limitations ne sont pas toujours applicables, surtout lorsqu'elles sont accompagnées de contraintes techniques ou financières. De ce fait, le développement de nouvelles méthodes efficaces pour l'élimination des COVs est obligatoire.

I.B.5.b. Traitement des effluents (techniques secondaires)

Les traitements des COVs peuvent être classés en deux catégories bien distinctes comme l'illustre la figure 5 :

Chaque méthode a ses limitations en fonction du composé organique, de sa concentration et de la source d'émission.

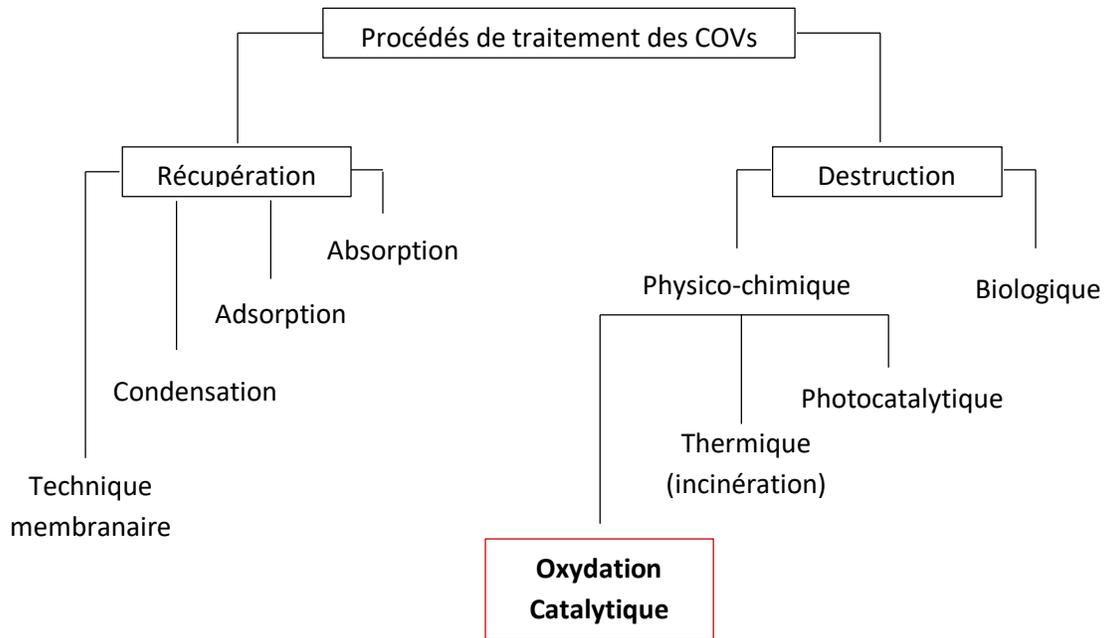


Figure 5 : Techniques secondaires de traitement des COVs

Les méthodes de récupération :

Le principe réside dans l’optimisation maximale de l’utilisation des COVs.

- **Technique membranaire :** il s’agit d’une opération de récupération de certains COVs : toluène, chlorure de vinyle. C’est une méthode qui consiste à séparer sélectivement les composés à travers une membrane polymère semi-perméable. En effet, l’air chargé de COVs est en contact avec une face de la membrane et l’autre face est maintenue en dépression. Par contre, les membranes développées pour cette technique, sont relativement coûteuses et peu stables [27].
- **Adsorption :** cette méthode est utilisée dans les applications utilisant des solvants et des peintures. Il s’agit d’une technique applicable sur les faibles concentrations de COVs hautement dilués. C’est un phénomène de transfert d’une molécule depuis la phase gazeuse vers la surface d’un solide.
- **Absorption :** c’est une méthode utilisée dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agroalimentaires. Ce traitement consiste à faire passer les COVs (environ entre 500 et 5000 ppm) [26] de l’effluent gazeux vers un liquide de lavage (ex. eau ...).
- **Condensation :** elle est utilisable pour les faibles débits et les hautes concentrations (> 5000 ppm) [28]. Les COVs se condensent à une température inférieure à celle d’ébullition et sont ainsi récupérés. L’élimination des COVs à faible point d’ébullition peut exiger un refroidissement intense, ce qui entraîne des coûts élevés [27].

Les méthodes de destruction :

Dans cette optique, les COVs sont détruits. Ces techniques sont utilisées dans le cas de mélanges complexes.

- Oxydation catalytique : cette technique met en jeu des catalyseurs. Les COVs sont oxydés en CO₂ et H₂O à des températures entre 250 °C et 500 °C.
- Oxydation thermique (incinération) : les COVs sont considérés comme des combustibles et sont oxydés en CO₂ et H₂O à des températures élevées entre 700 °C et 1000 °C.
- Photocatalyse : elle repose sur la dégradation des polluants par une oxydation catalytique activée par une source de lumière ultraviolette (soleil ou lampe UV). Le catalyseur est un oxyde métallique. Le plus souvent utilisé est le TiO₂ posé sur un support inerte (papier, verre).
- Oxydation biologique : elle consiste à mettre des micro-organismes (bactéries, levures, moisissures ...) en suspension dans un liquide ou à les déposer sur un solide arrosé. Le principe consiste à utiliser la capacité de ces micro-organismes à dégrader les COVs qui doivent être biodégradables et solubles. Cette technique est utilisée surtout dans le domaine des stations d'épuration et des industries agroalimentaires.

I.C. Traitement catalytique des COVs

L'une des méthodes les plus efficaces dans l'élimination des COVs est l'oxydation catalytique. En effet, la catalyse hétérogène occupe une place importante dans la majorité des procédés industriels de conversion d'énergie et de dépollution. L'avantage majeur de cette technique est qu'elle permet le traitement d'effluents contaminés avec de faibles concentrations de COVs (< 1%) [29]. De plus, l'oxydation catalytique, à cause de la présence d'un catalyseur, représente une approche écologique puisqu'elle est à haute efficacité à de faibles températures, et par conséquent à de faibles consommations d'énergie. Contrairement à l'oxydation thermique où plusieurs polluants secondaires sont formés, tels que CO, NO_x, HCl, SO₂, dioxines et furanes, l'oxydation catalytique présente une faible production de polluants secondaires en particulier les NO_x [8][30].

I.C.1. Types de catalyseurs

Deux grandes familles de phases actives sont essentiellement utilisées dans l'oxydation catalytique des COVs, séparément ou en combinaison : les métaux nobles [9][10] et les oxydes de métaux de transition [31][32]. Ces phases actives peuvent se trouver soit supportées ou soit massiques. Les métaux les plus concernés jusqu'à présent sont les métaux 3d (Fe, Co, Mn, Ni et Cu), les éléments 4d (ex. Rh, Pd, et Ag) et les éléments 5d

représentés par le Pt, sauf Ru (4d) et Ir (5d) qui présentent des applications limitées [33]. Les métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ag) malgré leurs performances catalytiques très élevées dans l'oxydation des COVs à basse température, sont onéreux suite à leur faible abondance [34]. Les études actuelles se focalisent plutôt sur les catalyseurs à base des métaux de transition qui sont moins chers, plus abondants, plus résistants à l'empoisonnement et dont les activités catalytiques peuvent être optimisées en contrôlant leurs structures cristallines, leurs morphologies et les propriétés de surface [35]. Mais ces oxydes de métaux de transition sont à la fois des catalyseurs d'oxydation ménagée et d'oxydation totale. Les plus actifs en oxydation totale sont les semi-conducteurs de type P (possédant un réseau déficient en électrons et la conductivité électrique dépend alors du déplacement de « trous » chargés positivement au sein du réseau) ; ils adsorbent rapidement et facilement l'oxygène car les électrons provenant du cation peuvent se combiner avec l'oxygène pour former des espèces actives de type O^- . Durant ces dernières années, la réactivité catalytique des oxydes des métaux de transition tels que les oxydes de cuivre, cobalt, manganèse et fer [7][8][31][36][37] a été largement étudiée vis-à-vis de l'oxydation totale des COVs.

Un comparatif des différents catalyseurs à base de métaux nobles et de métaux de transition, issu de la littérature, pour l'oxydation catalytique du propène est présenté dans le tableau 2.

Malgré leurs activités plus élevées, les métaux nobles sont toujours utilisés en quantité trop faible et supportés sur différents type de support. En revanche, plusieurs facteurs influencent les propriétés du support, tels que : méthode de préparation, la phase active supportée, stabilité thermique. Ainsi le type du support utilisé, influence la bonne dispersion de la phase active.

Les catalyseurs massiques sont souvent à base de plusieurs métaux de transition qui sont regroupés afin d'améliorer les performances catalytiques grâce aux effets synergétiques entre les différents métaux. Assez souvent, le mélange d'oxydes induit une activité catalytique plus élevée que les oxydes simples. Ces catalyseurs massiques peuvent être utilisés comme support pour d'autres phases actives.

Tableau 2 : Tableau comparatif des systèmes catalytiques, issu de la bibliographie, pour l'oxydation totale du propène. T_{50} est la température à laquelle 50 % du réactif (propène) initial est converti.

Catalyseur	T_{50} (°C)	Conditions expérimentales (masse du catalyseur, concentration du propène et VVH)	Référence
1% Pd/Cérium-Zirconium	350	100 mg, 3445 ppm	[38]
1% Pt/Al₂O₃	185	4500 ppm	[39]
1% Au/CeO₂	215	50 mg, 1200 ppm et 72 000 h ⁻¹	[40]
1% Au/TiO₂	320		
1% Au/Al₂O₃	410		
4% Au/Li₂O/Al₂O₃	327	200 mg et $\frac{C_3H_6}{O_2} = \frac{1}{9}$	[41]
3,5% Au/Rb₂O/Al₂O₃	307		
3,6% Au/BaO/Al₂O₃	290		
4,2% Au/MgO/Al₂O₃	259		
5% Au/CeO_x/Al₂O₃	275	200 mg et $\frac{C_3H_6}{O_2} = \frac{1}{9}$	[42]
5% Au/MnO_x/Al₂O₃	260		
5% Au/FeO_x/Al₂O₃	235		
5% Au/CoO_x/Al₂O₃	190		
Co₃O₄/Al₂O₃	331	200 mg et $\frac{C_3H_6}{O_2} = \frac{1}{9}$	[43]
4,1% Au/Co₃O₄/Al₂O₃	275		
5% Cu/ZrO₂-Y₂O₃	270	200 mg et 40 000 h ⁻¹	[44]
Mn₂O₃-Fe₂O₃	> 180	$\frac{C_3H_6}{O_2} = \frac{1}{6}$	[45]
5% Co₃O₄-CeO₂	295	200 mg et 1000 ppm	[46]
15% Co₃O₄-CeO₂	274		
30% Co₃O₄-CeO₂	202		
50% Co₃O₄-CeO₂	250		
70% Co₃O₄-CeO₂	263		
CuMgAlO-HT	338	20 000 h ⁻¹	[47]
Mg₄AlFe-HT	419	100 mg et 6000 ppm	[48]
CuMg₃AlFe	247		
Cu₄AlFe	228		

I.C.1.a. Oxyde de cobalt

Parmi les oxydes métalliques les plus étudiés, les catalyseurs à base d'oxyde de cobalt sont généralement les plus utilisés et désormais les plus actifs dans les réactions d'oxydation des COVs. En effet, l'activité élevée de cet oxyde réside de sa capacité de réduction élevée. La liaison Co-O relativement faible, génère une interaction facile entre les atomes d'oxygène du réseau et les réactifs de la réaction d'oxydation [49]. Cette

propriété redox est souvent recherchée puisque le mécanisme Mars-Van Krevelen, qui sera détaillé par la suite dans le paragraphe I.C.4, a généralement lieu dans ces réactions. Plusieurs facteurs influencent les propriétés et les performances catalytiques des espèces cobalt, y compris la fabrication des oxydes Co_3O_4 mésoporeux. En effet, Xie et al. [50] ont évalué les performances catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'o-xylène, alors que Bai et al. [51] et Li et al. [52] ont testé un composé mésoporeux vis-à-vis de l'oxydation du toluène. Ces trois groupes d'auteurs ont trouvé une meilleure activité des espèces Co_3O_4 mésoporeuses que les Co_3O_4 massiques. Cette augmentation des performances catalytiques est essentiellement associée à une surface spécifique plus élevée, à une plus grande abondance des espèces actives Co^{2+} et d'oxygènes en surface et à une meilleure réductibilité. Plusieurs études ont réussi à augmenter la dispersion des espèces de cobalt en utilisant différents types de supports. En effet, Carrillo et al. [49] ont utilisé le support halloysite de type argileux, et ont montré que pour les catalyseurs monométalliques, le catalyseur à base de cobalt montre de meilleures performances vis-à-vis de l'oxydation du toluène que celles du catalyseur à base de cuivre. En outre, Mei et al. [53] ont préparé des catalyseurs Co_3O_4 supporté sur CeO_2 . Ils ont trouvé que l'activité la plus élevée en oxydation du dibromométhane est liée à la forte teneur en Co^{3+} et d'oxygènes adsorbés à la surface. Soylyu et al. [54] ont utilisé des supports zéolithe. Il s'est avéré que 9,5 % en masse de Co_3O_4 supporté sur une zéolithe de type clinoptilolite est nécessaire pour une meilleure activité dans la réaction d'oxydation du toluène. Konsolakis et al. [55] ont rapporté que l'introduction du cobalt avec l'oxyde de cérium augmente nettement l'activité catalytique en oxydation de l'acétate d'éthyle. La meilleure a été obtenue pour 20 % en masse de cobalt. En revanche, une série de catalyseurs à base d'oxyde de cobalt non-supporté et supporté sur alumine a été synthétisée et évaluée vis-à-vis de l'oxydation du propane. Les catalyseurs massiques ont montré une activité plus élevée que les catalyseurs supportés [56]. Luo et al. [57] ont étudié l'influence des oxydes binaires constitués de cobalt et de manganèse sur l'oxydation totale du toluène et ont trouvé que le rapport molaire $\text{Co}/\text{Mn} = 1$, possède la meilleure activité catalytique. En effet, l'activité la plus élevée vis-à-vis de l'oxydation du toluène est liée aux concentrations des espèces actives de cobalt en surface.

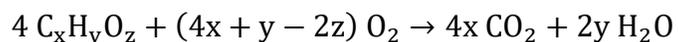
I.C.1.b. Oxyde de fer

Tseng et al. [58] ont obtenu d'excellentes performances catalytiques pour des catalyseurs à base d'oxyde de fer ($\text{MnO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$) dans la réaction d'oxydation complète du styrène. De même, Kim et al. [59] ont étudié l'influence du prétraitement des catalyseurs à base de fer. Les résultats montrent que l'oxydation du toluène est améliorée après traitement sous air et sous acide. Mais il s'est avéré que le prétraitement sous hydrogène affecte négativement la conversion du toluène à cause de la formation d'espèces de fer métallique. De plus, en raison de leur structure flexible ainsi que leur composition

chimique, les oxydes de type pérovskites ABO_3 ont montré l'ordre catalytique suivant vis-à-vis de l'oxydation totale de l'hexane : $LaFeO_3 > LaCoO_3 > LaMnO_3 > PdO/Al_2O_3$. Ceci indique que le fer présente les performances les plus élevées. En outre, Nogueira et al. [60] ont préparé deux catalyseurs à base d'argile brute, où une quantité du fer est imprégnée dans le premier (Fe-imp) et co-précipitée dans le deuxième (Fe-ppt). Les auteurs ont constaté que pour les deux cas, les catalyseurs montrent une bonne activité vis-à-vis de l'oxydation du toluène. Cette performance est expliquée par l'activation des sites du fer introduit dans les deux catalyseurs. Par contre, le catalyseur le plus performant Fe-ppt, présente aussi une stabilité thermique élevée pendant au moins 30 h. De même, une comparaison a été effectuée par Li et al. [61] sur des catalyseurs à base d'aluminium et de fer introduits sur des montmorillonites, qui sont des matériaux argileux lamellaires, nommés Al-PILC et Fe-PILC respectivement. Les chercheurs ont constaté que le catalyseur à base de fer (Fe-PILC) présente une performance catalytique ainsi qu'une stabilité thermique vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène et du chlorobenzène plus élevées que celles du catalyseur à base d'aluminium (Al-PILC). De plus, il a été constaté qu'une concentration plus élevée en fer dans le matériau lamellaire augmente l'activité en oxydation de ces COVs. L'activité catalytique du nickel et du fer supportés sur le titane a été évaluée vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène [62]. Il a été trouvé que 5 % en masse de fer supporté a un impact significatif sur les performances catalytiques. Une comparaison avec l'effet de l'or supporté a donné l'ordre catalytique suivant : $AuFeTi = FeTi > AuNiTi > NiTi > TiO_2$. Ceci signifie que le catalyseur contenant 5 % en masse de fer sur TiO_2 est le meilleur. De plus, son activité est stable lorsqu'il est dopé par l'or.

I.C.2. Mécanismes d'oxydation des COVs

L'oxydation catalytique consiste en la combustion du COV en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O) en présence d'un catalyseur, suivant la réaction :

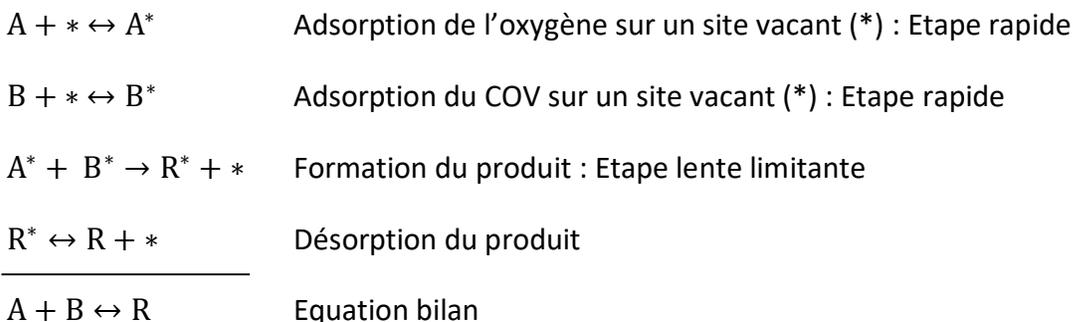


Il est à noter que la réaction ci-dessus représente la combustion des COVs non chlorés. Selon Hermia et al. [63], les hydrocarbures lourds ayant des masses molaires élevées, sont plus difficiles à oxyder que les hydrocarbures légers. En outre, les hydrocarbures insaturés, vu leurs réactivités élevées, subissent l'oxydation plus facilement que leurs homologues saturés.

En général, trois mécanismes réactionnels ont été proposés dans l'oxydation catalytique des COVs : Langmuir-Hinshelwood (LH), Eley-Rideal (ER) et Mars-Van Krevelen (MVK).

- Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood implique une réaction de surface entre les deux réactifs qui sont l'oxygène (A) et le COV (B), tous deux adsorbés sur le même type de sites actifs. Ces deux réactifs réagissent ensemble pour former le produit d'oxydation (R). L'adsorption d'O₂ et de COV sur le catalyseur peut être dissociative ou non-dissociative, avec une compétition des réactifs entre eux [64]. Par conséquent, la dispersion homogène des réactifs adsorbés est un paramètre crucial.

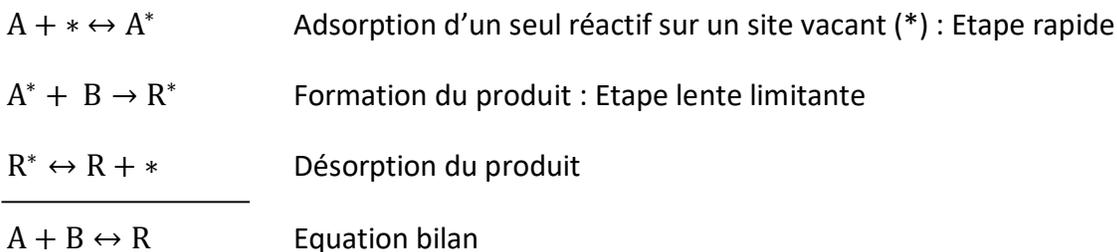
Le mécanisme est décrit par ces réactions :



Ce mécanisme est généralement connu pour l'oxydation des COVs en présence des métaux nobles. En effet, Benard et al. [64] ont trouvé que l'oxydation du propène en présence d'un métal noble supporté Pt/Al₂O₃ s'effectue selon le mécanisme Langmuir-Hinshelwood.

- Le mécanisme Eley-Rideal est similaire à celui de LH, sauf qu'un seul réactif est adsorbé à la surface du catalyseur (soit le COV ou l'oxygène). L'étape limitante est la réaction qui se produit entre le deuxième réactif en phase gazeuse et le réactif déjà adsorbé [65].

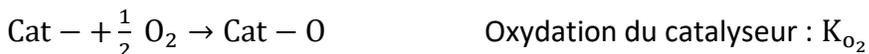
Le mécanisme est décrit par ces réactions :



- Le mécanisme de Mars-Van Krevelen spécifie que le réactif (A) s'oxyde par un oxygène du catalyseur [66]. De ce fait, le catalyseur se réduit en libérant un oxygène qui réagit avec les hydrocarbures. Le site vacant qui est formé dans la matrice du catalyseur,

est ensuite régénéré par un autre atome d'oxygène qui se trouve dans la phase gazeuse [67].

Le mécanisme est décrit par ces réactions :



L'expression cinétique du modèle de Mars-Van Krevelen (MVK) est la suivante :

$$r = \frac{1}{\frac{1}{K_A P_A} + \frac{1}{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}}$$

Avec,

r : vitesse de réaction ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_A : Constante de vitesse d'oxydation du réactif ($\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

K_{O_2} : Constante de vitesse d'oxydation du catalyseur ($\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

P_A : Pression partielle du réactif (Pa)

P_{O_2} : Pression partielle d'oxygène (Pa)

Le mécanisme MVK est schématisé dans la figure 6.

La réduction du catalyseur est souvent l'étape lente et limitante du mécanisme. De ce fait, la recherche d'un oxyde facilement réductible est toujours envisagée afin d'améliorer l'activité catalytique des COVs et donc de favoriser l'oxydation de ces polluants. Le mécanisme redox est adopté pour l'oxydation des hydrocarbures en présence des catalyseurs à base de métaux de transition [68]. Effectivement, Finocchio et al. [69] ont pu montrer d'après des études IR, que l'oxydation du propène sur le catalyseur Co_3O_4 a lieu selon le mécanisme MVK. De même, Genty et al. [70] ont montré d'après l'analyse des différentes données cinétiques que l'oxydation totale du toluène en présence d'un catalyseur à base de CoAlCe s'effectue selon le mécanisme Mars-Van Krevelen.

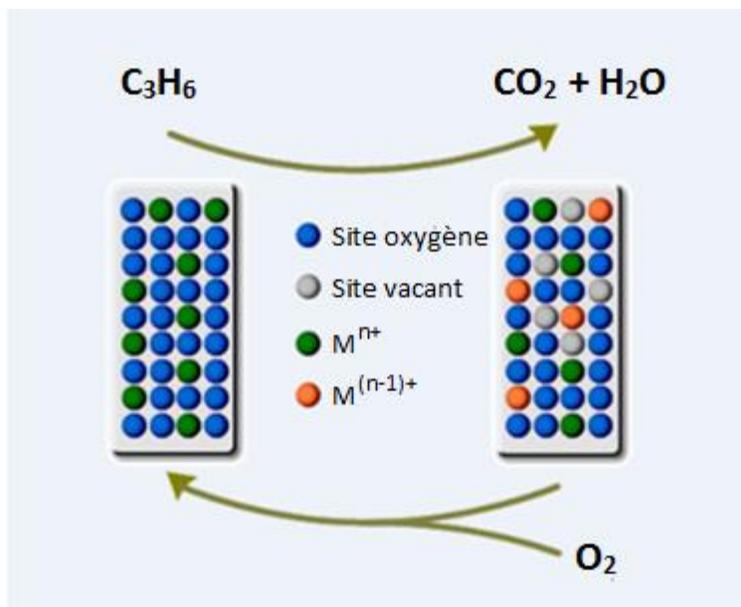


Figure 6 : Schéma représentatif du mécanisme de Mars-Van Krevelen

Dans le mécanisme MVK, le catalyseur entre en échange avec les réactifs, contrairement aux deux autres mécanismes (LH et ER), où le catalyseur conserve son intégralité chimique.

I.C.3. Limitation du catalyseur

L'un des défis majeurs dans le processus d'un traitement catalytique est de réussir à obtenir un catalyseur ayant une longue durée de vie. En effet, cette durée peut varier selon le catalyseur utilisé. Certains catalyseurs peuvent perdre leurs performances catalytiques en quelques minutes, d'autres après plusieurs années. Cette perte d'activité est liée à plusieurs facteurs et mécanismes ayant lieu durant la réaction catalytique provoquant ainsi cette désactivation [71].

La désactivation d'un catalyseur peut se traduire par plusieurs phénomènes physiques et chimiques :

- L'empoisonnement est dû à la chimisorption des impuretés à la surface du catalyseur bloquant ainsi les sites actifs ou inhibant la capacité d'adsorption du catalyseur.
- La cokéfaction est le dépôt d'un résidu carboné, nommé aussi coke, couvrant les sites actifs ou bloquant les pores. Ce résidu provient des réactions secondaires qui ont tendance à se dérouler lors des réactions d'oxydation des hydrocarbures. Le dépôt carboné peut être détecté après les tests catalytiques par analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG), par diffraction des rayons X (DRX).

- La transformation de phase est un phénomène qui conduit à la transformation de phases cristallines en d'autres. Ce phénomène s'observe lorsque les espèces actives se convertissent en des espèces moins actives.
- Le frittage (sintering) est un phénomène irréversible dû à un changement de température. Ce phénomène est généralement favorisé lorsque la température de la réaction catalytique devient élevée. Ce phénomène est dû à la migration de petites cristallites métalliques, provoquant la formation des cristaux de tailles supérieures, réduisant la surface spécifique ainsi que la dispersion des cristaux.

I.D. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

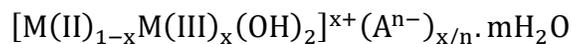
I.D.1. Généralités et définition

Les matériaux de type hydrotalcite connus sous le nom de composés hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou argiles anioniques, appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique [72]. Les hydrotalcites peuvent être trouvées dans la nature (figure 7) et peuvent être facilement synthétisées en laboratoire [73].



Figure 7 : Hydrotalcite naturelle

Les hydroxydes doubles lamellaires possèdent la formule générale suivante [74] :



Avec,

M(II) : cation bivalent

M(III) : cation trivalent

x : charge positive totale

Aⁿ⁻ : anion de compensation

n : charge négative de l'anion de compensation

m : degré d'hydratation

I.D.2. Description structurale

Afin de comprendre la structure des hydroxydes doubles lamellaires, il faut tout d'abord s'intéresser à la structure du $\text{Mg}(\text{OH})_2$, puisque les hydrotalcites dérivent d'un empilement de feuillets de type brucite. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles donc chaque Mg^{2+} est entouré octaédriquement par six HO^- (Figure 8).

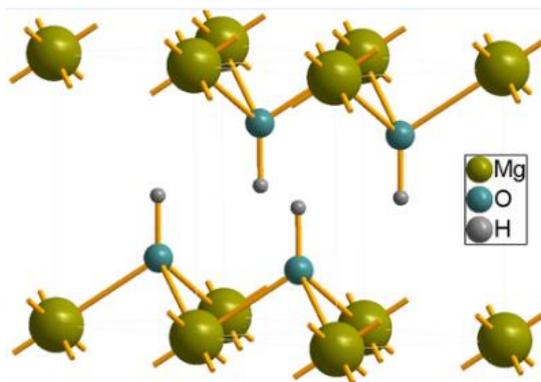


Figure 8 : Structure d'une brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

La structure simple des hydrotalcites fut établie dans les années 60 par Allmann et Taylor qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal [75][76]. Ils conclurent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de molécules d'eau dans les interfeuillets [72].

Dans les hydrotalcites, une fraction du métal bivalent est remplacée par des cations trivalents générant ainsi une charge positive dans les feuillets. La densité de charge est proportionnelle au rapport $x = \frac{M(\text{III})}{M(\text{II}) + M(\text{III})}$.

Ce rapport peut varier entre 0,1 et 0,5 dans les matériaux synthétiques. Cependant, pour obtenir une phase hydrotalcite pure et par conséquent pour éviter l'obtention des phases cristallines autres que la phase hydrotalcite, le rapport x doit être compris entre 0,25 et 0,33 [77][78][79]. Afin d'obtenir un mélange stoechiométrique, le rapport de 0,33 correspondant à un rapport cationique $\frac{M(\text{III})}{M(\text{II})}$ égal à 2 est souvent utilisé. En effet, une

meilleure organisation du matériau ainsi qu'une meilleure structuration de la phase hydrotalcite est obtenue.

Les couches positives ordonnées sont séparées les unes des autres par une couche désordonnée d'anions de compensation (CO_3^{2-}) et de molécules d'eau, comme le montre la figure 9.

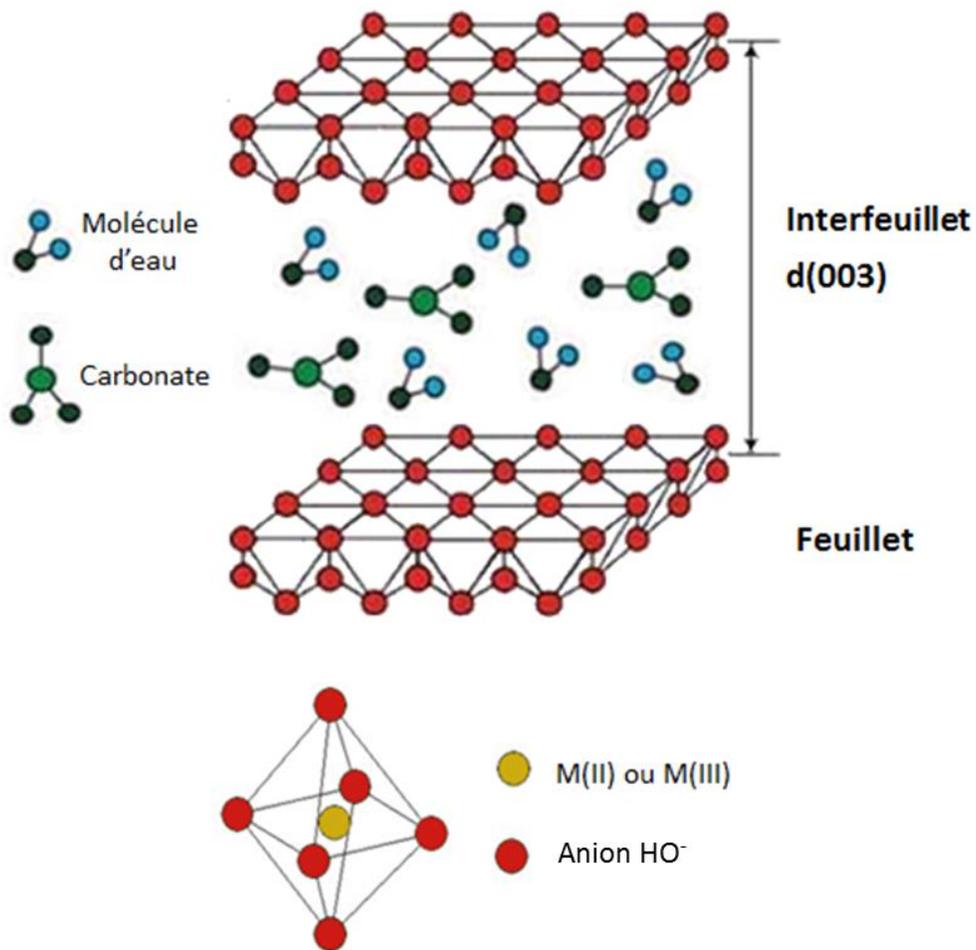
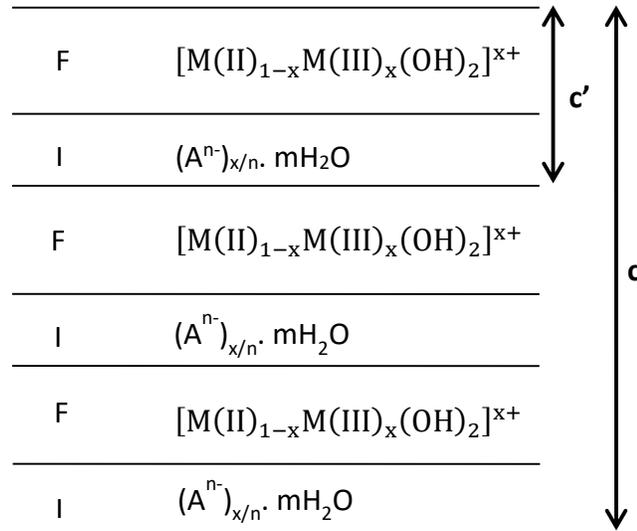


Figure 9 : Structure 3D d'une hydrotalcite [66]

La structure des hydrotalcites $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est donc un empilement de couches chargées positivement (feuillets) et de couches chargées négativement (interfeuillets) qui s'alternent (figure 10).



F : feuillet et I : interfeuille

Figure 10 : Schéma d'une structure en couches d'une hydrotalcite

La cohésion de la structure est assurée par :

- les interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions ;
- les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène.

I.D.2.a. Le feuillet : nature des cations bivalents et trivalents

D'après la littérature et de nombreux brevets, plusieurs métaux bivalents et trivalents ayant un rayon ionique proche à celui des ions Mg^{2+} peuvent être combinés pour former les feuillets d'une hydrotalcite. La figure 11 résume tous les cations susceptibles de remplacer partiellement ou complètement le magnésium dans les couches brucite.

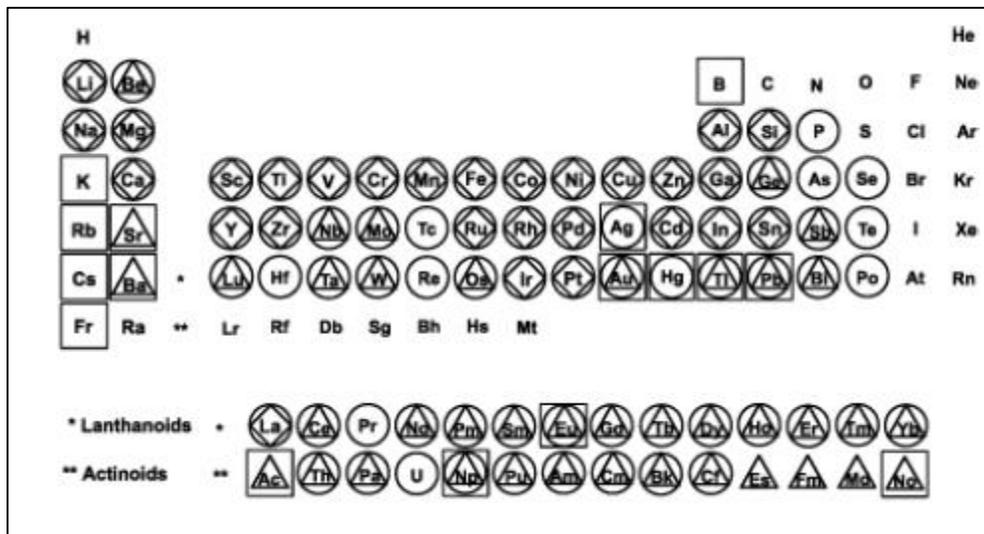


Figure 11 : Les métaux dans les couches brucites (◇ : reportés dans la littérature. Δ : reportés dans les brevets. □ : différence de rayon ionique métal / Mg^{2+} > 50 %. O : différence de rayon ionique métal / Mg^{2+} < 50 %) [80]

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, comme le cobalt, le zinc et le nickel peuvent conduire à la formation des composés de type hydrotalcite. Cependant, il a été reporté :

Cations bivalents :

- L'ion Cu^{2+} , malgré un rayon ionique convenable de 0,69 Å, ne forme la structure hydrotalcite pure qu'en compagnie d'un autre cation bivalent M(II) (ex. Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+}) [81][82]. En effet l'ion cuivre ayant la configuration d^9 favorise la formation d'une structure octaédrique distordue due à l'effet Jahn-Teller.
- L'ion Be^{2+} possède un rayon ionique trop faible de 0,3 Å en comparaison avec le Mg^{2+} de 0,74 Å, ce qui l'empêche d'occuper le centre des sites octaédriques [83].
- Les ions Ca^{2+} et Ba^{2+} possèdent des rayons ioniques trop importants de l'ordre de 0,98 et 1,34 Å respectivement. Par conséquent, ces métaux contribueront à former des composés de structures différentes autres que l'hydrotalcite [84].

Cations trivalents :

- Tous les cations possédant un rayon ionique compris entre 0,5 et 0,8 Å conduisent à la formation d'hydroxydes doubles lamellaires.
- Les ions V^{3+} et Ti^{3+} présentent une exception du fait qu'ils sont instables à l'air.

I.D.2.b. L'espace interfeuillelet : nature des anions

L'anion le plus stable, le plus utilisé et ayant la plus grande affinité est le carbonate CO_3^{2-} . Mais des hydrotalcites avec d'autres anions peuvent être synthétisées. La seule limite sur la nature de l'anion est qu'il ne doit pas former de complexes avec les cations présents. Ainsi, il est possible d'obtenir une structure hydrotalcite avec des :

- Anions inorganiques : ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ... [85]
- Acides organiques : adipique, malonique, sébacique...
- Hétéropolyacides : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$... [86]
- Complexes de métaux de transition et de métaux nobles.

Cependant, la synthèse des hydrotalcites avec des anions autres que les carbonates est difficile en raison de la contamination de la solution aqueuse par le dioxyde de carbone présent dans l'air et à cause de l'instabilité des anions dans la gamme de pH utilisée pour la synthèse.

Les anions de compensation influencent l'épaisseur de la couche interlamellaire et donc par conséquent la valeur de c' [87] (tableau 6). Cette valeur semble augmenter avec la taille de l'anion.

Tableau 6 : Valeur de c' de quelques anions dans une hydrotalcite.

Anions	HO^-	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	ClO_4^-
c' (Å)	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

Cependant, il a été montré que la valeur élevée de c' dans le cas de l'anion NO_3^- provient de la monovalence impliquant ainsi une quantité plus élevée d'anions pour compenser les charges positives. Ainsi de fortes répulsions électroniques interviennent et provoquent une expansion naturelle du domaine interlamellaire.

I.D.2.c. Degré d'hydratation

La quantité d'eau en interfeuillelet dépend de la nature des anions présents. En effet, l'eau est localisée dans les sites non occupés par les anions. Par exemple, les hydrotalcites contenant les carbonates ou les nitrates comme anions dans les interfeuillelets peuvent perdre un tiers de leur eau à basse température (environ 100 °C). Cette perte est détectable par analyse thermogravimétrique (ATG) [86] et par Infrarouge (IR) [88].

L'un des avantages majeurs des matériaux hydrotalcites réside donc dans leurs compositions flexibles, c'est-à-dire le rapport et la large gamme de cations bivalents et trivalents qui peuvent être adoptés dans la structure ainsi que la substitution de nombreux anions inorganiques et organiques dans le domaine interlamellaire [89].

I.D.3. Hydrotalcites en catalyse

I.D.3.a. Applications

Les hydrotalcites ont été étudiées et utilisées pour l'application dans presque tous les domaines de la science tels que les applications médicales, pharmaceutiques et cosmétiques [90][91], les applications alimentaires [92], les applications d'adsorption [85], les applications industrielles en tant que retardateurs de flamme et stabilisateurs de PVC [93], les applications chimiques comme la photochimie, l'électrochimie et notamment la catalyse hétérogène [83] :

- Catalyseurs dans des réactions organiques : les hydrotalcites jouent un rôle important en tant que catalyseurs dans plusieurs réactions organiques telles que la condensation aldolique [94], la polymérisation, la déshydrogénation des alcènes.
- Supports de catalyseurs : les hydrotalcites sont utilisées comme support de la phase active et sont capables d'être des précurseurs pour des réactions de polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA et CeO_2 .
- Photocatalyse : les hydrotalcites peuvent être utilisées comme photocatalyseurs pour l'élimination et la réduction des polluants surtout dans les traitements des eaux usées contenant des colorants et des produits organiques toxiques [95][96].
- Catalyseurs dans diverses réactions : les hydrotalcites sont utilisées dans plusieurs réactions comme les réactions de Fischer-Tropsch [97][98], les réactions de méthanation [99][100], les réactions de reformage des hydrocarbures [101] : réactions de vaporeformage [102][103] et de reformage à sec [104][105]. De même, des recherches intensives ont été également élaborées vis-à-vis des réactions de dépollution telles que les réactions d'oxydation totale des COVs et du CO [34][106], de réduction des NO_x [107] et des SO_x [108].

I.D.3.b. Pourquoi l'hydrotalcite en catalyse

Ces différentes applications sont la conséquence des caractéristiques physico-chimiques importantes obtenues surtout après traitement thermique de ces composés, permettant ainsi la formation d'oxydes mixtes ayant des propriétés remarquables [109] qui sont les suivantes :

- Surfaces spécifiques élevées conférées par les oxydes mixtes formés ayant des tailles de cristallites très faibles.
- Non stœchiométrie due à un excès d'anions bivalents (O^{2-}) dans les phases spinelles $\text{M(II)M}_2\text{(III)O}_4$ formées.
- Obtention de matériaux stables thermiquement.
- Propriétés basiques de la phase décomposée qui dépendent surtout de la température de calcination.

I.D.3.c. Les hydrotalcites en oxydation des COVs

Les catalyseurs à base de métaux de transition issus de la voie hydrotalcite après traitement thermique, sont largement utilisés dans plusieurs applications catalytiques, notamment l'oxydation des COVs. Dans cette optique, de nombreux travaux dans notre laboratoire ont été effectués sur l'oxydation des COVs en utilisant des catalyseurs dérivés de précurseurs hydrotalcites. Carpentier et al. [81] ont étudié les catalyseurs à base de cuivre, de cobalt et de fer qui ont montré une bonne performance catalytique vis-à-vis de l'oxydation du toluène. De même, Genty et al. [110] ont montré l'influence de différents cations bivalents : Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et le Zn^{2+} . Il s'est avéré que les trois solides contenant du Mn^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} présentent les meilleures activités catalytiques dans la réaction d'oxydation du toluène. En outre, le solide contenant le cobalt présente la meilleure sélectivité en CO_2 et H_2O parmi tous les solides synthétisés [111]. Ces auteurs ont également étudié l'influence du remplacement du cation trivalent Al^{3+} par Ce^{3+} . Ces solides ont montré une augmentation de l'activité avec l'augmentation de la teneur en cérium [112]. Les performances catalytiques d'oxydes mixtes à base de cuivre, de magnésium, d'aluminium et de fer issus de précurseurs hydrotalcite ont été étudiées pour la réaction d'oxydation totale du propène par Mrad et al. [82]. L'étude a montré que l'introduction du cuivre augmente significativement l'activité catalytique. Les oxydes de cobalt préparés par la voie hydrotalcite ont été largement utilisés dans l'oxydation totale des COVs. En effet, Gennequin et al. [113] ont trouvé que le catalyseur à base de cobalt synthétisé par voie hydrotalcite, montre une activité et une sélectivité élevée vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène. En fait, ces auteurs ont préparé une série de matériaux hydrotalcites Co-Mg-Al avec un rapport $M^{2+}/M^{3+} = 3$. Il s'est avéré que la substitution totale du magnésium par le cobalt mène à une amélioration des performances catalytiques. Par conséquent, le catalyseur Co-Al le plus efficace atteint les 90 % de conversion du toluène à une température de 300 °C. De plus, il s'est avéré que l'activité des catalyseurs dépendait de la teneur en cobalt présente. L'activité de ces catalyseurs a également été évaluée par Bialas et al. [114] vis-à-vis de l'oxydation du toluène en changeant le paramètre température de co-précipitation des précurseurs de cobalt et d'aluminium (rapport $Co^{2+}/Al^{3+} = 3$), de 30, 50 à 70 °C. Le catalyseur traité à 70 °C révèle l'activité la plus élevée ainsi qu'une bonne cristallinité. Pareillement, Pérez et al. [115] ont synthétisé les hydrotalcites Co-Mg-Al (rapport $M^{2+}/M^{3+} = 3$), où le magnésium est partiellement ou totalement substitué par le cobalt. Il a été constaté que les catalyseurs contenant du cobalt sont les plus actifs vis-à-vis de l'oxydation du toluène. De plus, Gennequin et al. [116] ont effectué une comparaison de ce catalyseur avec différentes températures de calcination (500, 600 et 700 °C). L'ordre catalytique obtenu était le suivant : Co-Mg-Al(700) > Co-Mg-Al(600) > Co-Mg-Al(500). Par ailleurs, Aguilera et al. [117] ont effectué une comparaison entre les oxydes mixtes Cu-Mn-Mg-Al et Co-Mn-Mg-

Al obtenus par voie hydrotalcite, avec un rapport molaire de Cu/Mn ou Co/Mn entre 0,05 et 0,5 vis-à-vis de l'oxydation de trois COVs différents (butanol, éthanol et toluène). Le solide qui a présenté la meilleure performance catalytique était le catalyseur contenant le cobalt avec un rapport molaire Co/Mn de 0,5. Ceci est expliqué par la bonne synergie entre le cobalt et le manganèse, favorisant ainsi une bonne réductibilité des espèces présentes. De même, Li et al. [118] ont rapporté une bonne activité des catalyseurs Co/Al préparés par voie hydrotalcite vis-à-vis de l'oxydation totale du benzène. Les résultats révèlent que la réductibilité des espèces Co_3O_4 joue un rôle important dans la détermination des activités catalytiques dans les réactions d'oxydation des COVs. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Thao et al. [119], où le catalyseur Mg-Co-Al contenant la teneur la plus élevée en cobalt, présente la meilleure activité et sélectivité vis-à-vis de l'oxydation du styrène tandis que les solides ne contenant qu'une faible teneur en cobalt montrent une conversion nulle du styrène.

I.D.4. Méthodes de synthèse

Plusieurs méthodes ont été développées et employées pendant ces dernières années, que ce soit des méthodes de synthèses directes ou indirectes [120], afin de synthétiser des composés de type hydrotalcite (figure 12).

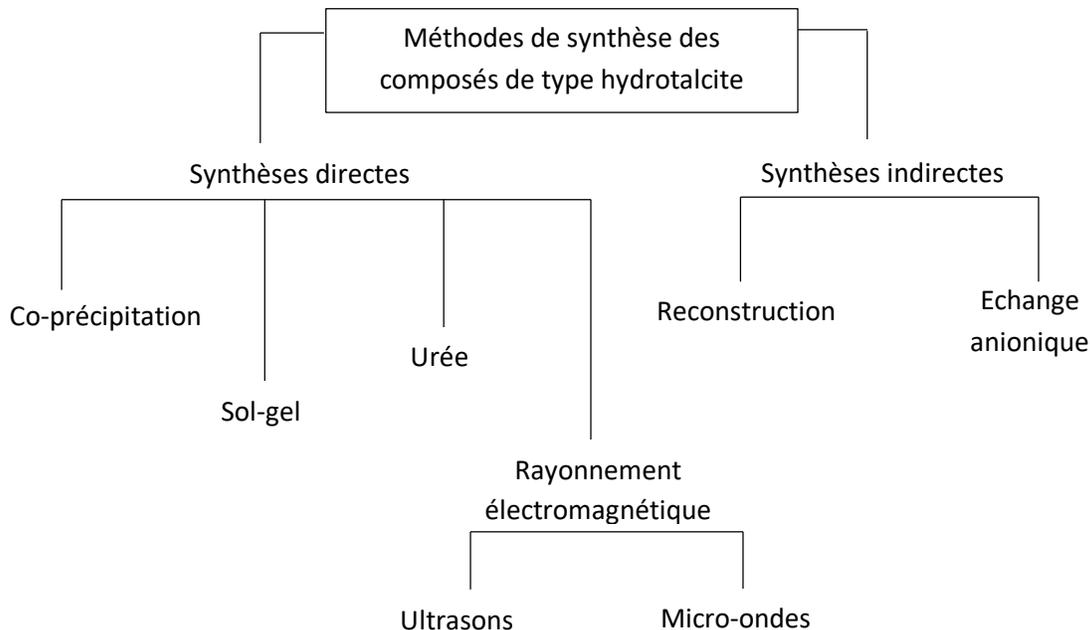


Figure 12 : Méthodes de synthèse des composés de type hydrotalcite

I.D.4.a. La co-précipitation

La méthode de co-précipitation consiste à ajouter les sels métalliques dans la solution aqueuse de l'anion intermédiaire désiré (principalement des carbonates) avec un ajout simultané d'une solution alcaline de pH fixe pour favoriser la précipitation qui est suivie d'une phase de maturation. Ce procédé peut se produire soit à faible supersaturation (précipitation lente) soit à une supersaturation élevée (précipitation rapide) [121]. Cependant, une cristallinité élevée est obtenue en cas de faible supersaturation par rapport à l'autre [122].

C'est la méthode la plus usuelle pour préparer des matériaux de type hydrotalcite [123]. Toutefois, la limitation de cette technique réside dans le fait que la précipitation des métaux s'effectue dans des domaines de pH différents.

I.D.4.b. La méthode sol-gel

La méthode sol-gel consiste à hydrolyser les sels précurseurs métalliques ou leurs composés organiques dans l'eau ou dans des solvants organiques à température ambiante. Des températures plus élevées sont cependant nécessaires dans le cas de sels insolubles [124]. Parfois, un solvant alternatif est utilisé pour rendre ces matériaux solubles. Pour obtenir des métaux hautement dispersés en solution, un acide ou une base est ajouté à la solution d'hydrolyse pour faciliter le processus. Cette technique permet d'avoir des poudres très fines et une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, de contrôler précisément la stœchiométrie, la texture et la structure et d'obtenir des oxydes métalliques de grandes surfaces spécifiques [125][126][127]. Cependant, cette méthode requiert l'utilisation de précurseurs chers comme les alcoxydes.

I.D.4.c. La méthode urée

L'urée est un composé organique de formule chimique $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, basique et très soluble dans l'eau [109]. L'hydrolyse lente de l'urée conduit à la formation du cyanate d'ammonium ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Le taux d'hydrolyse peut être facilement contrôlé en fixant la température de la réaction. L'urée est utilisée comme agent de précipitation alternatif dans la synthèse des composés de type hydrotalcite [128]. La solution homogène contenant de l'urée, des nitrates de Mg et d'Al, dans des conditions hydrothermales permet d'obtenir une structure hydrotalcite. L'un des avantages de cette méthode est le lavage facile du précipité, tandis que dans le procédé de co-précipitation, il est plus difficile d'éliminer les ions de métaux alcalins qui pourraient contaminer les échantillons [129]. Cependant, une longue durée de manipulation est nécessaire [130] et de petites surfaces spécifiques sont obtenues [128].

I.D.4.d. Les méthodes avec ultrasons et micro-ondes

De nombreux chercheurs ont inclus une étape supplémentaire sur la synthèse des matériaux de type hydrotalcite qui est la synthèse impliquant des irradiations ultrasons [131] ou micro-ondes [132]. Les étapes initiales basiques sont les mêmes que celles décrites dans la méthode de co-précipitation [121]. Toutefois, après précipitation complète, le mélange est traité sous rayonnement électromagnétique [133]. Cette étape permet non seulement la réduction du temps de manipulation, mais également permet de modifier les propriétés structurales des matériaux. Cependant, le problème réside du fait qu'un certain nombre d'oxydes tels que : CaO, TiO₂, CeO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, La₂O₃ n'absorbent pas fortement les rayonnements électromagnétiques [134]. En revanche, il s'est avéré que les hydrotalcites préparées en utilisant les irradiations micro-ondes possèdent des performances catalytiques meilleures vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène que ceux préparés sous ultrasons [11].

I.D.4.e. La reconstruction

« L'effet mémoire » est l'une des propriétés importantes des hydrotalcites. Elle permet de reconstruire la structure hydrotalcite après sa décomposition par traitement thermique [135]. En effet, après calcination, la structure hydrotalcite se transforme en oxydes mixtes, qui sont capables de reconstruire les couches lamellaires lorsqu'ils sont mis en contact avec de l'eau ou avec une solution contenant les anions appropriés [136].

I.D.4.f. L'échange anionique

C'est une réaction d'échange topotactique, qui permet de conserver la structure des feuillets en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre. Pour effectuer l'échange, la nature des anions initialement présents dans la structure hydrotalcite devrait être considérée. En effet, l'affinité des ions NO⁻, NO₃⁻ pour la matrice est plus faible que celles des ions Cl⁻ et CO₃²⁻. De ce fait, les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité diminue dans l'ordre suivant : CO₃²⁻ >> Cl⁻ >> NO₃⁻ [137].

I.E. Irradiations micro-ondes (MW)

L'une des méthodes les plus intéressantes et en développement permanent depuis la Seconde Guerre mondiale est le rayonnement micro-ondes (MW) [138][139][140]. En fait, les micro-ondes ont été largement utilisées dans le domaine de la chimie depuis les années 1950, principalement pour accélérer les réactions organiques ainsi que pour synthétiser des solides inorganiques [141][142]. L'utilisation des irradiations micro-ondes a été largement utilisée comme source de chaleur qui améliore la cinétique de

cristallisation tout en abaissant la température, le temps et le coût [72]. De plus, la synthèse par irradiations micro-ondes offre l'avantage d'une bonne reproductibilité et d'une bonne dispersion des espèces actives [143], puisque la chaleur est la même en surface et en volume, de ce fait la température est homogène sur tout le volume de la solution.

I.E.1. Généralités sur les micro-ondes

Une onde électromagnétique est définie comme un flux de particules sans masse, appelées photons. D'après la figure 13, l'onde est une propagation libre et guidée d'un champ électrique (présenté suivant l'axe x) ainsi qu'un champ magnétique (présenté suivant l'axe y).

Ces deux champs sont perpendiculaires l'un à l'autre. L'axe z représente la direction de cette propagation à la vitesse de la lumière (c) dans le vide [144]. Cette onde électromagnétique est caractérisée surtout par une fréquence (f) et par une longueur d'onde (λ), correspondant respectivement au nombre d'oscillations en un point de l'espace par unité de temps et à la distance parcourue à chaque oscillation [145].

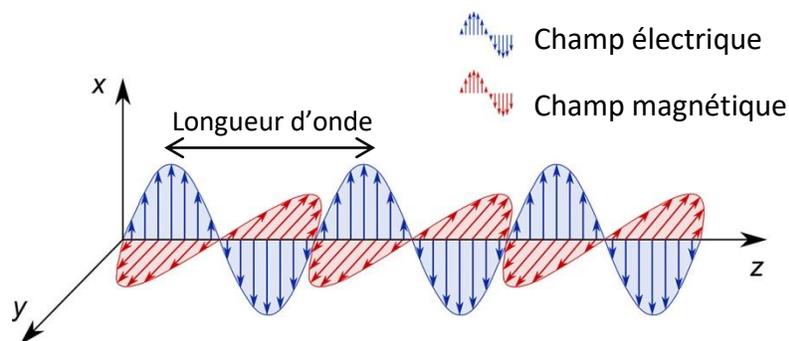


Figure 13 : Schéma représentatif d'une onde électromagnétique [146]

Ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{v}{f}$$

Avec,

λ (m) : longueur d'onde

f (Hz) : fréquence

v (m.s⁻¹) : vitesse de propagation dans le vide

En effet, la fréquence est inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Plus la fréquence augmente, plus la longueur d'onde diminue. Il est à noter que l'énergie des photons est liée à ces deux grandeurs par la relation suivante :

$$E (J) = h.f = \frac{h.c}{\lambda}$$

Avec,

h (J.s) : constante de Planck $6,626.10^{-34}$

c ($m.s^{-1}$) : vitesse de la lumière 3.10^8

Le spectre des ondes électromagnétiques est un modèle de spectre regroupant les différentes ondes selon leurs longueurs d'ondes et les fréquences qu'elles possèdent. Ce spectre s'étend des rayons gamma (γ) jusqu'aux ondes radio, comme le montre la figure 14. Selon leurs longueurs d'ondes et leurs énergies, les ondes électromagnétiques peuvent être divisées en deux classes différentes :

Les rayonnements ionisants ($\lambda < 10$ nm) : les rayons X et les rayons gamma possèdent des énergies susceptibles d'exciter les électrons de cœur.

Les rayonnements non ionisants ($\lambda > 10$ nm) :

- Les rayons ultraviolets et visibles peuvent amorcer des réactions et exciter des électrons externes
- Les rayons infrarouges agissent en activant les vibrations des liaisons moléculaires
- Les micro-ondes agissent sur la rotation des molécules et non la structure.

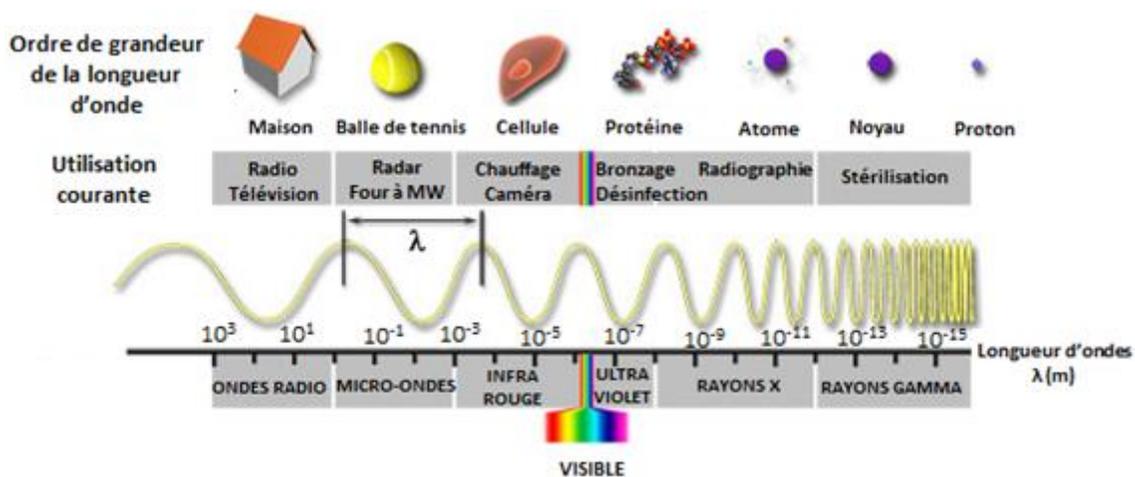


Figure 14 : Spectre électromagnétique

Les ondes micro-ondes se situent dans la bande de fréquences située entre 300 GHz et 300 MHz correspondant ainsi à des longueurs d'ondes comprises entre 1 m et 1 mm. Cependant, les fréquences qui sont susceptibles d'être utilisées, sont au voisinage de la fréquence 2,45 GHz ($\lambda = 0,122$ m), afin d'éviter toute interférence avec les fréquences utilisées dans le domaine des mobiles et des télécommunications [142].

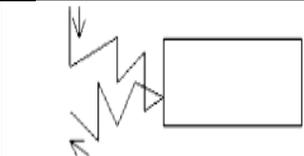
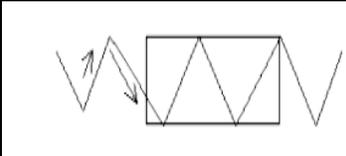
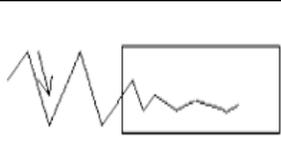
I.E.2. Principe d'action des micro-ondes

I.E.2.a. Interactions matériaux / onde électromagnétique

Lorsqu'une onde électromagnétique entre en contact avec un matériau, plusieurs comportements et interactions peuvent se produire, selon la nature et les propriétés du matériau mis en jeu. De ce fait, les matériaux sont classés généralement en trois catégories [146][147], comme le montre le tableau 3.

- Les matériaux opaques : un matériau est dit opaque lorsque l'onde électromagnétique émise ne pénètre pas dans le matériau. Il n'y a donc pas de perte d'énergie. L'onde est simplement réfléchi. Exemples : Ag, Cu....
- Les matériaux transparents : un matériau est dit transparent vis-à-vis d'une onde, quand cette dernière est transmise sans qu'elle soit absorbée par le matériau. Exemple : alumine.
- Les matériaux absorbants : un matériau est dit absorbant lorsque l'onde incidente est absorbée par le matériau. Exemple : SiC.

Tableau 3 : Classement des matériaux selon leur comportement vis-à-vis d'une onde électromagnétique

Matériau opaque	Matériau transparent	Matériau absorbant
		

I.E.2.b. Chauffage par effet micro-ondes

Lorsqu'une matière contenant des ions et des dipôles électrostatiques est soumise à un champ micro-ondes, les molécules et les ions ont tendance à s'aligner sur le champ alternatif appliqué. De ce fait, un système de rotations et de vibrations est engendré par le rayonnement électromagnétique, afin de rester aligné sur ce champ. La rotation des molécules voisines provoque des frictions entre elles causant ainsi une dissipation de la

chaleur et un réchauffement du matériau [148]. Ce phénomène est appelé réchauffement par effet micro-ondes [146] (figure 15).

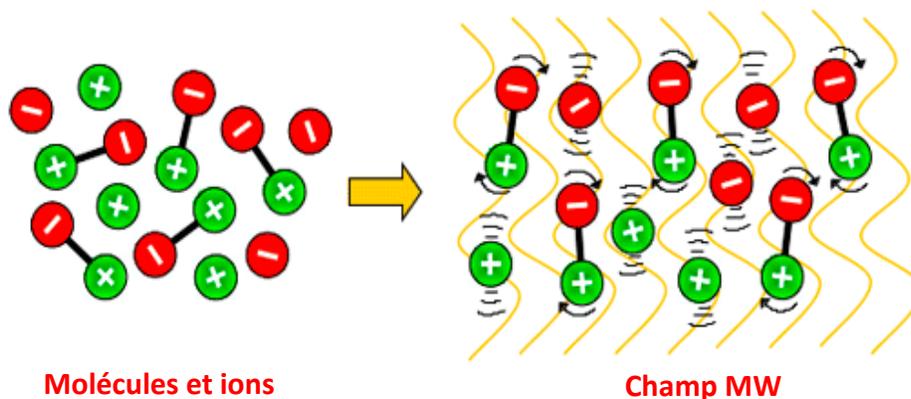


Figure 15 : Schéma représentatif des molécules et des ions soumis aux irradiations micro-ondes [149]

Le chauffage conventionnel implique généralement l'utilisation d'une plaque chauffante ou d'un bain d'huile, qui chauffe les parois du réacteur puis les réactifs par convection ou conduction. Le réacteur sert d'intermédiaire pour transférer l'énergie thermique de la source de chaleur externe au solvant et finalement aux réactifs. Le bulk de l'échantillon prend beaucoup plus de temps pour atteindre la température cible. Une telle voie conduit généralement à des gradients thermiques et à des chauffages non uniformes. En revanche, le chauffage par effet micro-ondes est capable de chauffer les matériaux cibles sans chauffer le four complet, ce qui économise du temps et de l'énergie [150].

I.E.3. Irradiations micro-ondes sur les composés de type hydrotalcite

Plusieurs auteurs ont basé leurs études sur l'effet de la méthode micro-onde sur la synthèse de la phase hydrotalcite. Récemment, Genty et al. [11] ont étudié plusieurs catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène et ont rapporté que l'hydrotalcite Co_6Al_2 synthétisée par la méthode micro-onde présente l'activité la plus élevée ($T_{50} = 271\text{ }^\circ\text{C}$) contrairement à celle synthétisée par la méthode conventionnelle ($T_{50} = 287\text{ }^\circ\text{C}$). De plus, ces auteurs ont pu améliorer l'activité catalytique du Mg_6Al_2 de $T_{50} = 477\text{ }^\circ\text{C}$ préparé par la méthode conventionnelle jusqu'à $T_{50} = 395\text{ }^\circ\text{C}$ par la méthode micro-ondes. Ceci confirme bien que l'irradiation par rayons micro-ondes modifie les propriétés physico-chimiques des matériaux et par conséquent améliore les performances catalytiques. En effet, ces irradiations, durant une très courte durée, provoquent une accélération de la nucléation qui produit un très grand nombre de cristallites ayant une surface spécifique élevée. L'effet des irradiations micro-ondes a été

rapporté aussi par Ayala et al. [151]. En effet, ces auteurs ont montré que la phase hydrotalcite bien cristallisée de Cu-Al, qui est difficile à obtenir par méthode conventionnelle, a été facilement synthétisée par la méthode micro-onde, donnant une surface spécifique élevée de $111 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De même, Bergadà et al. [152] ont confirmé que l'utilisation de ces irradiations durant l'étape de maturation des catalyseurs Ni-Mg-Al, permet d'obtenir des hydrotalcites ayant une bonne cristallinité. De plus, l'augmentation de la durée et de la température de la phase de maturation, améliore aussi de plus en plus la cristallinité. Ainsi l'hydrotalcite qui a subi les irradiations micro-ondes à la température la plus élevée ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) et durant la plus longue durée (120 min), présente plus de sites basiques à la surface ainsi qu'une surface spécifique plus élevée. Par ailleurs, Rivera et al. [153] ont également comparé l'effet des irradiations micro-ondes sur les hydrotalcites Mg-Al et Zn-Mg-Al et ont trouvé que les matériaux synthétisés possèdent un gradient de concentration où en premier lieu, le bulk est enrichi d'aluminium, puis par le magnésium tandis que le zinc reste à la surface de l'hydrotalcite. Ce fait confère au matériau une bonne activité catalytique, puisque la réaction se fait à sa surface. A partir de ces résultats, il s'est avéré que la puissance des irradiations détermine l'homogénéité du solide obtenu puisque le matériau synthétisé à la puissance 600 W est plus homogène que celui obtenu à 200 W.

Des études menées par Zhang et al. [154], sur l'échange direct des anions PO_4^{3-} et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ dans les hydrotalcites Mg-Al et Zn-Al en présence des irradiations micro-ondes (10 min à une température de $90 \text{ }^\circ\text{C}$), montrent que cette méthode joue un rôle significatif dans la destruction de la structure lamellaire de la phase hydrotalcite, facilitant ainsi l'échange des carbonates par les phosphates.

I.F. Présentation du sujet de thèse

L'oxydation catalytique est l'une des voies les plus prometteuses et les plus efficaces pour réduire l'émission des COVs. Elle est basée sur l'oxydation de ces polluants en produits non-toxiques, l'eau et le dioxyde de carbone. Ainsi, l'oxydation catalytique, à cause de la présence d'un catalyseur, présente une plus grande sélectivité et nécessite une température plus basse que l'oxydation thermique, ce qui implique un coût plus faible et une économie considérable d'énergie. Dans notre cas, les COVs étudiés seront le propène et le toluène, qui sont présents dans plusieurs rejets automobiles et industriels et qui sont connus pour leurs toxicités et leurs potentiels de création d'ozone photochimique élevés. De ce fait, l'objet de ce travail de thèse sera de développer des matériaux catalytiques, peu onéreux en utilisant les métaux de transition, actifs à basse température et stables dans le temps pour l'oxydation complète du propène et du toluène. Le choix du catalyseur s'est reposé sur les matériaux de type hydrotalcite qui mènent après traitement

thermique, à la formation d'oxydes mixtes et de spinelles ayant des propriétés intéressantes en catalyse. L'objectif de ce travail est d'étudier tout d'abord l'influence des hydrotalcites à base de cobalt, de magnésium, d'aluminium et de fer, synthétisées par co-précipitation (chapitre II). Plusieurs méthodes ont été développées pendant ces dernières années afin d'améliorer les performances catalytiques des matériaux hydrotalcites. L'une des méthodes les plus intéressantes et en développement permanent utilise le rayonnement micro-ondes (MW). L'effet des irradiations micro-ondes durant la synthèse sera donc étudié dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des matériaux préparés. En revanche, il existe peu d'études sur les paramètres optimaux pour la synthèse des matériaux hydrotalcites en présence des irradiations micro-ondes. Une optimisation des paramètres micro-ondes sera effectuée y compris : température, temps et puissance (chapitre III). Après avoir déterminé les paramètres micro-ondes les plus appropriés correspondant aux meilleures activités catalytiques, nous étudierons l'effet du rapport $M(II)/M(III)$ sur les propriétés catalytiques des solides synthétisés par co-précipitation et ceux soumis aux irradiations micro-ondes.

Chapitre II : Etude des oxydes mixtes Co-Mg/Al-Fe préparés par la voie hydrotalcite

Ce chapitre est consacré à la présentation de la synthèse des catalyseurs massiques à base de métaux de transition (cobalt, magnésium, fer et aluminium) par la voie hydrotalcite. Ensuite, les résultats des caractérisations physico-chimiques des solides avant et après traitement thermique ainsi que les tests catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du propène seront présentés. Enfin, une comparaison entre différentes voies de synthèses des oxydes mixtes sera effectuée.

II.A. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des solides Co-Mg/Al-Fe

II.A.1. Synthèse des solides Co-Mg/Al-Fe par voie hydrotalcite

L'hydrotalcite désignée par HT est préparée par la méthode de co-précipitation des ions bivalents et trivalents à pH constant, qui est la technique la plus fréquente pour préparer un matériau de type hydrotalcite [120][121][155]. Dans ce travail, des oxydes mixtes à base de cobalt, magnésium, fer et aluminium ont été préparés à partir de précurseurs de

type hydrotalcite, avec un rapport molaire $\frac{M(II)}{M(III)} = 2$. Les échantillons ont été synthétisés

en précipitant goutte à goutte une solution aqueuse contenant les quantités appropriées de cations bivalents sous forme de nitrates de cobalt (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB pureté 97 %) ou de magnésium (II) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS ORAGNICS, pureté 99 %), avec des cations trivalents sous forme de nitrates d'aluminium (III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB, pureté 98,5 %) ou de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB, pureté 98 %). Le pH est maintenu à 10 [156] par une solution de soude NaOH (2 M, PANREAC, pureté 98 %) et de carbonate de sodium Na_2CO_3 (1 M, ACROS, pureté 99,5 %). L'addition se fait sous agitation magnétique à une température de 60 °C. Après précipitation complète, le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures (phase de maturation). Le précipité est ensuite filtré, lavé par de l'eau chaude jusqu'à neutralisation, séché dans l'étuve à une température de 60 °C pendant 48 heures. La poudre ainsi obtenue est broyée et calcinée sous flux d'air à 500 °C pendant 4 h ($1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

La nomenclature des solides Co-Mg/Al-Fe synthétisés avant et après traitement thermique est présentée dans le tableau 4.

Tableau 4 :Nomenclature des solides Co-Mg/Al-Fe avant et après traitement thermique

Nomenclature des solides	
Avant traitement thermique (-HT)	Après traitement thermique (-HT500)
Mg ₄ Al ₂ -HT	Mg ₄ Al ₂ -HT500
Mg ₄ Fe ₂ -HT	Mg ₄ Fe ₂ -HT500
Co ₄ Al ₂ -HT	Co ₄ Al ₂ -HT500
Co ₄ Fe ₂ -HT	Co ₄ Fe ₂ -HT500

II.A.2. Caractérisations physico-chimiques des solides Co-Mg/Al-Fe

II.A.2.a. Etude des solides avant traitement thermique : M₄(II)M₂(III)-HT

II.A.2.a.i. Etude de la structure par diffraction des Rayons X

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse physico-chimique non-destructive fondée sur la diffraction des rayons X. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée et non sur la matière amorphe. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute mais une forme de cristallisation différente. La diffraction de rayons X permet d'identifier les phases cristallines, d'évaluer la cristallinité et la taille des cristallites, de déterminer la structure cristalline de l'échantillon.

Cette technique est basée sur les interactions d'un faisceau de rayons X incident avec un échantillon ayant une structure cristalline. Lorsque ce rayon atteint l'échantillon avec un angle θ , il sera diffracté d'un angle θ , d'une façon à obéir à la loi de Bragg :

$$2 d(hkl) \times \sin\theta = n \lambda$$

Avec,

$d(hkl)$: distance interréticulaire (Å)

θ : angle incident (°)

n : ordre de série de diffraction de Bragg (nombre entier)

λ : longueur d'onde du rayonnement (Å)

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante, en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance, équipé d'une anode en cuivre CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), d'un monochromateur secondaire et d'un détecteur LynxEye. Les mesures sont effectuées en géométrie θ/θ avec un porte-échantillon tournant afin d'éviter les orientations préférentielles. Des plages angulaires de $4^\circ < 2\theta < 80^\circ$ et $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ ont été utilisées pour les échantillons séchés et calcinés respectivement, avec un pas de

mesure $2\theta = 0,02^\circ$ et un temps d'intégration de 2 s. Les phases cristallines ont été identifiées avec les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établies par l'ICDD (International Center for Diffraction Data), en utilisant le logiciel EVA.

La phase hydrotalcite est caractérisée par des raies à faibles et hautes valeurs de 2θ [157], correspondant chacune à un plan réticulaire bien spécifique :

- Raies intenses et symétriques à $2\theta = 11^\circ$ (003) ; 23° (006) et 35° (012)
- Raies moins intenses et asymétriques à $2\theta = 39^\circ$ (015) ; 47° (018) ; 61° (110) et 62° (113) [158][159].

Les diffractogrammes de rayons X des solides séchés présentés dans la figure 16 indiquent la présence des pics caractéristiques de la phase hydrotalcite de composition chimique $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ avec M(II) et M(III) représentant les cations bivalents et trivalents respectivement. Les pics sont marqués par le symbole (H) et indexés suivant les cations utilisés : fiche JCPDS-ICDD N° 22-0700 (Mg^{2+} et Al^{3+}), JCPDS-ICDD N° 25-0521 (Mg^{2+} et Fe^{3+}), JCPDS-ICDD N° 51-0045 (Co^{2+} et Al^{3+}) et JCPDS-ICDD N° 50-0235 (Co^{2+} et Fe^{3+}).

Ces résultats confirment donc l'obtention de la phase hydrotalcite, avec le rapport

$$\frac{M(II)}{M(III)} = 2 \text{ utilisé pour chacun des solides préparés.}$$

De plus, pour les deux échantillons contenant du cobalt (Co_4Al_2 -HT et Co_4Fe_2 -HT), un léger épaulement à $2\theta = 33,5^\circ$ est observé, attribué à la phase minoritaire d'hydroxyde de cobalt α - $Co(OH)_2$, notée par le symbole (h) (JCPDS-ICDD N° 46-0605). Ce résultat est en accord avec la littérature puisque cette phase cristalline est normalement observée au cours de la synthèse d'une hydrotalcite contenant une teneur élevée en cobalt [116].

Quant aux intensités des raies de la phase hydrotalcite (H), elles diffèrent en substituant le cation bivalent magnésium par le cobalt, et le cation trivalent aluminium par le fer. En effet, cette substitution conduit à une diminution des intensités de ces raies (H) qui révèle une faible cristallisation du matériau par rapport à l'hydrotalcite Mg_4Al_2 -HT. Ainsi, l'introduction de cobalt ou de fer diminue la cristallinité du matériau hydrotalcite synthétisé.

Afin de déterminer les différents paramètres de maille d'une structure hydrotalcite qui cristallise dans un système réticulaire 3R rhomboédrique [160], avec $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, il suffit donc de trouver les deux paramètres « a » et « c ».

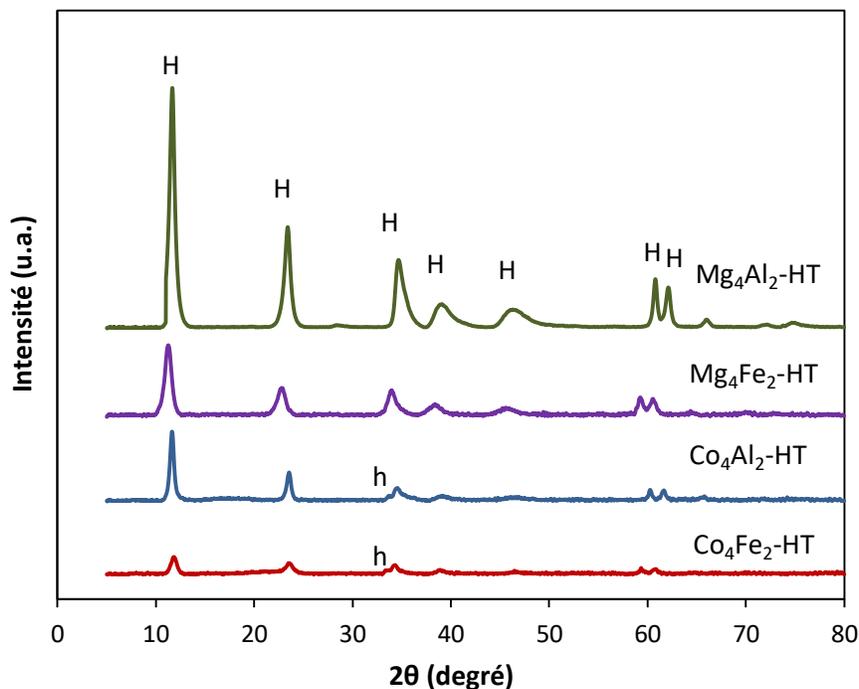


Figure 16 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons Co-Mg/Al-Fe séchés. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt

Connaissant les plans réticulaires (hkl) et les distances interréticulaires $d(hkl)$, la relation ci-dessous est utilisée pour déterminer les paramètres de maille [160] :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$

Le paramètre cristallographique « a » représentant la moitié de la distance cation-cation dans un feuillet hydroxyde, sera déterminé par le plan réticulaire $d(110)$ à $2\theta = 61^\circ$ et calculé par la relation : $a = 2 \times d(110)$. De même et d'après la position des deux raies les plus intenses à $2\theta = 11^\circ$ et 23° , les distances réticulaires $d(003)$ et $d(006)$ peuvent être utilisées pour déterminer le paramètre cristallographique « c' » correspondant à l'épaisseur d'une couche de feuillet et d'un espace Interfeuillet (décrit dans le paragraphe I.D.2). Cette épaisseur est calculée par la relation : $c = 3 \times d(003) = 6 \times d(006)$, avec $c = 3c'$ [118].

L'espace libre en interfeuillet est également calculé suivant la formule : Espace libre en interfeuillet = $d(003) - 4,80$.

$d(003)$ présente l'épaisseur d'une couche et d'une intercouche alors que la valeur 4,80 Å correspond à l'épaisseur théorique d'une couche brucite [83].

Le tableau 5 regroupe les différentes valeurs des paramètres cristallographiques des solides séchés. Le paramètre « a » varie selon le rayon ionique des cations situés dans le centre octaédrique. En effet, les échantillons où les ions Mg^{2+} ont été remplacés par les ions Co^{2+} , présentent des valeurs de « a » très proches, du fait qu'ils possèdent un rayon ionique similaire ($rMg^{2+} = 0,72 \text{ \AA} < rCo^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$) (tableau 6). Ces valeurs obtenues pour le paramètre « a » sont en bon accord avec la littérature [114][118]. Cependant, la substitution des ions Al^{3+} par les ions Fe^{3+} entraîne une augmentation de ce paramètre, qui est dû au rayon ionique du Fe^{3+} qui est plus élevé que celui de Al^{3+} ($rFe^{3+} = 0,64 \text{ \AA} > rAl^{3+} = 0,51 \text{ \AA}$).

Tableau 5 : Paramètres cristallographiques et espace libre en intercouche des échantillons séchés

Echantillon	2 θ (°)	d(003)	c (Å)	2 θ (°)	d(110)	a (Å)	Espace libre en interfeuillelet (Å)
Mg₄Al₂-HT	11,36	7,78	23,35	60,73	1,52	3,05	2,98
Mg₄Fe₂-HT	11,26	7,86	23,57	59,24	1,56	3,12	3,06
Co₄Al₂-HT	11,81	7,49	22,46	60,36	1,53	3,06	2,69
Co₄Fe₂-HT	11,71	7,55	22,65	59,29	1,56	3,11	2,75

En ce qui concerne le paramètre « c », les différences de valeurs peuvent être principalement expliquées par les attractions électrostatiques présentes entre les feuillets chargés positivement et les interfeuillets chargés négativement [161]. En effet, les ions Co^{2+} possèdent une électronégativité plus élevée par rapport aux ions Mg^{2+} , ainsi la substitution de ces derniers par Co^{2+} conduit à l'augmentation des forces électrostatiques entre les feuillets et les interfeuillets, réduisant ainsi la distance entre eux en modifiant la liaison OH – O [162]. Par conséquent une diminution du paramètre « c » est observée (tableau 5).

Tableau 6 : Valeurs comparatives des rayons ioniques et les électronégativités des différents cations bivalents et trivalents

Cation	Rayon ionique (Å) [163]	Electronégativité de Pauling [156]
Mg²⁺	0,72	1,31
Co²⁺	0,74	1,88
Al³⁺	0,51	1,61
Fe³⁺	0,64	1,83

II.A.2.a.ii. Etude par spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique qui permet l'identification des liaisons chimiques ainsi que les groupes fonctionnels présents dans le catalyseur en question.

Le principe de cette technique est basé sur le phénomène de vibrations d'une molécule. Lorsqu'une liaison entre en interaction avec un rayonnement IR ayant une longueur d'onde voisine de l'énergie de vibration de la liaison, la molécule absorbe le rayonnement suite aux vibrations des liaisons chimiques et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est ainsi enregistrée.

Les spectres infrarouges ont été obtenus à température ambiante par un spectromètre Bruker-Equinox-55 équipé d'un détecteur Deuterated TriGlycine Sulfate (DTGS). Chaque échantillon (1 mg) a été dilué dans du bromure de potassium KBr (99 mg), un composé inerte et qui n'absorbe pas dans la gamme IR utilisée. Le mélange préparé a été ensuite finement broyé, déposé dans un moule et pastillé en le soumettant à une pression de 10 tonnes dans une presse hydraulique. Les spectres ont été enregistrés en transmittance dans la gamme 4000-400 cm^{-1} avec une accumulation de 64 scans et une résolution de 2 cm^{-1} . Le détecteur du spectromètre prend en compte non seulement l'absorption du rayonnement IR par l'échantillon, mais aussi par le KBr (composé hygroscopique). Il faut donc faire passer avant chaque analyse une pastille pure de KBr, qui servira comme un spectre de référence et qui sera ensuite soustrait du spectre de l'échantillon à étudier. De ce fait, les absorptions parasites seront éliminées.

La figure 17 présente les spectres infrarouges des solides Co-Mg/Al-Fe séchés. La structure hydrotalcite est caractérisée par trois types de bandes [164], attribuée chacune à des vibrations de liaisons provenant surtout des molécules d'eau et des carbonates en interfeuillet et également des cations situés dans les feuillet (tableau 7).

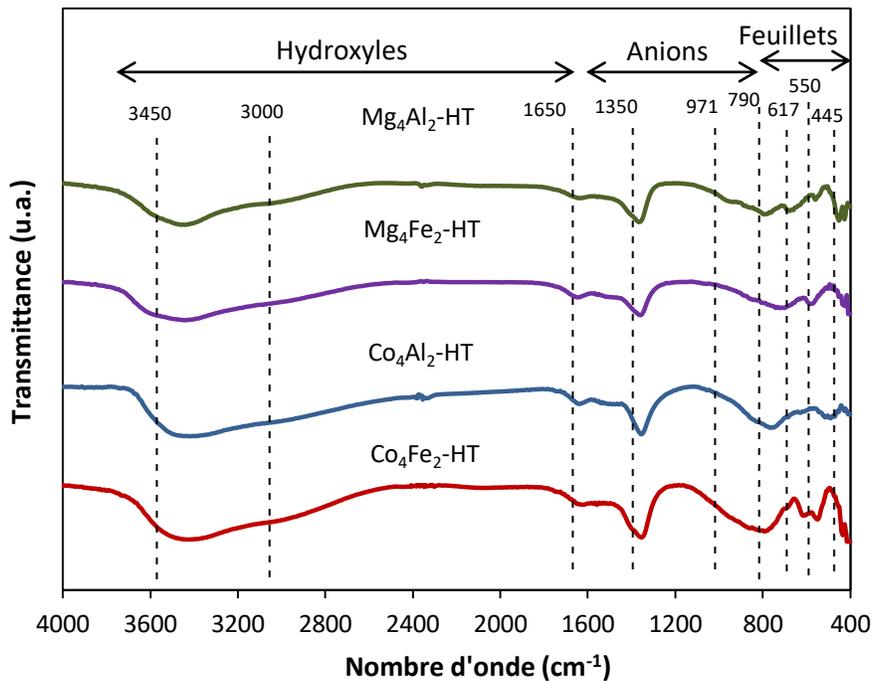


Figure 17 : Spectres infrarouges des solides Co-Mg/Al-Fe séchés

Le premier type de bandes situé à des longueurs d'ondes élevées, zone 3500 - 1650 cm^{-1} , correspond aux vibrations liées aux groupements hydroxyles (OH). En effet, une large bande située à 3450 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des liaisons hydrogènes des groupements O-H liés aux cations présents dans les feuillets (M-OH) et dans les molécules d'eau (H-OH) présents dans les interfeuillets [165]. Un épaulement situé à 3000 cm^{-1} correspond à un second type de vibration hydroxyle, résultant de l'interaction entre les molécules d'eau et les carbonates présents en interfeuillet [88].

Tableau 7 : Types de bandes infrarouges et leurs attributions correspondantes

Origine des bandes	Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison attribuée
Hydroxyles	3450	M-OH et H-OH en interfeuillet
	3000	Interaction entre l'eau et les carbonates
	1650	Déformation de l'angle H-O-H des molécules d'eau
Anions	1350	Elongations asymétriques des carbonates
	950-790	Déformation de l'angle O-C-O des carbonates
Feuillets	< 700	Interactions M-O

M : métal bivalent ou trivalent

Par contre, la troisième bande située à une longueur d'onde de 1650 cm^{-1} est due à la déformation de l'angle H-O-H des molécules d'eau.

Le deuxième type de bande correspond aux vibrations des anions en interfeuillet. Ces bandes se situent dans la zone 1350 et 700 cm^{-1} . La bande à 1350 cm^{-1} est due aux élongations asymétriques des carbonates [88][166]. La bande vers 950 cm^{-1} correspond aux déformations hors du plan de l'angle O-C-O. En revanche, la bande située à environ 790 cm^{-1} correspond aux déformations dans le plan de l'angle O-C-O [88].

Le troisième type de bandes est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons entre les cations localisés dans les feuillet de type brucite et l'oxygène. Ces bandes sont observées à des nombres d'onde inférieurs à 700 cm^{-1} et correspondent aux liaisons M-O (M = Co, Mg, Al, Fe) [161].

II.A.2.a.iii. Etude de la décomposition par analyse thermique

L'analyse thermique est une technique indispensable qui permet d'étudier les réactions de changement d'état physico-chimique d'un matériau. Ce changement est accompagné par un dégagement ou par une absorption de chaleur lors d'une réaction exothermique ou endothermique respectivement et aussi par une perte de masse. Cette technique permet d'évaluer le contenu volatil d'un composé et d'avoir des informations sur la stabilité et les propriétés thermiques d'un échantillon.

Les analyses thermiques ont été effectuées sur un appareil SDT Q600. La montée de température s'effectue de la température ambiante jusqu'à 1000 °C , à raison de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'air de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'échantillon (d'environ 15 mg) et la référence sont placés symétriquement dans des creusets en alumine sur le support d'une balance qu'un four vient recouvrir. A l'aide d'un système de thermocouples, la différence de température détectée entre l'échantillon et la référence permet de mesurer les changements d'état physico-chimique (ATD). Parallèlement, la différence de masse entre l'échantillon et la référence permet d'observer la perte ou le gain de masse ayant lieu (ATG). Le logiciel "T.A. UNIVERSAL ANALYSIS" permet de traiter les résultats obtenus.

Afin d'étudier le comportement thermique des matériaux préparés, une analyse thermique différentielle et gravimétrique ATD/ATG a été effectuée. Ainsi, l'évolution du comportement de l'hydrotalcite au cours de la calcination sera suivie et des informations sur sa stabilité thermique seront obtenues. Cette décomposition thermique dépend de la composition du matériau et donc forcément de la nature des cations présents dans la structure. Les figures 18 (a) à 18 (d) regroupent les signaux ATD et ATG lors de la calcination sous flux d'air des hydrotalcites synthétisées.

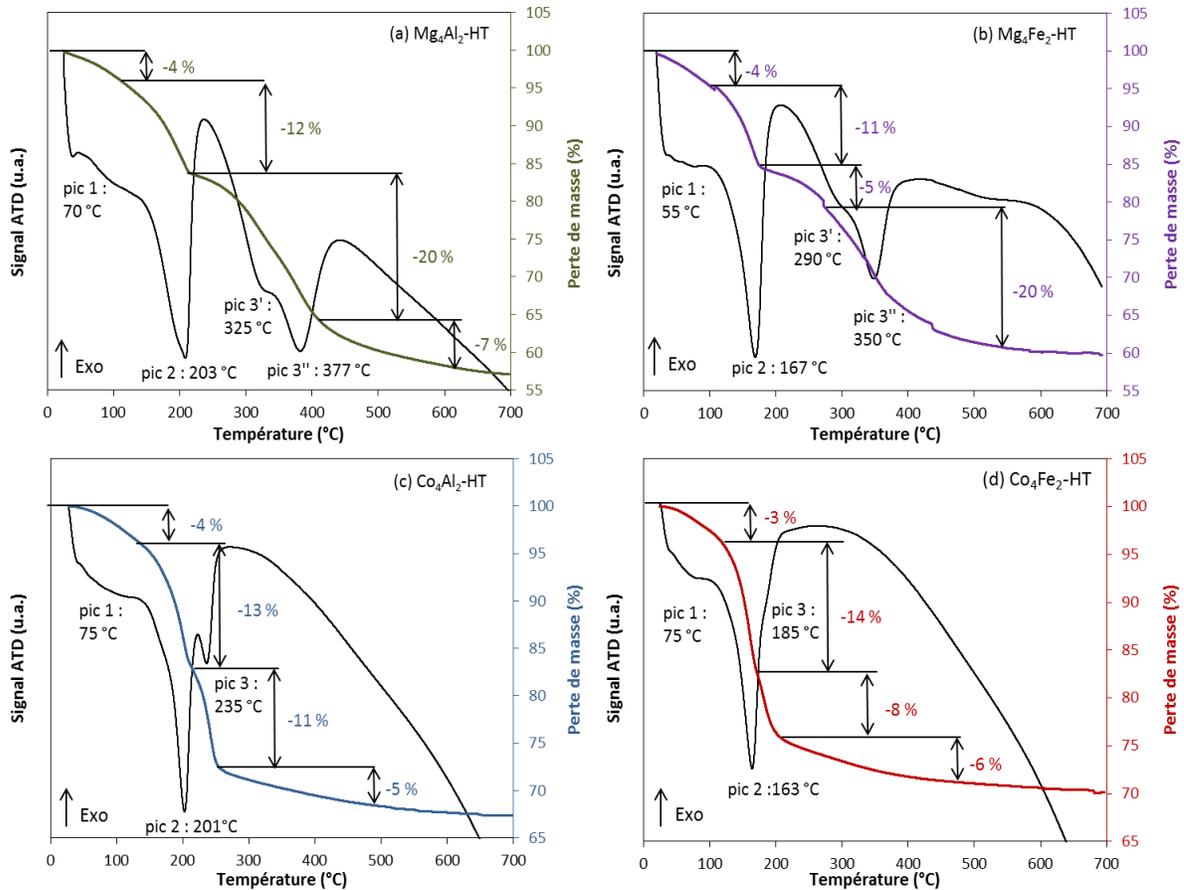


Figure 18 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides séchés (a) Mg_4Al_2 -HT, (b) Mg_4Fe_2 -HT, (c) Co_4Al_2 -HT et (d) Co_4Fe_2 -HT

La décomposition thermique de la structure hydrotalcite s'effectue généralement en trois étapes [167][168]. Chacune d'elles est caractérisée par un pic endothermique qui s'accompagne d'une perte de masse. Ces trois étapes sont les suivantes :

- Pic 1 : correspond à l'élimination des molécules d'eau physisorbées.
- Pic 2 : correspond à l'élimination des molécules d'eau localisées dans les interfeuillets (100-220 °C).
- Pic 3 : correspond à l'élimination des hydroxydes en feuillets (pic 3') et la perte des anions de compensation (carbonates) en interfeuillets (pic 3''). Il faut noter que ces deux décompositions peuvent être bien distinguées par deux pics différents pour Mg_4Al_2 -HT, et dans une moindre mesure pour Mg_4Fe_2 -HT. Dans les deux autres solides, ces deux décompositions ont lieu simultanément (pic 3).

Il est à noter que la substitution du magnésium par le cobalt provoque une modification dans l'allure des courbes ATD, notamment pour le pic 3. Cette substitution diminue la stabilité thermique de l'hydrotalcite, puisque la décomposition dans ce cas s'opère à des

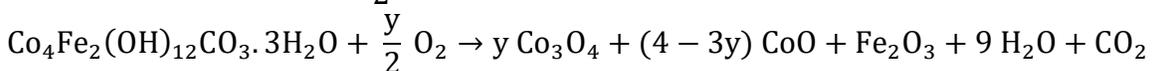
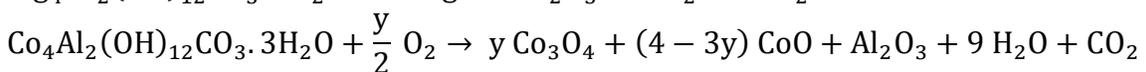
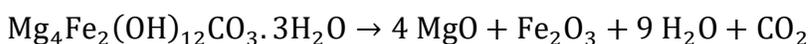
températures plus faibles. En effet, les pics correspondants à l'effondrement de la structure hydrotalcite (pics 3' et 3''), qui se trouvent à des températures supérieures à 300 °C pour les deux solides Mg₄Al₂-HT et Mg₄Fe₂-HT, sont situés à des températures entre 200 et 250 °C, pour les deux solides contenant le cobalt, et Co₄Al₂-HT et Co₄Fe₂-HT. Ce décalage des pics, indique que la substitution du cation bivalent influe sur la stabilité thermique des solides. Lorsque le magnésium est substitué par le cobalt, les matériaux synthétisés deviennent moins stables thermiquement. Ceci peut être expliqué par la différence d'affinité des cations bivalents ; le magnésium, présente une plus grande affinité que le cobalt vis-à-vis des ions carbonates CO₃²⁻ et des ions hydroxydes HO⁻, ce qui rend plus difficile l'effondrement de la structure hydrotalcite. De ce fait, le catalyseur Mg₄Al₂-HT présente la stabilité thermique la plus élevée, alors que le solide Co₄Fe₂-HT présente celle la plus faible. La substitution de l'aluminium par le fer, conduit également à une diminution de la stabilité [168] mais avec un effet plus faible que dans le cas du cobalt.

Le pic 2, qui correspond à l'élimination des molécules d'eau dans les interfeuilletts, se trouve à des températures inférieures à 200 °C. Il faut mentionner que d'après la littérature, les hydrotalcites ayant un rapport $\frac{M(II)}{M(III)} = 3$, où la quantité des cations

trivalents constitue le quart de la quantité totale des cations qui sont présents dans les feuilletts, présentent ce pic à des températures plus faibles que les hydrotalcites synthétisées dans notre travail où ce rapport est égal à 2. Ceci révèle que l'élimination de l'eau est plus difficile dans notre cas, puisque la proportion du métal trivalent M(III) est plus élevée, constituant le tiers des cations.

Les résultats de l'analyse thermique (ATD) sont en corrélation avec ceux de la DRX, puisque les hydrotalcites contenant du cobalt (Co₄Al₂-HT et Co₄Fe₂-HT) sont à la fois, les moins stables thermiquement et les moins cristallisées (figure 16). Ceci révèle que les hydrotalcites les plus stables thermiquement présentent une phase hydrotalcite plus cristallisée.

L'effondrement de la structure hydrotalcite conduisant à la formation des oxydes métalliques, peut s'écrire selon les cations d'après les équations suivantes :



Dans la littérature [169][170], l'effondrement de la structure hydrotalcite est lié au départ d'une molécule de dioxyde de carbone et de 9 molécules d'eau. D'après cette hypothèse, la perte de masse calculée ne prend pas en compte les spinelles formés après traitement thermique. En outre, pour le solide $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT}$ la perte de masse théorique est comprise entre 30,4 et 33,88 % lorsque la valeur de y est de $\frac{4}{3}$ et 0 respectivement, alors que pour le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ cette perte de masse est comprise entre 27,73 et 30,93 % pour y égal à $\frac{2}{3}$ et 0 respectivement.

Les valeurs des pertes de masse expérimentales dues aux dégagements d'eau et de dioxyde de carbone sont en accord avec celles prévues théoriquement, qui prennent en considération les pics 2 et 3, comme l'indique le tableau 8.

Tableau 8 : Valeurs comparatives entre les pertes de masse théoriques et expérimentales (%) des échantillons séchés

Echantillon	Perte de masse totale (%)	
	Théorique	Expérimentale
$\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT}$	44	39
$\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	39,1	36
$\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT}$	30,4-33,88	29
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	27,73-30,93	28

Les pertes de masse expérimentales sont en bonne concordance avec les pertes de masse théoriques.

Tous les solides synthétisés ont été ensuite calcinés à 500 °C afin de former des oxydes métalliques stables qui serviront comme catalyseurs dans ce travail.

II.A.2.b. Etude des solides après traitement thermique : $\text{M}_4(\text{II})\text{M}_2(\text{III})\text{-HT500}$

II.A.2.b.i. Composition élémentaire

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) est une technique qui permet de détecter les traces de métaux ainsi que la composition élémentaire quantitative d'un matériau donné.

L'ICP fonctionne à l'aide d'un plasma d'argon dans lequel un échantillon liquide est injecté et vaporisé à des températures pouvant atteindre les 10 000 °C. Par conséquent, toute substance à analyser sera forcément atomisée, ionisée et excitée thermiquement. Les ions excités en revenant à leur niveau fondamental, émettent de la lumière à différentes longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément. L'intensité d'une émission, à une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Les analyses élémentaires par ICP ont été effectuées au Centre Commun de Mesures (CCM), à l'Université du Littoral Côte d'Opale. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'émission Thermo Fisher iCAP série 6300 DUO, équipé d'un détecteur à injection de charge (CID = Charge Injection Device). Une masse de solide de 10 mg a été mise en solution par digestion acide (HCl + HNO₃) et assistée sous micro-ondes permettant d'atteindre une température et une puissance élevée. Les solutions sont ensuite filtrées dans la salle blanche et analysées par ICP.

Les résultats des analyses élémentaires (tableau 9) montrent que les rapports atomiques expérimentaux sont en assez bonne concordance avec le rapport atomique théorique, validant ainsi les synthèses effectuées avec le rapport $\frac{M(II)}{M(III)} = 2$.

Tableau 9 : Pourcentages massiques et théoriques et rapports molaires expérimentaux des échantillons Co-Mg/Al-Fe issus de la synthèse micro-ondes

Echantillon	% massique théorique				% massique expérimental				Rapport M(II)/M(III) expérimental
	Mg	Al	Co	Fe	Mg	Al	Co	Fe	
Mg₄Al₂-HT500	36,9	20,5	-	-	35,1	20	-	-	1,95
Mg₄Fe₂-HT500	30,3	-	-	34,8	29,8	-	-	35	1,96
Co₄Al₂-HT500	-	13,4	58,7	-	-	12,8	59,2	-	2,12
Co₄Fe₂-HT500	-	-	51,3	24,3	-	-	50,9	23,5	2,05

II.A.2.b.ii. Analyse structurale des solides calcinés

La figure 19 présente les diffractogrammes de rayons X des solides après calcination à 500 °C. Il en ressort clairement que la structure hydrotalcite est transformée en oxydes mixtes correspondant aux cations bivalents et trivalents utilisés [114]. La largeur des pics de diffraction révèle la formation d'un mélange de plusieurs phases d'oxydes.

Pour le solide Mg₄Al₂-HT500, seule la phase MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) a été identifiée. Les pics correspondant à la phase Al₂O₃ ne sont pas visibles ; cette phase serait amorphe. Pour les autres solides synthétisés, la formation des spinelles ayant la forme A(II)B₂(III)O₄ et des oxydes de type M₃O₄ est observée. Lorsque l'aluminium est remplacé par le fer dans le solide Mg₄Fe₂-HT500, les phases γ-Fe₂O₃ (JCPDS N° 04-0755) et MgFe₂O₄ (JCPDS N° 36-0398) apparaissent. Pour les solides contenant du cobalt, les phases Co₂AlO₄ (JCPDS N° 38-0814) et CoAl₂O₄ (JCPDS N° 44-0160) sont identifiées pour le solide Co₄Al₂-HT500. Cependant pour l'échantillon Co₄Fe₂-HT500 la présence de la phase CoFe₂O₄ (JCPDS N° 22-1086) est observée [171]. Toutefois le diffractogramme de rayons X pour cet échantillon ne montre pas la présence de pic caractéristique de la phase Fe₃O₄ puisque la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺ par Co²⁺ n'est pas probable à cause des potentiels d'oxydo-

réduction qui sont 1,9 V et 0,77 V pour $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ respectivement. De plus, les diffractogrammes des deux catalyseurs $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ montrent la présence de la phase Co_3O_4 (JCPDS N° 042-1467). En effet, celle-ci se forme suite à l'oxydation du cobalt Co^{2+} (cation bivalent) en Co^{3+} (cation trivalent) au contact de l'air. Ceci peut être confirmé par le passage de la couleur rosée caractéristique du cation Co^{2+} en brun noirâtre indiquant la formation des cations Co^{3+} . Il est à noter que la formation de la phase Co_3O_4 , à basse température (même à 200 °C), peut être due à l'oxydation facile des ions Co^{2+} et à la plus grande stabilité de Co_3O_4 par rapport à CoO [161].

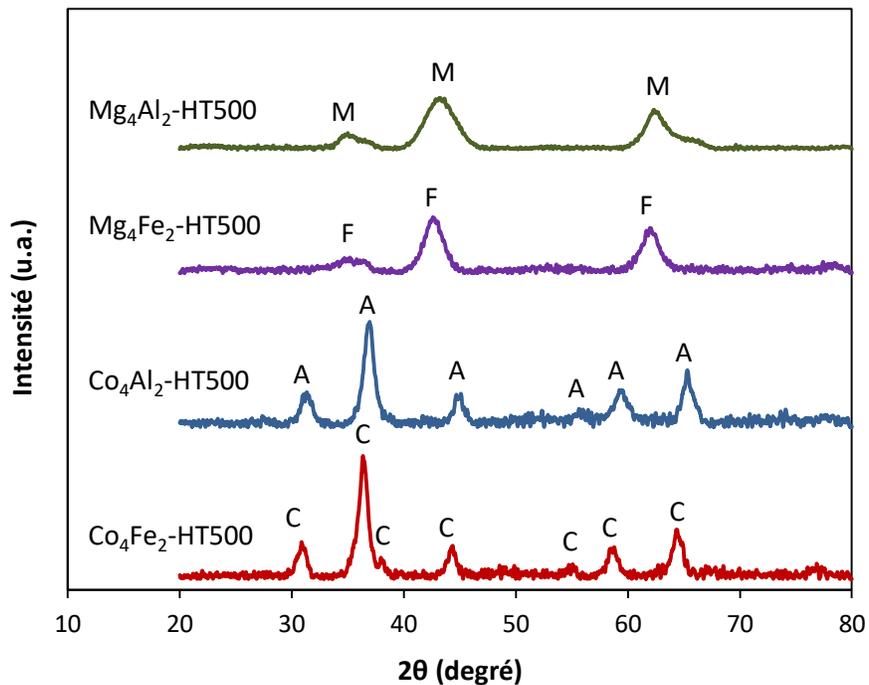


Figure 19 : Diffractogrammes de Rayons X des échantillons Co-Mg/Al-Fe calcinés à 500 °C. M : MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; F : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 04-0755) / MgFe_2O_4 (JCPDS N° 36-0398) / MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; A : Co_2AlO_4 (JCPDS N° 38-0814) / CoAl_2O_4 (JCPDS N° 44-0160) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; C : CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467)

Les mélanges de phases dans les échantillons ne peuvent pas être différenciés par DRX, en raison des valeurs de 2θ très proches et des intensités similaires des différentes raies de diffraction.

Les tailles des cristallites, D , des différentes phases cristallines identifiées pour les échantillons Co-Mg/Al-Fe sont regroupées dans le tableau 10 et estimées d'après l'équation de Debye-Scherrer suivante :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec,

K : constante de Scherrer (0,9)

λ : longueur d'onde du rayonnement incident (1,5406 Å)

β : largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction

θ : angle correspondant à la raie de diffraction

Les dimensions de cristallites mesurées sont comprises entre 3 et 11 nm. En catalyse hétérogène, une faible valeur est en général un indice important. Qwabe et al. [171] ont obtenu des tailles de cristallites comprises entre 13 et 18 nm pour le catalyseur à base de cobalt et de fer préparé par la voie hydrotalcite.

Tableau 10 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour les échantillons Co-Mg/Al-Fe

Echantillon	Phase cristalline	Taille des cristallites (nm)
Mg₄Al₂-HT500	MgO	3,5
Mg₄Fe₂-HT500	γ -Fe ₂ O ₃ ; MgFe ₂ O ₄ ; MgO	5
Co₄Al₂-HT500	Co ₂ AlO ₄ ; CoAl ₂ O ₄ ; Co ₃ O ₄	8,3
Co₄Fe₂-HT500	CoFe ₂ O ₄ ; Co ₃ O ₄	10,6

II.A.2.b.iii. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET

La surface spécifique est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un matériau solide, déterminant les propriétés et les performances des catalyseurs.

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées à l'aide d'un appareil Quanta Sorb Junior de la marque ANKERSCHMIT. Les surfaces spécifiques ont été calculées par la méthode BET (Brunauer - Emmet - Teller) [172] qui s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée correspondant à la monocouche. Les échantillons de masses 50 mg déposées dans des cellules spécifiques, subissent dans un premier temps un dégazage sous azote pendant 45 min à 60 °C pour les solides séchés et pendant 30 min à 130 °C pour les solides calcinés, dans le but d'éliminer tout contaminant.

Les cellules contenant les poudres sont pesées avant et après dégazage afin de déterminer la perte de masse et les masses exactes des catalyseurs dégazés.

Dans un second temps, les échantillons subissent la physisorption. Le procédé de mesure par physisorption implique deux phénomènes :

- le refroidissement de la surface de la poudre mesurée, en utilisant un Dewar contenant de l'azote liquide (-196 °C), qui permet la physisorption de l'azote gazeux, ce phénomène est appelé adsorption.

- le réchauffement de la surface (température ambiante), qui permet la désorption de l'azote gazeux, ce second phénomène s'appelle la désorption.

Les processus d'adsorption et de désorption sont suivis par mesure de la variation de la conductivité thermique du flux gazeux composé de 30% d'azote (adsorbat) et de 70% d'hélium (gaz vecteur).

La figure 20 regroupe les aires spécifiques des différents solides avant et après traitement thermique à 500 °C, mesurées par la méthode BET. En effet, les surfaces spécifiques des matériaux hydrotalcites varient selon la nature des cations présents dans la structure.

Tout d'abord, en ce qui concerne les solides séchés, les valeurs sont comprises entre 50 et 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Lorsque les ions Co^{2+} sont substitués aux ions Mg^{2+} dans les solides $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$, une diminution de la surface spécifique est observée, de 99 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT}$) à 52 et 68 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement. Après calcination à 500 °C, les oxydes formés présentent des aires spécifiques notamment plus élevées que leurs homologues séchés, exception faite pour $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$.

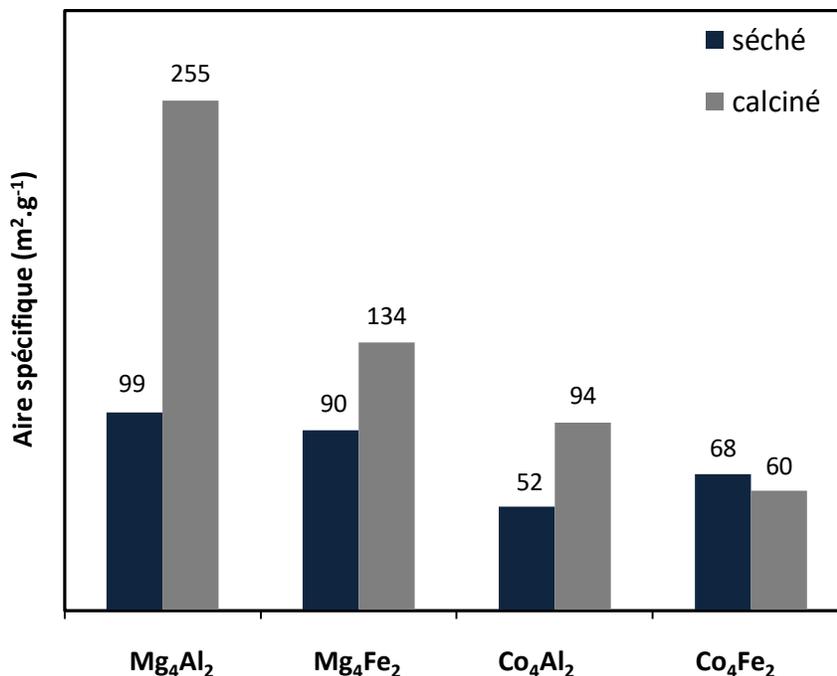


Figure 20 : Aires spécifiques des solides Co-Mg/Al-Fe séchés et calcinés

Cette augmentation de surface peut être attribuée à deux phénomènes. Comme mentionné précédemment, la calcination des matériaux hydrotalcites provoque la destruction de la structure cristalline et la formation de composés amorphes en premier temps, qui par la suite se transforment en oxydes de type spinelle. La formation de ces derniers conduit à l'augmentation significative de la surface spécifique. Le second phénomène qui contribue à l'augmentation des surfaces spécifiques est le départ des molécules d'eau et du dioxyde de carbone durant le traitement thermique. Suite à ce départ, des pores à la surface du solide sont formés, contribuant ainsi au développement de matériaux poreux.

Cependant, pour le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$, la diminution de la surface spécifique après calcination peut être due à une bonne cristallisation du matériau. Ceci est en accord avec l'analyse ATD/ATG présentée précédemment. En effet, le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est le moins stable thermiquement, du fait de sa décomposition à plus basse température que les autres solides. Par conséquent, les oxydes formés à partir du $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont plus cristallisés, d'où l'explication possible de la diminution de la surface spécifique après calcination.

II.A.2.b.iv. Etude par porosimétrie

La porosimétrie est une technique indispensable en catalyse hétérogène. Elle permet d'obtenir des caractéristiques texturales des matériaux solides : volumes, tailles et distributions des pores.

L'analyse des échantillons de masse environ 150 mg, a été réalisée à l'aide d'un appareil automatisé de marque Sorptomat 1990 de Thermo Electric Corporation. Cet appareil est équipé d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire permettant d'assurer le vide pendant les analyses. Préalablement à chaque analyse, l'échantillon subit un traitement sous vide à 400 °C pendant 5 h, dans le but d'éliminer les impuretés. L'échantillon est ensuite trempé dans un bain d'azote liquide -196 °C et analysé par volumétrie (technique permettant de déterminer le volume d'azote adsorbé) par l'intermédiaire d'une mesure de pression dans une enceinte de volume calibré. L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité du gaz, la pression et le rapport adsorbé à température constante.

Les diamètres moyens des pores ont été déterminés par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [173].

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisées sur les catalyseurs, groupées dans la figure 21, sont des isothermes de type IV (a) présentant un plateau à des hautes valeurs de P/P_0 . D'après la classification IUPAC [174], ce type correspond à des matériaux mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.

Cependant il existe une différence dans la forme de la boucle d'hystérésis et dans la distribution de la taille des pores des différents solides. Les solides présentent une boucle d'hystérésis de type H1, caractéristique d'une taille de pores uniformes.

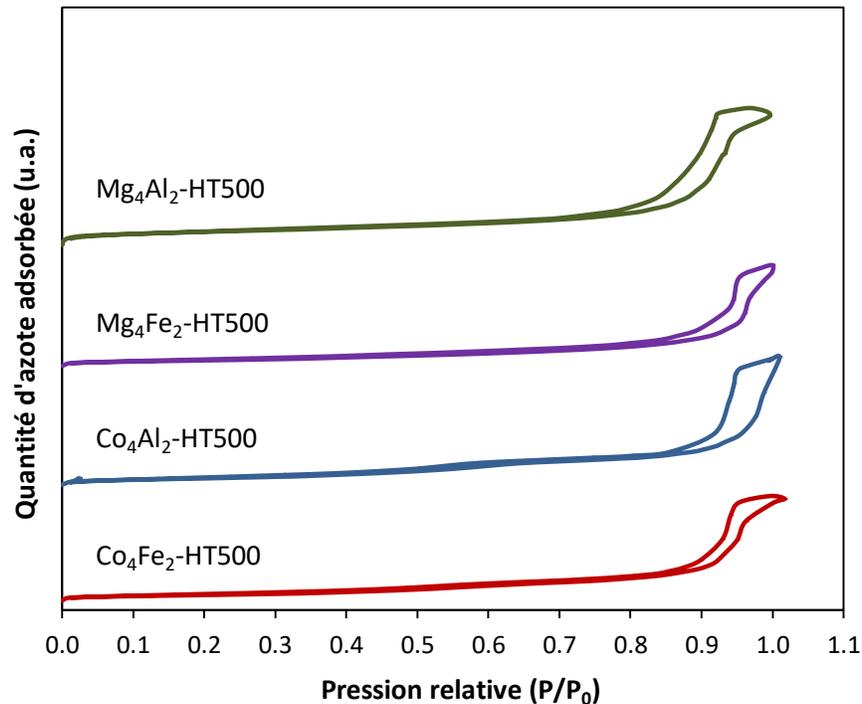


Figure 21 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des solides calcinés

Les diamètres ainsi que les volumes des pores des différents solides calcinés sont groupés dans le tableau 11. D'après les résultats, le diamètre des pores est compris entre 14 et 23 nm (matériaux mésoporeux). De plus, une diminution des volumes des pores est observée lorsque le magnésium est substitué par le cobalt et l'aluminium par le fer.

Tableau 11 : Diamètres et volumes des pores des solides calcinés

Echantillon	Diamètre des pores (nm)	Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)
Mg ₄ Al ₂ -HT500	17	0,9
Mg ₄ Fe ₂ -HT500	14	0,5
Co ₄ Al ₂ -HT500	23	0,5
Co ₄ Fe ₂ -HT500	19	0,3

II.A.2.b.v. Etude par spectroscopie Infrarouge des solides calcinés

Les spectres infrarouges des solides calcinés sont présentés dans la figure 22. Les spectres obtenus révèlent l'absence de bande caractéristique de la phase hydrotalcite après traitement thermique.

Deux faits montrent la destruction de la phase hydrotalcite :

- Absence de bandes caractéristiques liées aux molécules d'eau et aux carbonates dans le domaine interlamellaire :

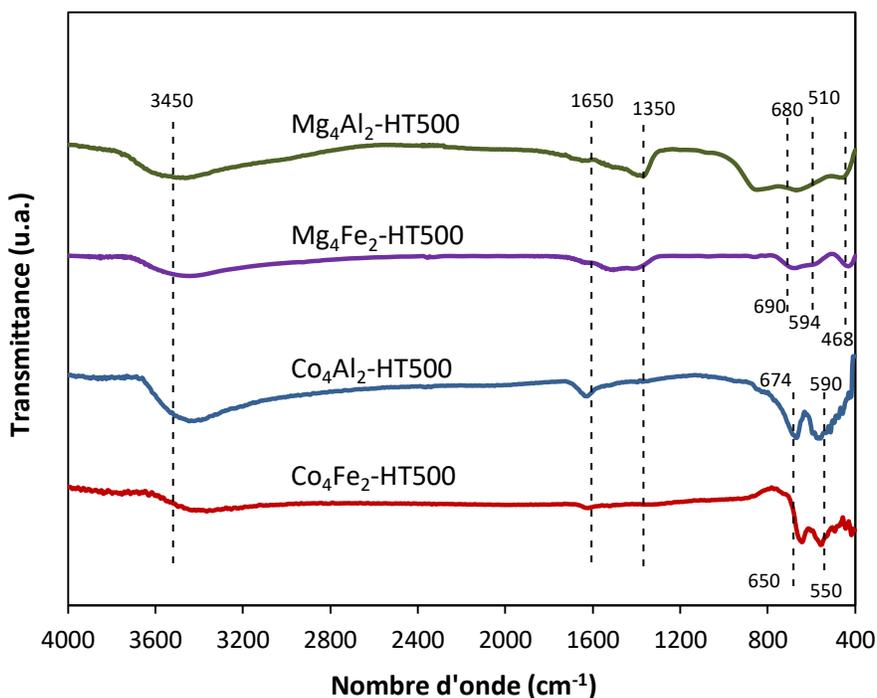


Figure 22 : Spectres infrarouges des solides Co-Mg/Al-Fe calcinés

Les bandes situées à 3450, 3000 et 1640 cm^{-1} , liées aux vibrations des groupements hydroxyles dues aux liaisons OH des molécules d'eau sont présentes pour certains solides avec de faibles intensités par rapport à leurs homologues séchés et voire quasiment absentes dans d'autres cas. L'existence des bandes caractéristiques de ces liaisons peut être due à l'adsorption de molécules d'eau durant la préparation des pastilles avec du KBr (composé hygroscopique). De même, les bandes dues aux vibrations des carbonates situées à 1350, 950 et 790 cm^{-1} sont absentes pour tous les catalyseurs calcinés. Par contre, pour les solides $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ et $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, la bande à 1350 cm^{-1} est toujours présente mais à faible intensité. Ceci peut être expliqué par le caractère basique de l'oxyde de Mg [175] qui favorise l'adsorption du CO_2 (acide) provenant de l'air sur les sites actifs.

- Apparition de bandes liées aux liaisons métal-O des phases oxydes et des spinelles formés situées entre 750 et 450 cm^{-1} :

Après traitement thermique des différents solides, la modification majeure persiste dans la région de nombres d'onde inférieurs à 800 cm^{-1} . En effet, pour le catalyseur $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$, deux bandes apparaissent à environ 680 et 510 cm^{-1} , elles sont liées aux oxydes Mg-O et Al-O respectivement [176][177]. De plus, pour le catalyseur $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, en plus de la bande à 690 cm^{-1} , liée à la vibration des liaisons Mg-O, deux autres bandes sont visibles à 594 et 468 cm^{-1} correspondant à l'espèce Fe_2O_3 [171], détectée également en DRX. En ce qui concerne les catalyseurs contenant comme cation bivalent le cobalt, des bandes caractéristiques de la phase Co_3O_4 sont visibles à 674 et 590 cm^{-1} pour $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$, alors que ces bandes sont décalées vers des nombres d'onde inférieurs, vers 650 et 550 cm^{-1} , respectivement, pour le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ [178]. Ce déplacement vers des nombres d'onde inférieurs s'explique par la diminution de la force de la liaison existante entre le cation et l'oxygène.

II.A.2.b.vi. Etude de la réductibilité des solides

La réduction en température programmée (RTP) par l'hydrogène est une technique qui est principalement utilisée dans le domaine de la catalyse hétérogène dans le but de trouver les meilleures conditions de réduction et de connaître la stabilité des catalyseurs oxydés.

Cette technique consiste à faire chauffer un matériau oxydé sous flux d'un mélange réducteur (par exemple H_2 / Ar). La mesure du dihydrogène consommé en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la réductibilité des espèces présentes.

Les profils RTP ont été obtenus à l'aide d'un appareil AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA. L'échantillon de masse environ 12 mg déposé dans un tube en quartz de forme U, subit dans un premier temps un prétraitement pendant 1 h à 150 °C sous un flux d'argon de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, à raison de 5 °C. min^{-1} allant de la température ambiante puis est refroidi à nouveau jusqu'à cette température.

En second lieu, un mélange gazeux contenant l'agent réducteur constitué de 5 % H_2 / Ar traverse l'échantillon avec un débit de 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de la température ambiante jusqu'à 950 °C avec une vitesse de 5 °C. min^{-1} . Le signal correspondant à la consommation de H_2 est obtenu par un détecteur à conductibilité thermique TCD. Pour un métal dont le degré d'oxydation est supérieur à 1, la réduction totale d'un oxyde se déroule souvent en plusieurs étapes.

La figure 23 présente l'évolution des signaux catharométriques en fonction de la température de réduction des solides calcinés à 500 °C. L'objectif est d'étudier la réductibilité des espèces présentes. Pour l'échantillon $Mg_4Al_2-HT500$, aucun pic n'a été détecté, ce qui indique que les oxydes de magnésium et d'aluminium ne sont pas réduits dans le domaine de température étudié et dans les conditions expérimentales utilisées.

En ce qui concerne le catalyseur $Mg_4Fe_2-HT500$, le premier pic situé à 350 °C est attribué à la réduction des espèces de fer, Fe_2O_3 en Fe_3O_4 , alors que le deuxième pic, à une température plus élevée, est dû à la réduction des espèces Fe_3O_4 en Fe [179][180] selon les trois équations suivantes :

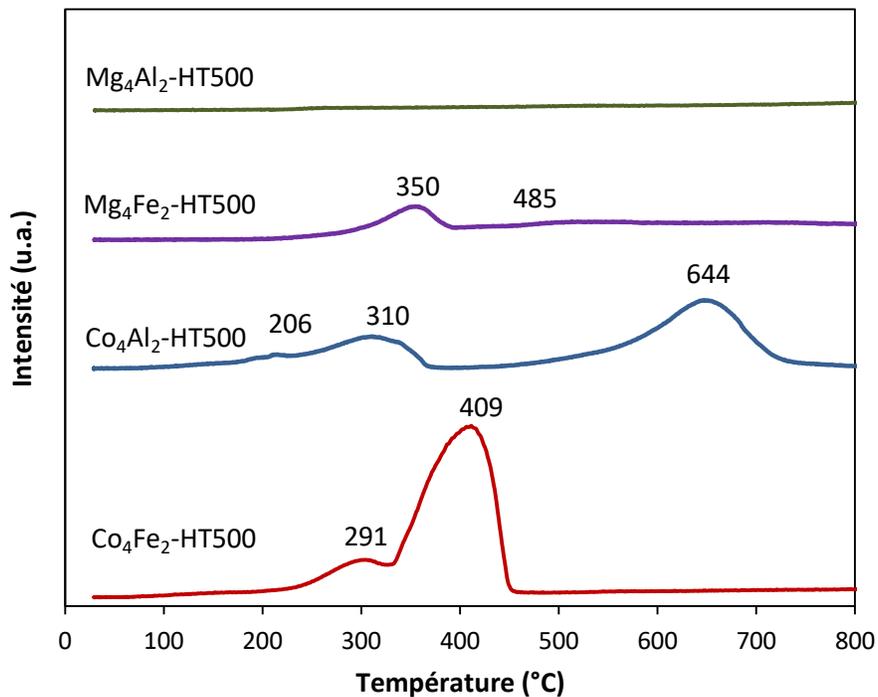
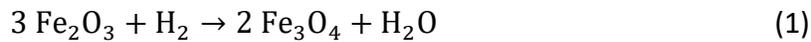


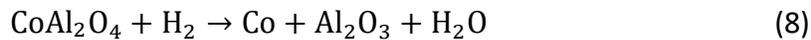
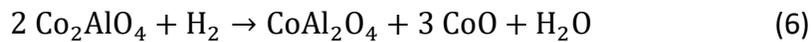
Figure 23 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des solides calcinés

En revanche, les profils RTP des catalyseurs contenant du cobalt, présentent des pics qui sont attribués à la réduction des espèces de cobalt. En effet, d'après les clichés DRX qui

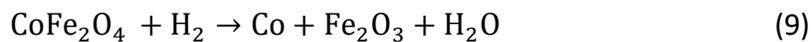
montrent la présence des espèces Co_3O_4 pour les deux solides ($\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$), les pics situés à des températures faibles ($< 310\text{ }^\circ\text{C}$) correspondent à la réduction des espèces Co_3O_4 en Co selon les deux équations suivantes [181] :



Par ailleurs, pour le catalyseur $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$, où l'étude DRX révèle la présence des espèces Co_2AlO_4 et CoAl_2O_4 , le pic de réduction, situé à une température plus élevée, correspond donc à la réduction des espèces Co_2AlO_4 en CoAl_2O_4 puis en Co [11][118] selon les équations suivantes :



Pour le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, les espèces présentes sont les oxydes mixtes de cobalt et de fer, CoFe_2O_4 , qui sont réduites suivant l'équation :

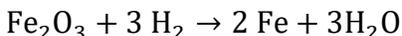
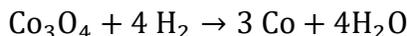


Le pic à $409\text{ }^\circ\text{C}$ possède une aire plus intense et se situe à une température plus faible que le pic à $644\text{ }^\circ\text{C}$ pour le catalyseur $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les oxydes de fer Fe_2O_3 , se réduisent simultanément avec les oxydes de cobalt, selon les équations (1) à (3) mentionnées précédemment [171]. En effet, la diminution de la température de réduction est due à l'augmentation de la quantité des espèces qui sont susceptibles d'être réduites, dans notre cas les oxydes de cobalt et de fer. La réductibilité des espèces actives de cobalt est facilitée par la présence des oxydes de fer qui accélèrent les réactions et par conséquent, diminuent la température maximale de réduction d'environ $645\text{ }^\circ\text{C}$ à $410\text{ }^\circ\text{C}$. Les consommations totales d'hydrogène sont groupées dans le tableau 12. L'échantillon $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$, ne présente aucune consommation d'hydrogène.

En prenant l'exemple du solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, la quantité d'hydrogène totale consommée est désignée par $n(\text{H}_2)_{\text{tot}}$ et peut être calculée de la façon suivante :

Le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$ ayant une masse molaire $\text{MM} = 459,4178\text{ mol.g}^{-1}$ donne $\frac{4}{3}$ mol de Co_3O_4 et 1 mol de Fe_2O_3 . Donc dans 1 g de solide nous obtenons $2,9022 \times 10^{-3}$ mol de Co_3O_4 et $2,1767 \times 10^{-3}$ mol de Fe_2O_3 .

Si nous considérons que toute la quantité de cobalt et de fer est réduite en Co et Fe respectivement, nous obtenons les réactions suivantes :



De ce fait, 1 mol de Co_3O_4 consomme 4 mol de H_2 . Par contre, 1 mol de Fe_2O_3 consomme 3 mol H_2 .

Donc dans ce cas, $2,9022 \times 10^{-3}$ mol de Co_3O_4 consomme $11,6088 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$ de H_2 et $2,1767 \times 10^{-3}$ mol de Fe_2O_3 consomme $6,5301 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$.

Donc la quantité d'hydrogène consommée pour la réduction de l'oxyde de cobalt $n(\text{H}_2)\text{Co}_3\text{O}_4$ est de $11,6088 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$.

De même, la quantité d'hydrogène consommée pour la réduction de l'oxyde de fer $n(\text{H}_2)\text{Fe}_2\text{O}_3$ est de $6,5301 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$.

D'où, la consommation d'hydrogène totale peut s'écrire :

$$n(\text{H}_2)_{\text{tot}} = n(\text{H}_2)\text{Co}_3\text{O}_4 + n(\text{H}_2)\text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$n(\text{H}_2)_{\text{tot}} = 11,6088 \times 10^{-3} + 6,5301 \times 10^{-3} = 18,139 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}_{\text{cata}}$$

Tableau 12 : Consommations totales d'hydrogène théoriques et expérimentales des oxydes $\text{M}_4(\text{II})\text{M}_2(\text{III})\text{-HT500}$.

Echantillon	Consommation d'hydrogène ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	
	Théorique	Expérimentale
Mg₄Al₂-HT500	-	-
Mg₄Fe₂-HT500	9348	8210
Co₄Al₂-HT500	13277	12380
Co₄Fe₂-HT500	18139	16622

Le tableau 12 montre que, d'un point de vue théorique, les valeurs sont proches de celles obtenues expérimentalement pour chacun des échantillons. Il est à noter que les valeurs expérimentales sont inférieures à celles théoriques. Ces résultats indiquent qu'une partie des espèces ne s'est pas complètement réduite en métal.

Après avoir été caractérisés, tous les solides ont été testés dans la réaction d'oxydation totale du propène afin d'évaluer leurs performances catalytiques.

II.B. Etude des performances catalytiques des solides Co-Mg/Al-Fe

II.B.1. Test d'oxydation du propène

II.B.1.a. Montage et mode opératoire du test catalytique

Tous les catalyseurs synthétisés dans ce travail, ont été évalués vis-à-vis de l'oxydation totale du propène (figure 24). Ce dernier a été choisi comme molécule sonde puisqu'il est présent dans de nombreuses émissions industrielles et automobiles. Le propène possède un potentiel de création d'ozone photochimique de 112, une valeur élevée à comparer avec la famille des alcènes et les aromatiques [19].

La réaction chimique étudiée est la suivante :

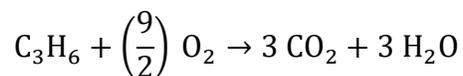


Figure 24 : Montage expérimental de l'oxydation du propène utilisé dans le laboratoire

Le montage expérimental du test catalytique du propène est schématisé dans la figure 25. Ce micro-pilote travaillant à pression atmosphérique et sous flux est entièrement en acier

inoxydable (à l'exception du réacteur en verre Pyrex) et est globalement divisé en trois parties :

- Partie mélange réactionnel

Dans cette première partie s'effectue le mélange réactionnel des gaz constitué d'un mélange air + COV à étudier. Le mélange réactionnel dans notre cas est constitué d'un mélange de 6000 ppm de propène avec un débit total air-propène de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le contrôle du débit des gaz est assuré grâce à des débitmètres massiques digitaux (Brooks).

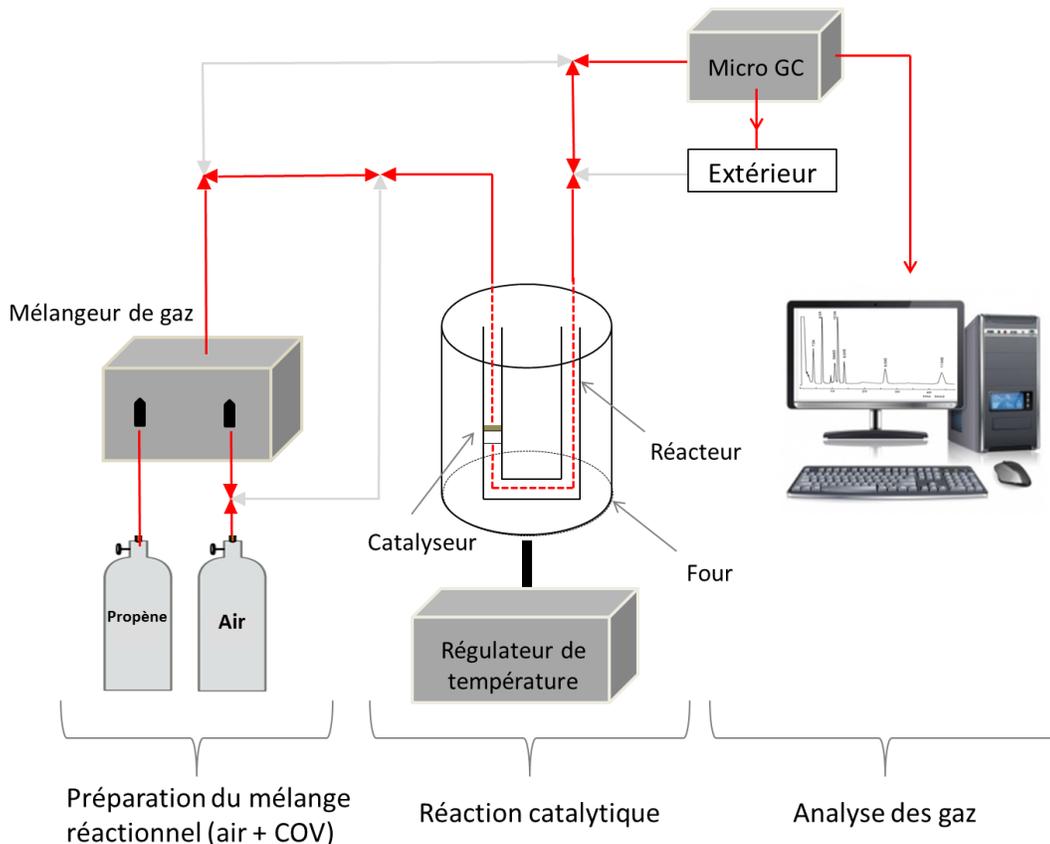


Figure 25 : Schéma du montage expérimental du test catalytique utilisé pour l'oxydation totale du propène

- Partie test

Dans cette deuxième partie s'effectue la réaction catalytique, où 100 mg de catalyseur sont déposés dans un réacteur à lit fixe en forme de U placé dans un four tubulaire. Deux thermocouples de type K sont utilisés pour contrôler la température de réaction. L'un est relié au régulateur de température alors que l'autre est fixé à l'intérieur du four près du

lit catalytique et qui va servir pour bien mesurer la température du solide à l'intérieur du réacteur.

Le test catalytique se déroule en deux étapes :

- Préalablement au test catalytique, un prétraitement sous flux d'air pendant 30 min à 150 °C, à raison de 5 °C.min⁻¹, est effectué afin d'éliminer les impuretés et les molécules d'eau et éventuellement d'autres molécules physisorbées sur le catalyseur. Parallèlement à cette activation du catalyseur, des blancs sont effectués afin de vérifier la stabilité du mélange réactionnel.

- Suite à cette première étape (activation + blanc), le mélange des réactifs (air + propène) est dirigé vers le catalyseur de façon à ce qu'il passe à travers lui. Le test est effectué en mode « montée de température » de la température ambiante jusqu'à 500 °C à raison de 1 °C.min⁻¹.

- Partie analyse des gaz

Dans cette troisième partie s'effectue l'analyse des réactifs et des produits formés. Cette analyse se fait à l'aide d'une micro Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) de marque VARIAN CP-4900 et qui est constituée de deux modules distincts contenant chacun un injecteur, une colonne et un détecteur (figure 26).

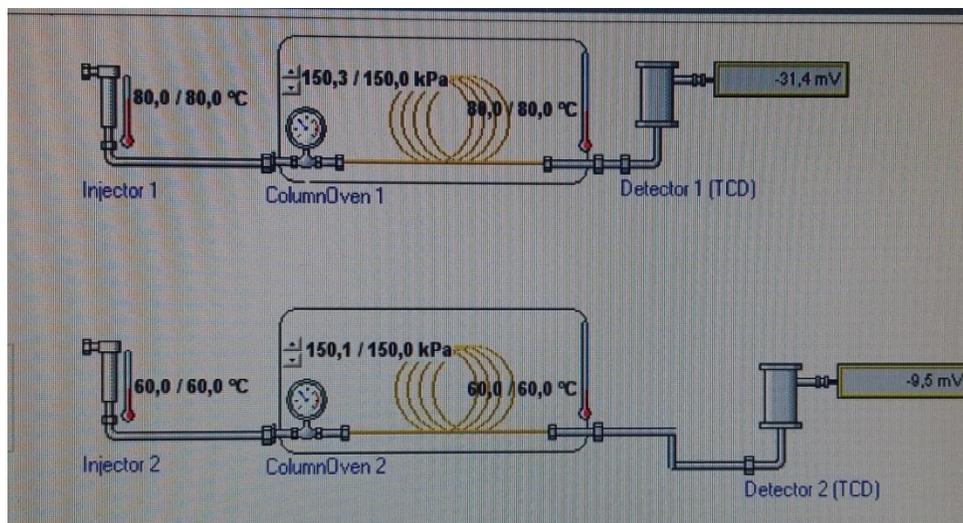


Figure 26 : Les deux modules du micro GC VARIAN CP-4900 utilisés

Le module 1, tamis moléculaire, permet de séparer le N₂, O₂ et CO. Il est équipé d'une colonne et d'un TCD et chauffé à une température constante de 80 °C.

Le module 2, poraplot Q (PPQ), permet de séparer le CO₂ et les hydrocarbures légers. Il est équipé d'une colonne et d'un TCD et chauffé à une température constante de 60 °C.

Chaque injection s'effectue par l'intermédiaire de deux injecteurs chauffés, l'un à 80 et l'autre à 60 °C pour le module 1 et le module 2 respectivement. Chaque analyse dure 230 secondes.

II.B.1.b. Méthodologies de calculs

L'activité catalytique des solides préparés est évaluée au moyen des taux de conversion (%) obtenus à la même température ou par la température de "light-off" définie comme étant la température à laquelle le taux de conversion du propène est de 50% (T_{50}).

- Taux de conversion

Le taux de conversion du propène est donné par trois formules qui sont les suivantes :

$$TC1 = \left(\frac{(\%C_3H_6)_i - (\%C_3H_6)_t}{(\%C_3H_6)_i} \right) \times 100$$

$$TC2 = \left(\frac{(\%CO_2 + \%CO)_t}{3 \times (\%C_3H_6)_i} \right) \times 100$$

$$TC3 = \left(\frac{(\%CO_2)_t + (\%CO)_t}{(\%CO_2)_t + (\%CO)_t + 3 \times (\%C_3H_6)_t} \right) \times 100$$

Dans notre cas, les trois taux de conversion ci-dessus ont donné des valeurs similaires pour tous les tests. Il en est déduit que tout le propène est converti en CO, CO₂ et H₂O et que la formation d'autres produits ainsi que celle du coke n'ont pas eu lieu. De même, cela indique l'absence de phénomène d'adsorption du propène (sans conversion).

En fait, les taux de conversion TC1 et TC2 prennent en considération la concentration initiale du réactif (propène) alors que le taux de conversion TC3 prend en considération les concentrations des réactifs et des produits en question à l'instant t.

Afin d'éviter toute erreur expérimentale qui serait due à une fluctuation du débit du réactif initial, le TC3 sera utilisé dans ce travail. Seuls l'eau et le dioxyde de carbone sont les produits formés durant cette réaction dans notre cas.

- Sélectivité

La sélectivité est également un paramètre important à calculer, puisqu'il évalue la performance catalytique par la sélectivité en CO₂, sachant que la réaction d'oxydation du

propène pourrait donner du CO et éventuellement d'autres produits secondaires. La sélectivité en CO₂ est donnée par la formule suivante, où les produits secondaires sont négligés :

$$\text{Sélectivité en CO}_2 = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}_2 + \% \text{CO}} \times 100$$

- Bilan carbone

Un bilan carbone non bouclé indiquerait dans notre cas, soit l'oxydation du propène en produits autres que le CO et le CO₂, soit la formation d'un dépôt carboné à la surface de nos catalyseurs. Il est donc primordial que les bilans carbones soient bouclés :

$$\text{Bilan carbone} = \left(\frac{3 \times (\% \text{C}_3\text{H}_6)_t + (\% \text{CO}_2)_t + (\% \text{CO})_t}{3 \times (\% \text{C}_3\text{H}_6)_i} \right) \times 100$$

- La vitesse volumique horaire (VVH)

La vitesse volumique horaire ou aussi vitesse spatiale, est définie comme étant le volume de charge par unité de volume de lit catalytique et par unité de temps.

$$\text{VVH} = \frac{\text{Débit volumique de charge (m}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volume du lit catalytique (m}^3)} = \frac{Q}{\frac{m}{\rho}}$$

Avec,

Q : débit volumique du mélange réactionnel (100 mL.min⁻¹)

m : masse du lit catalytique (100 mg)

ρ : masse volumique apparente du lit catalytique

La VVH est généralement utilisée dans l'industrie pour décrire les conditions de fonctionnement des réacteurs catalytiques à lit fixe ou agité. Dans notre cas, le travail est à lit fixe sous régime permanent et la VVH vaut environ 30 000 h⁻¹.

- Activité spécifique :

La vitesse spécifique est calculée par la formule suivante :

$$r = \frac{Q \times 273,15 \times [\text{C}_3\text{H}_6]_0 \times X}{V_M \times T_{20} \times 10^6 \times m}$$

Avec,

r : activité spécifique ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)

Q : débit ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)

V_M : volume molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T_{20} : température à 20 % de conversion en propène (K)

$[\text{C}_3\text{H}_6]_0$: concentration initiale en propène (ppm)

X : conversion en propène (%)

m : masse du catalyseur(g)

II.B.2. Evaluation des solides Co-Mg/Al-Fe vis-à-vis de l'oxydation totale du propène

II.B.2.a. Tests d'oxydations du propène en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe

La figure 27 présente les courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe. Les catalyseurs $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ sont nettement moins actifs que les autres. $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est plus actif que $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ et donne une conversion de 100 % à 460 °C, alors que $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ ne convertit qu'environ 25 % du propène à 500 °C. Il en est déduit que la substitution du cation Al^{3+} par le cation Fe^{3+} conduit à une amélioration de l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation totale du propène.

Les deux catalyseurs $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ montrent une activité nettement supérieure à celles de $\text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$. En effet, $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ présentent la même sigmoïde mais décalée vers des températures plus basses. Lorsque le cation Mg^{2+} est substitué par le cation Co^{2+} , l'activité est donc significativement améliorée.

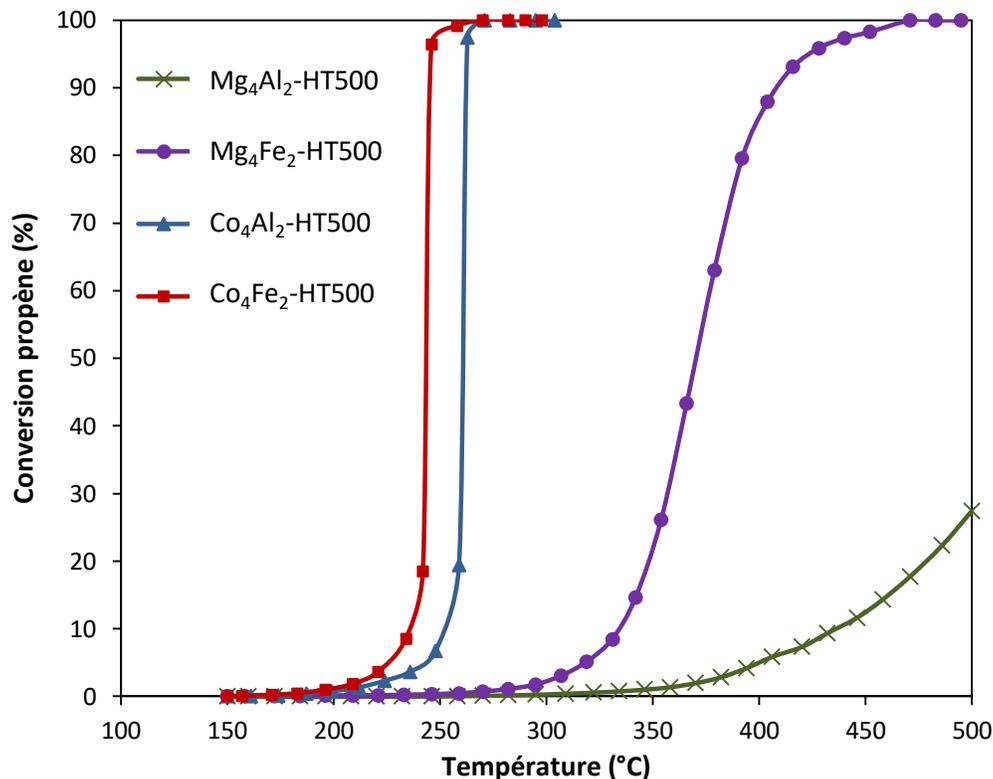


Figure 27 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe

La substitution du magnésium par le cobalt permet d'obtenir des catalyseurs donnant des conversions plus élevées à une même température de réaction. Notamment, le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ présente l'activité la plus élevée vis-à-vis de l'oxydation totale du propène. Zawadski et al. [182] ont également obtenu une amélioration d'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du propane, lorsque le zinc a été substitué par le cobalt et l'aluminium par le fer.

A partir des valeurs de T_{50} (°C) obtenues, nous pouvons établir l'ordre suivant : $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500} > \text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500} > \text{Mg}_4\text{Fe}_2\text{-HT500} > \text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ (tableau 13).

Il faut mentionner que dans tous les cas, la sélectivité envers le dioxyde de carbone, le produit désiré, est de 100 %. Aucun produit carboné secondaire n'a été détecté.

Tableau 13 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène obtenues pour les différents catalyseurs

Catalyseur	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Mg₄Al₂-HT500	436	> 500	> 500
Mg₄Fe₂-HT500	335	370	409
Co₄Al₂-HT500	253	261	263
Co₄Fe₂-HT500	235	244	248

D'après ces résultats, l'activité des catalyseurs vis-à-vis de l'oxydation totale du propène n'est pas en corrélation avec les résultats obtenus en BET, puisque le catalyseur le plus actif Co₄Fe₂-HT500, présente la surface spécifique la plus faible. Par contre, le catalyseur Mg₄Al₂-HT500 possédant la surface spécifique la plus élevée, montre l'activité la plus faible. Par suite, les performances catalytiques des solides, dans ce cas, ne dépendent pas directement des aires spécifiques. Ainsi, l'activité élevée des deux catalyseurs Co₄Al₂-HT500 et Co₄Fe₂-HT500 est attribuée aux espèces actives présentes et détectées par DRX et H₂-RTP. En fait, comme montré antérieurement, parmi les différentes espèces présentes dans le solide Co₄Al₂-HT500 (Co₃O₄, Co₂AlO₄ et CoAl₂O₄), la phase Co₃O₄ présente la réductibilité la plus élevée, puisqu'elle se réduit à des températures plus faibles que les autres phases, d'où l'origine de l'activité élevée du catalyseur Co₄Al₂-HT500. De même, la meilleure activité du catalyseur Co₄Fe₂-HT500, comparée à celles des autres catalyseurs, est liée d'une part à l'oxyde Co₃O₄, le plus actif, et d'autre part à la synergie existante entre les oxydes de fer et de cobalt. En effet, la réductibilité simultanée de ces oxydes peut être l'une des raisons de l'activité élevée du catalyseur Co₄Fe₂-HT500. La faible activité du catalyseur Mg₄Al₂-HT500 est expliquée par l'absence d'espèces réductibles dans la gamme de températures étudiée en oxydation totale du propène (de 100 à 500 °C).

De plus, le catalyseur Mg₄Fe₂-HT500 est plus réactif que Mg₄Al₂-HT500. Ceci montre bien que l'oxyde de fer joue un rôle déterminant dans l'oxydation totale du propène et l'amélioration des performances catalytiques.

II.B.2.b. Caractérisations après test catalytique

Afin d'étudier les modifications physico-chimiques suite au test catalytique, les solides ont été caractérisés, après test, par DRX, ATD-ATG et BET.

II.B.2.b.i. Etude structurale des solides après test

Les échantillons calcinés avant et après test catalytique ont montré des diffractogrammes DRX similaires. D'après le tableau 14, pas de changement significatif de la taille des cristallites avant et après test n'est observé. Ce constat suggère l'absence de frittage important des cristallites durant le test.

Tableau 14 : Valeurs comparatives des tailles des cristallites des solides avant et après test catalytique

Echantillon	Phase cristalline	Taille des cristallites (nm)	
		Avant test	Après test
Mg₄Al₂-HT500	MgO	3,5	3,5
Mg₄Fe₂-HT500	γ -Fe ₂ O ₃ ; MgFe ₂ O ₄ ; MgO	5	5,1
Co₄Al₂-HT500	Co ₂ AlO ₄ ; CoAl ₂ O ₄ ; Co ₃ O ₄	8,3	8,5
Co₄Fe₂-HT500	CoFe ₂ O ₄ ; Co ₃ O ₄	10,6	10,8

II.B.2.b.ii. Etude thermique des solides après test

Afin de détecter le phénomène de cokage, les catalyseurs ont été étudiés par analyse thermique différentielle et analyse thermique gravimétrique (ATD/ATG). En effet, la présence d'un dépôt carboné peut être l'un des facteurs majeurs de vieillissement du catalyseur qui conduit ainsi à sa désactivation. Cependant, après le test catalytique d'oxydation totale du propène, les solides synthétisés dans ce travail n'ont pas montré un phénomène thermique (pic exothermique dû à l'oxydation du carbone) ou une perte de masse, attribuables à la présence d'espèces carbonées (coke).

II.B.2.b.iii. Etude des surfaces spécifiques des solides après test

En comparant les valeurs des surfaces spécifiques avant et après test catalytique (tableau 15), une légère diminution est observée. Cependant, la différence entre les valeurs avant et après test est incluse dans le domaine de l'erreur expérimentale de l'appareil.

Tableau 15 : Valeurs comparatives des surfaces spécifiques des solides avant et après test catalytique

Echantillon	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	
	Avant test	Après test
Mg₄Al₂-HT500	255	247
Mg₄Fe₂-HT500	134	129
Co₄Al₂-HT500	94	86
Co₄Fe₂-HT500	60	55

II.C. Intérêt de la synthèse par voie hydrotalcite sur les performances catalytiques du solide Co_4Fe_2

Plusieurs études ont mis en évidence l'effet des paramètres utilisés durant les synthèses des oxydes de métaux de transition et l'influence de la méthode de préparation sur leurs propriétés physico-chimiques et sur leurs performances catalytiques dans les applications environnementales, notamment l'oxydation totale des COVs. En effet, il existe des méthodes de synthèse autres que la co-précipitation par la voie hydrotalcite, pour obtenir des oxydes mixtes et des spinelles. Zan et al. [183] ont montré que la méthode solvothermale peut donner des spinelles de cobalt et de fer. Certains chercheurs ont rapporté que la méthode de préparation par microémulsion donne des surfaces spécifiques élevées et par conséquent une amélioration significative de l'activité catalytique [184]. Liu et al [185] ont pu synthétiser le spinelle CoFe_2O_4 par microémulsion. Cependant, cette méthode reste un processus compliqué qui demande une prudence et une précision élevée afin d'obtenir des produits homogènes [185]. D'autres chercheurs ont réussi à préparer ces spinelles par la méthode sol-gel [186]. Par contre, l'inconvénient réside dans l'utilisation de précurseurs chers comme les alcoxydes. En revanche, parmi toutes ces méthodes de préparation, la co-précipitation des précurseurs métalliques reste la méthode la plus simple, la plus rapide et la moins coûteuse pour obtenir les spinelles.

Dans notre cas, le catalyseur à base d'oxyde de cobalt et de fer préparé par la voie hydrotalcite s'est avéré être le plus performant vis-à-vis de l'oxydation totale du propène. Afin d'étudier l'intérêt de cette voie de synthèse et l'influence de la synergie entre ces deux oxydes, une étude sur les oxydes mixtes de type CoFe obtenus par co-précipitation en passant par différentes voies a été effectuée.

II.C.1. Comparaison entre la voie hydrotalcite et la voie classique

Tout d'abord, l'activité de l'échantillon Co_4Fe_2 -HT500, préparé par la voie hydrotalcite, est comparée à celle du catalyseur Co_4Fe_2 synthétisé par une co-précipitation classique. L'échantillon sera nommé Co_4Fe_2 -OH avant calcination et Co_4Fe_2 -OH500 après calcination. Les symboles HT et OH indiquent la voie hydrotalcite et la voie classique respectivement. La synthèse par la voie classique s'effectue par une simple co-précipitation des précurseurs en absence de carbonates et sans appliquer la phase de maturation.

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH}$ (figure 28) montre qu'une phase hydrotalcite mal cristallisée est obtenue dans ce cas, indexée par le symbole (H) avec la présence d'une deuxième phase d'hydroxyde de cobalt indexée par le symbole (h).

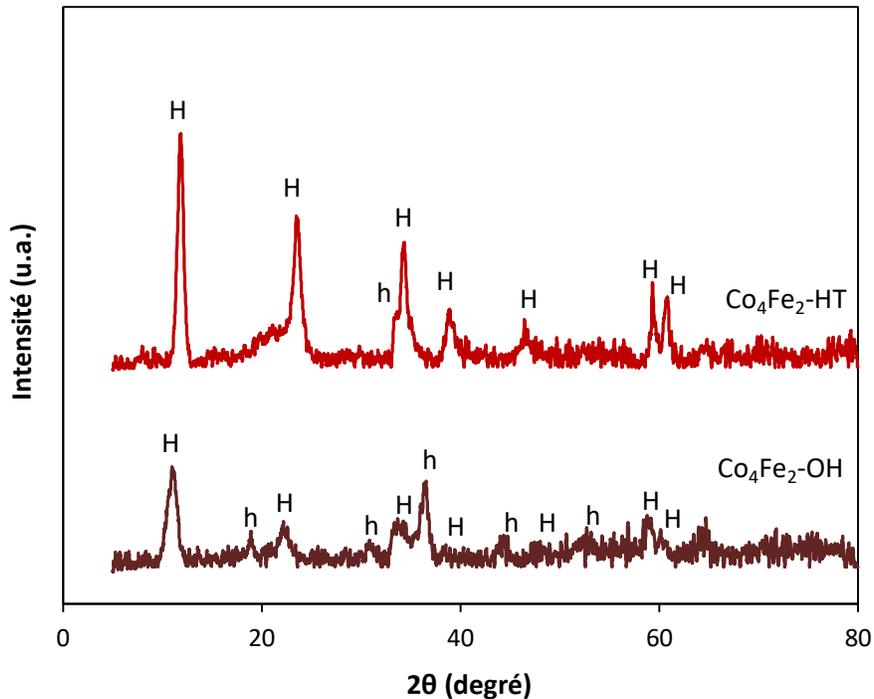


Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH}$ séchés. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt

Après traitement thermique à 500 °C, les deux solides calcinés $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$, présentent des diffractogrammes de rayons X similaires (figure 29). La phase hydrotalcite a été détruite après calcination et s'est transformée en oxydes mixtes de cobalt et de fer dans les deux cas. Les phases identifiées sont le Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) et le CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086).

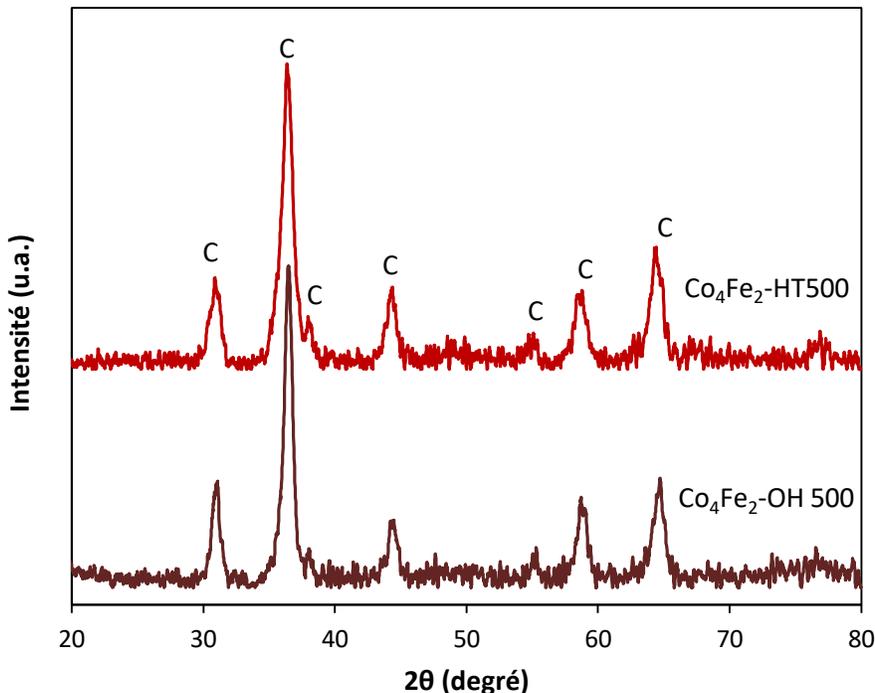


Figure 29 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$ calcinés. C : CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467)

De plus, une faible aire spécifique est obtenue pour $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH}$, $41 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, comparée à celle du solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$, $68 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Tableau 16).

Tableau 16 : Surfaces spécifiques des catalyseurs $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH}$ avant et après calcination

Echantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	
	Avant calcination	Après calcination
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	68	60
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH}$	41	33

La figure 30 présente les courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour les échantillons $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$. Le résultat du test montre que le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ ($T_{50} = 244 \text{ }^\circ\text{C}$) possède une meilleure activité catalytique que le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$ ($T_{50} = 262 \text{ }^\circ\text{C}$).

En effet, ce résultat pourrait s'expliquer en premier lieu par les aires spécifiques. Une valeur plus élevée est obtenue après calcination pour le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ que pour le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$, 60 et $33 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement (Tableau 16). Il en est déduit que la

préparation d'un oxyde par voie hydrotalcite, même, après traitement thermique à 500 °C, à des surfaces spécifiques plus élevées [187].

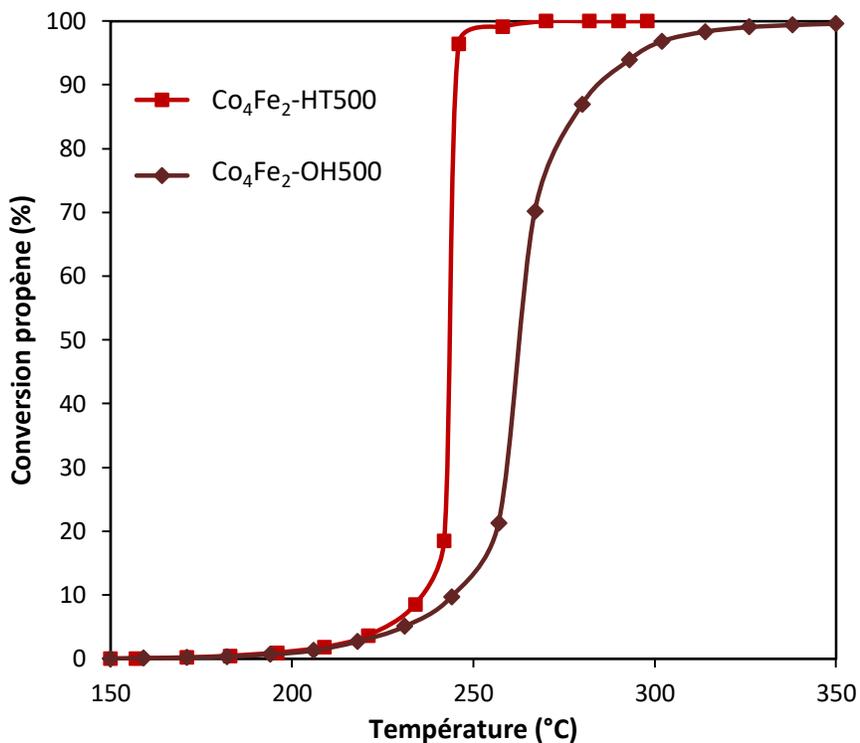


Figure 30 : Courbes comparatives de conversions du propène en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Co_4Fe_2 préparé par la voie hydrotalcite et par la voie classique

De même, cette activité peut être également expliquée par la plus faible réductibilité des espèces oxydes existantes dans le solide préparé par voie classique ainsi que par la plus faible quantité d'espèces réductibles (figure 31).

La préparation des solides par la méthode hydrotalcite s'avère donc une voie intéressante pour l'oxydation du propène. En effet, cette méthode conduit à des oxydes mieux dispersés et plus réductibles que ceux obtenus par voie classique.

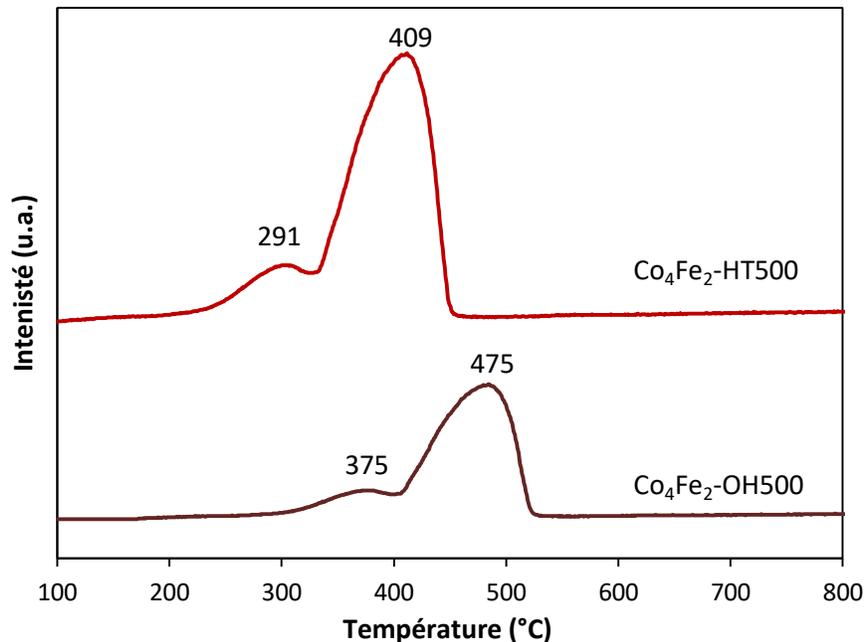


Figure 31 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des catalyseurs $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-OH500}$

II.C.2. Comparaison du solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ avec les oxydes simples et l'oxyde mixte préparé par mélange mécanique

Une étude concernant les oxydes simples et les oxydes mixtes a été menée afin de mettre en évidence l'avantage de la voie hydrotalcite.

L'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ et l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ont été synthétisés par précipitation, respectivement, d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'une solution de nitrate de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ par une solution aqueuse de soude NaOH (1 M). Le pH est maintenu fixe à 10 pour la synthèse des deux hydroxydes. Après précipitation complète, la solution a été lavée avec de l'eau chaude et séchée dans une étuve à 60°C pendant 48 heures. Les échantillons obtenus ont été calcinés sous air à 500°C ($1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) pendant 4 heures et sont nommés Co_3O_4 et Fe_2O_3 . Un mélange mécanique des deux oxydes simples séchés a été effectué, contenant la même composition chimique en cobalt et en fer que le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Ce mélange a été ensuite calciné 500°C et nommé $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$. Le symbole MM indique le mode de synthèse par mélange mécanique.

Les diffractogrammes de rayons X des oxydes simples Co_3O_4 et Fe_2O_3 et de l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ sont présentés sur la figure 32 avec une comparaison avec le cliché DRX du $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Les clichés des solides Co_3O_4 et Fe_2O_3 sont typiques de l'oxyde spinelle de cobalt Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) et de l'oxyde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 04-0755)

respectivement. En outre, pour l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ un mélange des deux phases (Co_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) est obtenu.

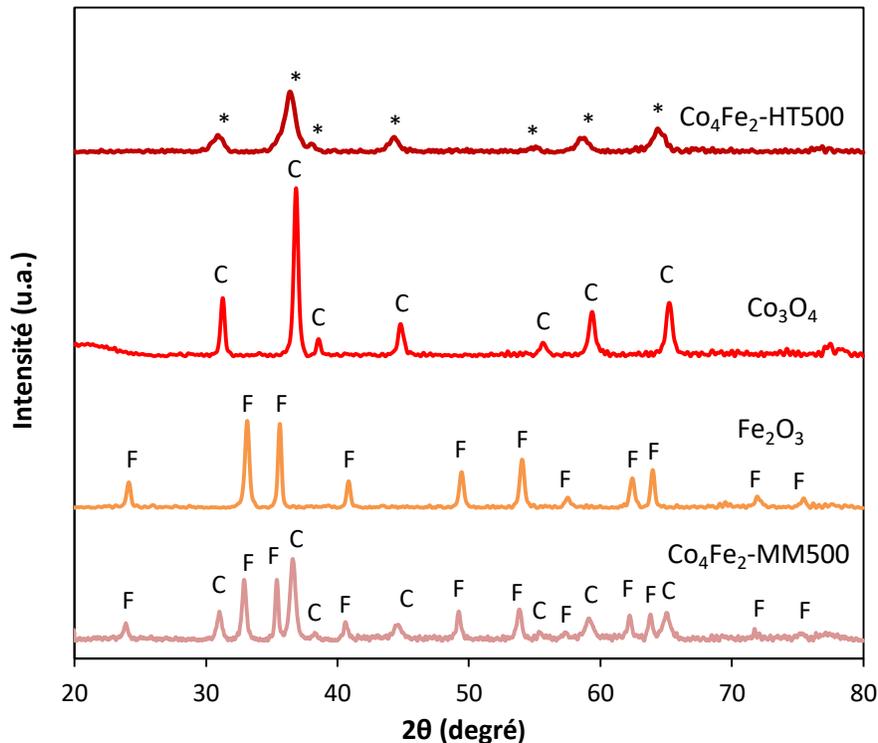


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X des oxydes simples (Co_3O_4 et Fe_2O_3), de l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ et de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. * : CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; C : Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; F : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 04-0755)

Le diffractogramme de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ présente des raies identiques à celles obtenues pour le solide Co_3O_4 avec des intensités plus faibles. Cependant, la présence de la phase spinelle CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) ne peut pas être exclue, puisque $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ contient du fer. Il est impossible de distinguer par DRX les différents oxydes susceptibles de co-exister dans ce solide, en raison des valeurs de 2θ très proches et des intensités similaires des différentes raies de diffraction de ces oxydes.

Les tailles des cristallites des différents oxydes sont présentées dans le tableau 17. Les valeurs élevées des tailles de cristallites obtenues pour les échantillons Co_3O_4 et Fe_2O_3 sont en accord avec leurs plus faibles aires spécifiques, puisqu'une aire spécifique plus faible peut être associée à une plus grande taille des cristallites ou une meilleure cristallinité.

Tableau 17 : Taille des cristallites et surfaces spécifiques des oxydes simples Co_3O_4 , Fe_2O_3 et de l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$

Echantillon	Taille des cristallites (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	10,6	60
Co_3O_4	29,5	28
Fe_2O_3	24,8	33
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$	12,5	38

Les différents oxydes ont ensuite été testés vis-à-vis de l'oxydation totale du propène. Les courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction de ces différents solides sont présentées sur la figure 33. Un classement de ces solides a été réalisé en fonction du paramètre T_{50} :

$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ ($T_{50} = 244\text{ }^\circ\text{C}$) \sim Co_3O_4 ($T_{50} = 248\text{ }^\circ\text{C}$) $>$ $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ ($T_{50} = 270\text{ }^\circ\text{C}$) $>>$ Fe_2O_3 ($T_{50} = 397\text{ }^\circ\text{C}$)

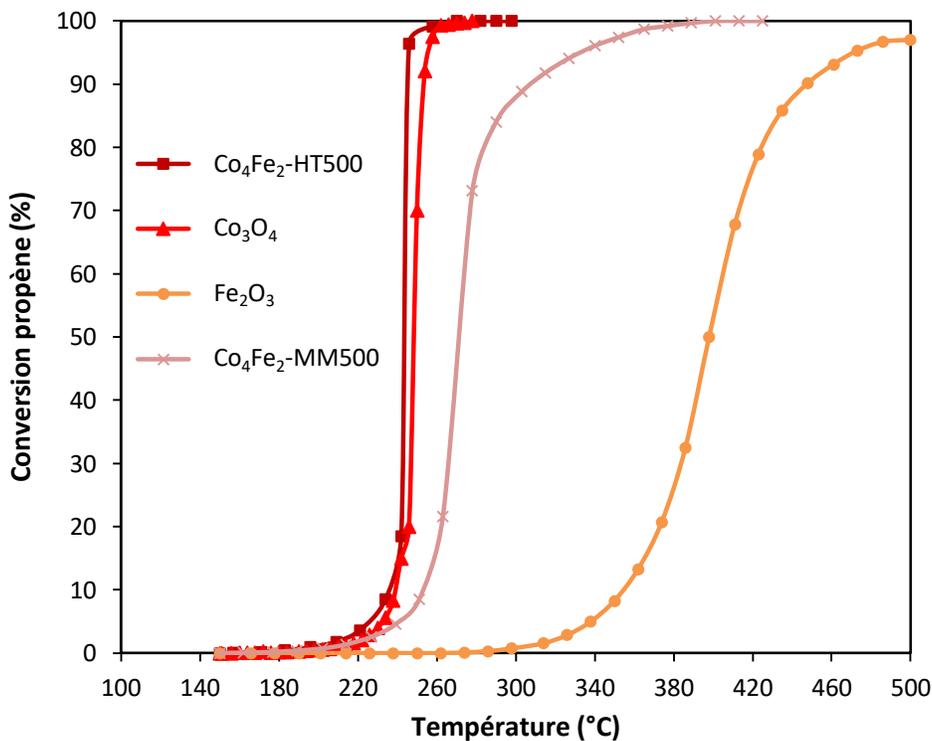


Figure 33 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des oxydes simples Co_3O_4 et Fe_2O_3 , de l'oxyde mixte $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MM500}$ et de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$

L'oxyde de cobalt synthétisé Co_3O_4 présente une activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du propène proche de celle de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Ce résultat peut être expliqué par le cliché DRX du solide Co_3O_4 (figure 32), qui indique que la seule phase obtenue après calcination de l'oxyde de cobalt est la phase Co_3O_4 , espèce responsable de la bonne activité des catalyseurs contenant du cobalt ($\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$), comme discuté précédemment. Toutefois, il faut remarquer que la proportion en cobalt est supérieure pour cet échantillon et son activité n'est pas supérieure à celle de l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, comme indiqué dans le tableau 18. En effet, l'activité spécifique de ces deux catalyseurs en fonction du pourcentage massique de cobalt dans 100 mg en masse totale a été calculée à 20 % de conversion suivant la formule :

$$r(\text{Co}) = \frac{Q \times 273,15 \times [\text{C}_3\text{H}_6]_0 \times X}{V_M \times T_{20} \times 10^6 \times m \times \% \text{Co}} = \frac{r}{\% \text{Co}}$$

Avec,

$r(\text{Co})$: activité spécifique du cobalt ($\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Co}}^{-1}$)

Q : débit (L.h^{-1})

V_M : volume molaire (L.mol^{-1})

T_{20} : température à 20 % de conversion en propène (K)

$[\text{C}_3\text{H}_6]_0$: concentration initiale en propène (ppm)

X : conversion en propène (%)

m : masse du catalyseur(g)

r : activité spécifique ($\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$)

%Co : pourcentage massique de cobalt (%)

Il est remarqué que l'activité catalytique $r(\text{Co})$ du $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est supérieure à celle du Co_3O_4 avec une teneur en cobalt de 0,51 et 0,73 % respectivement.

Tableau 18 : Activité catalytique des catalyseurs $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et Co_3O_4 en fonction du pourcentage de cobalt

Echantillon	T_{20} (°C)	% massique en cobalt	Activité spécifique du cobalt ($\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Co}}^{-1}$)
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	242	0,51	$3,34 \times 10^{-3}$
Co_3O_4	248	0,73	$2,34 \times 10^{-3}$

Afin d'étudier l'influence de la méthode de préparation sur la réductibilité des espèces présentes, les études en température programmée ont été effectuées sur les différents oxydes synthétisés. D'après les profils RTP regroupés sur la figure 34, le solide Co_3O_4 présente une réduction des espèces cobalt à des températures plus faibles que le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. En outre, le solide Fe_2O_3 présente des pics de réduction situés

sur deux zones, l'une à environ 400 °C qui correspond à la réduction du Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et l'autre à des températures plus élevées (> 550 °C) qui correspond à la réduction des espèces Fe_3O_4 en Fe.

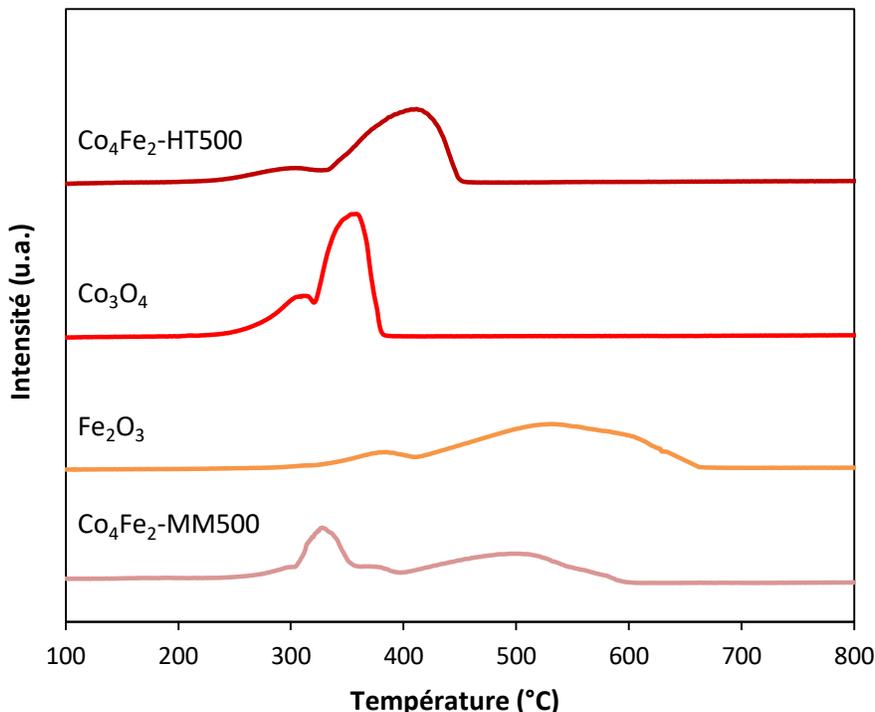


Figure 34 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des oxydes simples Co_3O_4 et Fe_2O_3 , de l'oxyde mixte Co_4Fe_2 -MM500 et de l'échantillon Co_4Fe_2 -HT500

En outre, le mélange mécanique de ces deux oxydes (Co_3O_4 et Fe_2O_3) révèle des pics de réduction des espèces de cobalt et de fer à des températures plus élevées que le catalyseur Co_4Fe_2 -HT500 constitué des espèces Co_3O_4 et CoFe_2O_4 (comme montré précédemment). Ces résultats peuvent ainsi expliquer la meilleure activité catalytique du solide Co_4Fe_2 -HT500 préparé par la voie hydrotalcite par rapport au solide Co_4Fe_2 -MM500 préparé par un mélange mécanique des oxydes.

II.D. Conclusion

Des solides à base de métaux de transition Co-Mg/Al-Fe ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation en passant par la voie hydrotalcite. Différentes caractérisations physico-chimiques ont été effectuées avant traitement thermique. L'analyse par DRX a confirmé l'obtention de la structure lamellaire caractéristique de la phase hydrotalcite pour tous les échantillons séchés. De plus, la spectroscopie IR a mis en

évidence les trois types de bandes qui sont liés aux anions carbonates et les molécules d'eau localisées dans les interfeuillettes, ainsi que les cations bivalents et trivalents localisés dans les feuillettes de type brucite. De même, l'analyse thermique de ces différents solides a montré que la calcination à 500 °C est suffisante pour la destruction de la phase hydrotalcite et la formation des oxydes mixtes correspondant aux cations bivalents et trivalents utilisés. En effet, ceci a pu être confirmé par la DRX et par la spectroscopie IR. La mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET présente une augmentation des valeurs après calcination qui est due à la structure poreuse développée lors de la calcination, liée au départ des molécules d'eau des interfeuillettes ainsi que la transformation des carbonates en CO₂. Cette structure poreuse obtenue pour tous les solides, est confirmée également par porosimétrie.

Après avoir été caractérisés, les catalyseurs ont été évalués vis-à-vis de l'oxydation totale du propène. Les courbes de conversion ont montré que l'activité catalytique est significativement améliorée après avoir substitué le magnésium par le cobalt et l'aluminium par le fer. La meilleure performance catalytique a été attribuée au catalyseur contenant à la fois du cobalt et du fer (Co₄Fe₂-HT500). Ce résultat est attribué aux espèces actives présentes et détectées par DRX et H₂-RTP. Cette activité est liée d'une part à l'oxyde Co₃O₄, très actif, et d'autre part à la synergie existante entre les oxydes de fer et de cobalt. De plus, la synthèse de l'échantillon le plus performant à base de cobalt et de fer par la méthode de co-précipitation en passant par la voie classique (Co₄Fe₂-OH) a permis de montrer l'importance de la présence de carbonates lors de la synthèse et de l'étape de maturation afin de former la structure hydrotalcite désirée. En effet, ces deux paramètres jouent un rôle important dans les propriétés physico-chimiques des matériaux. Une faible cristallisation avec une faible surface spécifique ont été obtenues pour le catalyseur Co₄Fe₂-OH. En outre, la plus faible réductibilité des espèces oxydes existantes dans le solide après calcination (Co₄Fe₂-OH500) ainsi que la plus faible aire spécifique seraient à l'origine de la plus faible activité catalytique de ce solide.

Après avoir montré l'importance de la phase de maturation pour une bonne cristallisation des matériaux et son influence pour une bonne performance catalytique des oxydes issus de la voie hydrotalcite, une étude sur une nouvelle voie de synthèse non conventionnelle sera abordée. Dans le chapitre suivant, l'utilisation des irradiations micro-ondes durant la phase de maturation sera étudiée. Ainsi, la suite de ce travail sera basée sur l'optimisation des différents paramètres utilisés en irradiation micro-ondes (température, puissance et durée du chauffage) durant la phase de maturation pour enfin obtenir les meilleures conditions opératoires. Ce travail sera surtout basé sur le catalyseur le plus performant, notamment le solide à base d'oxyde de cobalt et de fer et les paramètres optimisés seront ensuite utilisés sur les autres catalyseurs.

Chapitre III : Application des irradiations micro-ondes pour la synthèse des matériaux de type hydrotalcite

Dans ce chapitre, il s'agit de mettre en évidence l'avantage d'utiliser les irradiations micro-ondes pour la synthèse des hydrotalcites durant la phase de maturation. En effet, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'utilisation de cette méthode non-conventionnelle pour la synthèse des matériaux hydrotalcites. Dans ce chapitre, la méthode de synthèse en présence des irradiations micro-ondes sera optimisée sur le catalyseur le plus performant Co_4Fe_2 . Ensuite, les paramètres de préparation optimaux seront utilisés pour la synthèse des catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 .

III.A. Optimisation des différents paramètres des irradiations micro-ondes (MW) utilisés pour la synthèse du solide Co_4Fe_2

III.A.1. Synthèse du solide Co_4Fe_2 sous irradiations micro-ondes

La plupart du temps, les réactions se produisent plus rapidement en utilisant les irradiations micro-ondes durant une synthèse [188], simplement parce qu'elles sont effectuées à des températures plus élevées. Le tableau 19 fournit une méthode simple pour estimer le temps nécessaire pour effectuer une réaction à une température différente de celle indiquée.

Tableau 19 : Tableau de prédiction du temps sous micro-ondes en fonction de la température de réaction [189]

Temp (°C)	Times - change in field color represents change in unit									
20	1	2	4	6	8	12	24	48	96	172
30	30	1	2	3	4	6	12	24	48	86
40	15	30	1	1.5	2	3	6	12	24	43
50	8	15	30	45	1	1.5	3	6	12	22
60	4	8	15	23	30	45	1.5	3	6	11
70	2	4	8	11	15	23	45	1.5	3	5
80	56	2	4	6	8	11	23	45	1.5	3
90	28	56	2	3	4	6	11	23	45	1
100	14	28	56	1	2	3	6	11	23	40
110	7	14	28	42	56	1	3	6	11	20
120	4	7	14	21	28	42	1	3	6	10
130	2	4	7	11	14	21	42	1	3	5
140	53	2	4	5	7	11	21	42	1	3
150	26	53	2	3	4	5	11	21	42	1
160	13	26	53	1	2	3	5	11	21	38
170	7	13	26	40	53	1	3	5	11	19
180	3	7	13	20	26	40	1	3	5	9
190	2	3	7	10	13	20	40	1	3	5
200	1	2	3	5	7	10	20	40	1	2
210		1	2	2	3	5	10	20	40	1
220			1	1	2	2	5	10	20	35
230					1	1	2	5	10	18
240						1	1	2	5	9
250								1	2	4

With courtesy of David Rudge, AstraZeneca, Macclesfield, UK

Basé sur l'équation d'Arrhenius, il utilise la règle empirique selon laquelle une augmentation de dix degrés de la température de réaction, double la vitesse de réaction. Par exemple, si la réaction a duré 4 heures à 140 °C, cela prendra environ 2 heures à 150 °C.

Le changement de la couleur représente le changement de l'unité (heure / minute / seconde). Par exemple, si la réaction a duré 6 heures à 100 °C, cela prendra environ 5 minutes à 160 °C. La même méthode traditionnelle de co-précipitation décrite préalablement dans le chapitre II, a été utilisée pour préparer les matériaux Co/Fe traités sous irradiations micro-ondes.

La synthèse a été effectuée en précipitant des solutions contenant les quantités appropriées des précurseurs (nitrates) de sorte que le rapport M(II)/M(III) soit égal à 2. Cependant, après la précipitation complète du mélange, et pendant la phase de maturation, un traitement sous irradiations micro-ondes a été effectué. Le mélange est introduit dans des ampoules de 20 mL contenant un barreau aimanté afin d'assurer un mélange homogène durant le traitement. Les ampoules sont placées dans un four de la marque Biotage (figure 35), sous différentes conditions. Tous les précipités sont ensuite filtrés, lavés et séchés. Les poudres ainsi obtenues sont broyées et calcinées sous flux d'air à 500 °C pendant 4 h (1 °C.min⁻¹).

La synthèse des matériaux hydrotalcites sans la présence des irradiations micro-ondes sera désignée dans ce cas, par la synthèse par voie conventionnelle.

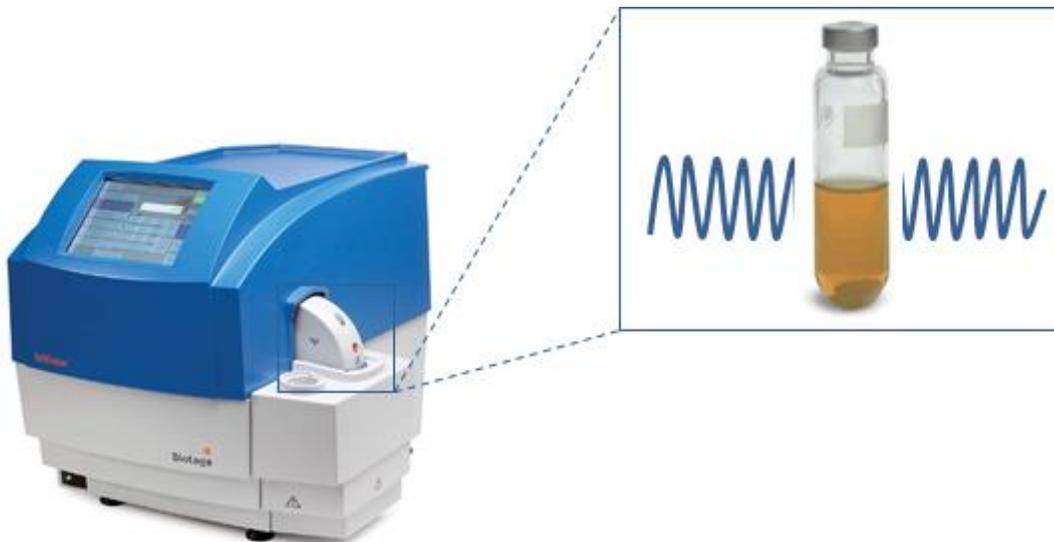


Figure 35 : Schéma représentatif de l'appareil micro-ondes de marque Biotage et de l'ampoule

III.A.2. Effet de la température

Le solide Co_4Fe_2 a été soumis à des irradiations micro-ondes à différentes températures afin d'étudier l'influence de ce paramètre. Le choix primaire des conditions, listées dans le tableau 20, a été basé sur le tableau de prédiction (tableau 19), exception faite pour les températures inférieures à 80 °C. Les échantillons préparés seront désignés avant et après calcination par la terminologie MW-(T) et MW500-(T) respectivement, avec T désignant la température acquise par la solution suite aux irradiations micro-ondes. Cependant, une durée fixe de 30 min a été appliquée à des températures égales à 80, 60 et 40 °C afin de bien étudier l'influence du chauffage sous micro-ondes. De ce fait, les échantillons séchés et calcinés à 500 °C seront désignés par MW-(T)-30min et MW500-(T)-30min respectivement. Il est important de noter qu'une température maximale de 170 °C peut être utilisée dans notre montage expérimental. En effet, des températures supérieures pourraient mener à des pressions supérieures à 10 Pa, pression limite dans les ampoules de micro-ondes.

Tableau 20 : Conditions expérimentales utilisées à différentes températures d'irradiations micro-ondes sur le catalyseur Co_4Fe_2 et la nomenclature avant et après calcination

Température (°C)	Durée totale (min)	Nomenclature	
		Avant calcination	Après calcination
170	40*	MW-170	MW500-170
150	3	MW-150	MW500-150
130	11	MW-130	MW500-130
80	30	MW-80-30min	MW500-80-30min
60	30	MW-60-30min	MW500-60-30min
40	30	MW-40-30min	MW500-40-30min

*En secondes

III.A.2.a. Caractérisation physico-chimique

III.A.2.a.i. Analyse structurale des solides

Tous les diffractogrammes des solides Co_4Fe_2 séchés soumis aux irradiations micro-ondes sont présentés dans les figures 36 (a) et 36 (b). Pour chaque solide synthétisé, la phase correspondant à un hydroxyde double lamellaire du type hydroxyde de cobalt et de fer est observée (notée H sur la figure). Cette phase est indexée par son numéro de fiche JCPDS-ICDD N° 50-0235 correspondant à la composition chimique $\text{M(II)}_6\text{M(III)}_2(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ayant comme cation bivalent et trivalent le cobalt et le fer respectivement. Une autre phase minoritaire est observée pour tous les solides avec un pic de diffraction à $2\theta = 33,6^\circ$.

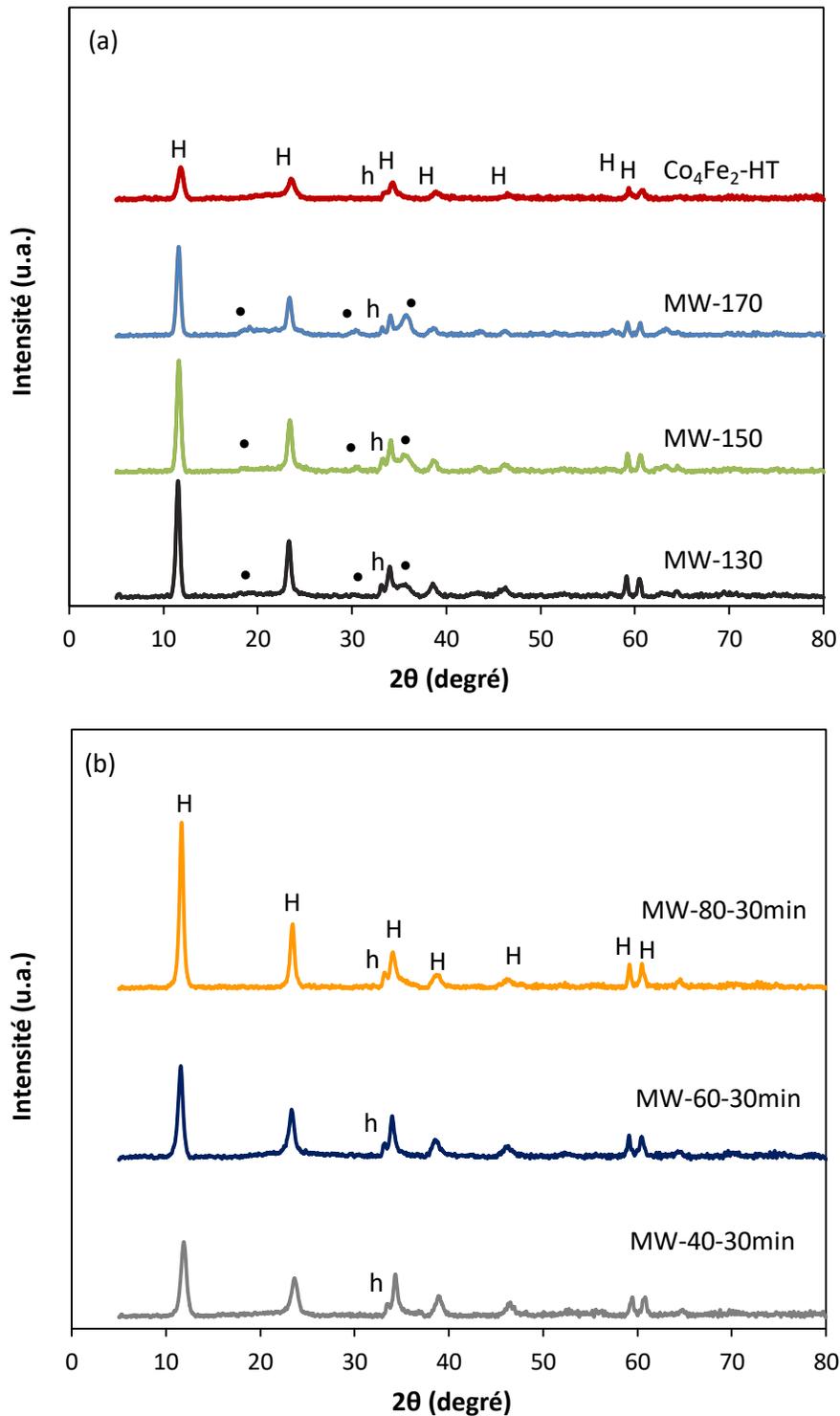


Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 séché soumis aux irradiations micro-ondes à différentes (a) températures et durées (b) températures pendant une durée fixe de 30 min. H : phase hydrotalcite, h : phase hydroxyde de cobalt et • : CoFe_2O_4 / Co_3O_4 . Le diffractogramme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donné à titre comparatif

Cette raie de diffraction (notée h) correspondant à la phase d'hydroxyde de cobalt (JCPDS-ICDD N° 46-0605), n'est pas associée aux irradiations micro-ondes, puisqu'elle est également observée lors de la synthèse conventionnelle avec le catalyseur Co₄Fe₂-HT.

En analysant les diffractogrammes, une augmentation significative de l'intensité des raies de diffraction est observée pour tous les solides soumis aux irradiations micro-ondes durant la phase de maturation.

Le catalyseur MW-80-30min soumis aux irradiations à une température égale à 80 °C possède les raies les plus intenses. Cependant, l'intensité des raies diminue et de nouvelles raies sont détectées pour les solides soumis à des températures d'irradiation supérieures à 130 °C (figure 36 (a)). Les raies détectées à environ $2\theta = 18^\circ$, 31° et 34° sont attribuées aux spinelles CoFe₂O₄ (JCPDS N° 22-1086) et Co₃O₄ (JCPDS N° 42-1467) et sont même observées à une durée d'irradiation très faible de 40 secondes (MW-170). De même, en évaluant l'influence de la température à une durée fixe de 30 min, les intensités des pics diminuent légèrement en diminuant la température d'irradiation de 80 à 60 puis 40 °C.

La taille des cristallites est reportée dans le tableau 21. Cette taille a été calculée grâce à l'équation de Debye-Scherrer en prenant le pic caractéristique de l'hydrotalcite le plus intense, à $2\theta = 11,3^\circ$, qui correspond au plan (003). Une augmentation de la taille des cristallites est observée lors de la synthèse sous micro-ondes. Par contre, pour les solides soumis à une durée de 30 min, une diminution de la taille des cristallites est observée lorsque la température diminue de 80 à 60 puis à 40 °C.

Tableau 21 : Paramètres cristallographiques de l'échantillon Co₄Fe₂ séché soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de Co₄Fe₂-HT sont données à titre comparatif

Echantillon	a (Å)	c (Å)	Taille des cristallites (nm)
Co₄Fe₂-HT	3,11	22,65	17
MW-170	3,12	22,86	17,8
MW-150	3,12	22,82	17,8
MW-130	3,12	22,99	19,6
MW-80-30min	3,12	22,78	18,7
MW-60-30min	3,12	22,86	15,4
MW-40-30min	3,11	22,32	12,5

En effet, Climent et al. [190] ont pu mettre en évidence l'effet de la température sur la synthèse des matériaux hydrotalcites Mg-Al. Il a été montré que l'augmentation de la température suite aux irradiations micro-ondes durant la phase de maturation provoque une augmentation des tailles des cristallites qui peut être corrélée avec l'augmentation

de la cristallinité. Les différents paramètres cristallographiques (a et c) ont été déterminés afin d'obtenir des informations sur les modifications pouvant se produire dans la structure hydrocalcite suite aux irradiations micro-ondes. Aucune différence remarquable n'a été observée pour le paramètre « a » quelle que soit la température du traitement. Ce résultat est logique du fait que ce paramètre est lié aux cations métalliques (Co^{2+} et Fe^{3+}) identiques pour tous les échantillons. Néanmoins, une valeur plus élevée du paramètre « c » est obtenue pour tous les solides soumis aux irradiations (exception faite pour MW-40-30min). Cette augmentation peut être attribuée à la diminution des interactions entre les charges positives des feuillets et les charges négatives des couches interlamellaires. La figure 37 présente les diffractogrammes de rayons X des solides traités à différentes températures suite aux irradiations micro-ondes, calcinés à 500 °C. Pour tous les solides, la structure hydrocalcite a été transformée en oxydes métalliques mixtes de cobalt et de fer.

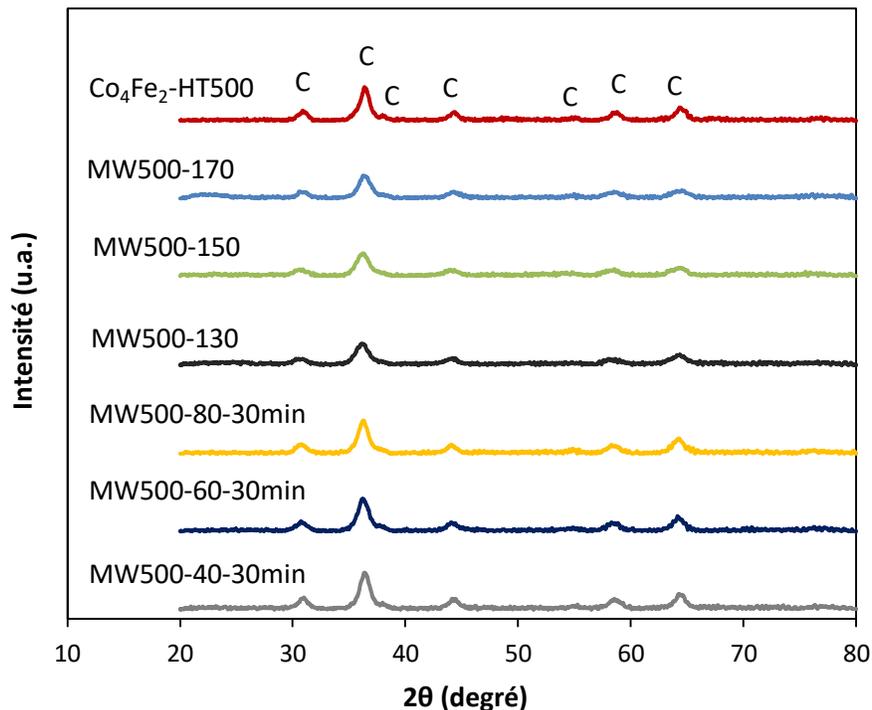


Figure 37 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 calciné soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. C : CoFe_2O_4 / Co_3O_4 . Le diffractogramme de Co_4Fe_2 -HT500 est donné à titre comparatif

Il s'agit des mêmes raies obtenues pour le solide Co_4Fe_2 -HT500 qui est constitué de la phase Co_3O_4 et CoFe_2O_4 correspondant aux fichiers JCPDS N° 042-1467 et N° 22-1086 respectivement.

Les tailles de cristallites de ces solides calcinés sont groupées dans le tableau 22 et ont été calculées grâce à l'équation de Debye-Scherrer en prenant le pic à $2\theta = 36,2^\circ$. Les tailles de cristallites sont comprises entre 8,5 et 10 nm.

Ces valeurs sont toutes inférieures à celle obtenue pour le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ préparé sans irradiations micro-ondes (10,6 nm). Donc les irradiations micro-ondes favorisent, dans le cas des échantillons calcinés, la diminution de la taille des cristallites.

Tableau 22 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ sont données à titre comparatif

Echantillon	Taille des cristallites (nm)
	Co_3O_4 / CoFe_2O_4
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	10,6
MW500-170	8,6
MW500-150	8,5
MW500-130	8,6
MW500-80-30min	10,3
MW500-60-30min	10
MW500-40-30min	9,7

III.A.2.a.ii. Analyse texturale des solides

Le tableau 23 regroupe les aires spécifiques des différents solides avant et après traitement thermique à 500 °C, mesurées par la méthode BET. Tout d'abord, des valeurs faibles sont obtenues pour les solides séchés et traités sous micro-ondes à des températures supérieures à 130 °C. Ces valeurs sont comprises entre 40 et 65 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et sont inférieures à la valeur obtenue pour le solide séché $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ issu de la voie conventionnelle.

Tableau 23 : Surfaces spécifiques avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif

Echantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	
	Avant calcination	Après calcination
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	68	60
MW170	41	33
MW-150	66	42
MW-130	65	55
MW-80-30min	75	80
MW-60-30min	78	83
MW-40-30min	83	89

Cependant, en diminuant la température du traitement à 80 °C, une augmentation de la valeur de la surface spécifique est constatée et une valeur maximale de 83 m².g⁻¹ est atteinte pour le solide séché et traité à la température minimale de 40 °C.

Après calcination, les surfaces spécifiques diminuent pour les solides traités à des températures supérieures à 130 °C. Ces valeurs sont mêmes inférieures à la surface spécifique du catalyseur Co₄Fe₂-HT500. Les résultats obtenus pour ces trois solides avant et après calcination peuvent être expliqués par le fait que le chauffage sous micro-onde a été effectué à des températures élevées et pendant des durées très courtes. Ces paramètres peuvent ainsi causer le départ rapide des molécules d'eau et de carbonates durant le traitement, provoquant une diminution des surfaces spécifiques.

Par contre, une augmentation des surfaces spécifiques après calcination est obtenue pour les trois solides traités à 80, 60 et 40 °C.

III.A.2.a.iii. Etude par spectroscopie Infrarouge

Les différents solides séchés ont été étudiés par spectroscopie infrarouge. Tous les spectres ont montré les trois types de bandes caractéristiques de la structure hydrotalcite provenant des molécules d'eau, des carbonates et des cations. Aucune différence n'a été observée entre l'échantillon issu de la voie conventionnelle et les différents solides traités sous micro-ondes. Cependant après traitement thermique à 500 °C, quelques différences ont été observées. Les figures 38 (a) et 38 (b) présentent les spectres infrarouges des échantillons traités sous différentes températures micro-ondes et calcinés à 500 °C. Les spectres révèlent la destruction de la structure hydrotalcite pour tous les solides. Par contre, les bandes situées à 3450 et 1650 cm⁻¹, liées aux vibrations des groupements hydroxyles des molécules d'eau sont présentes pour tous les solides. Une augmentation d'intensité de ces deux bandes est observée pour le solide MW500-40-30min, traité à une température de 40 °C.

En revanche, pour les trois solides traités sous micro-ondes à 130, 150 et 170 °C, des bandes situées à 1350, 1031 et 900 cm⁻¹ sont présentes. Ces trois bandes se situent dans une région correspondant surtout aux bandes liées aux vibrations des carbonates non libérés [191][192]. Il en est déduit que la synthèse sous micro-ondes à des températures supérieures à 130 °C, amplifie la quantité des carbonates dans les matériaux hydrotalcites.

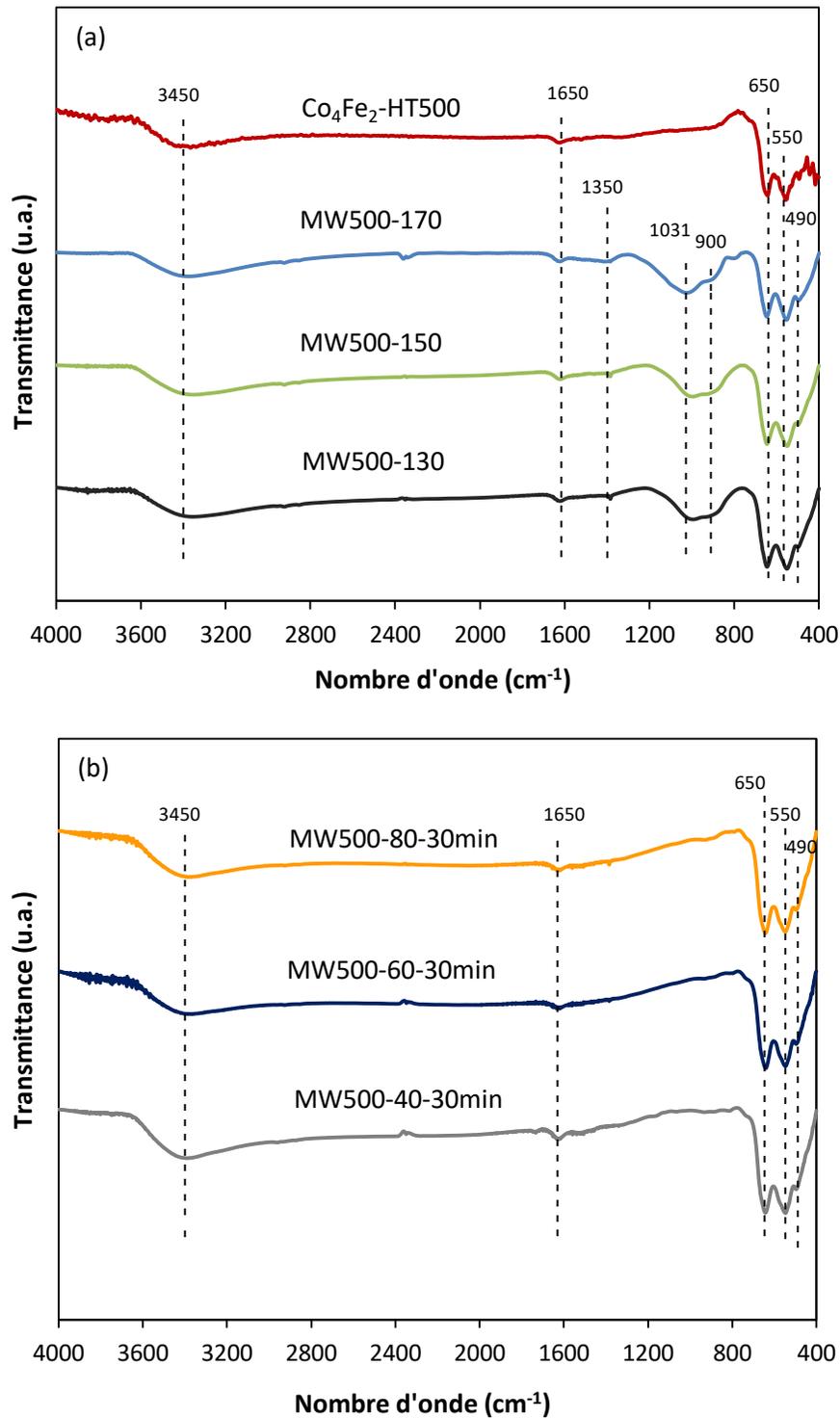


Figure 38 : Spectres infrarouges de l'échantillon Co₄Fe₂ calciné soumis aux irradiations micro-ondes à différentes (a) températures et durées (b) températures pendant une durée fixe de 30 min. Le spectre de Co₄Fe₂-HT500 est donné à titre comparatif

En ce qui concerne la région de nombres d'onde inférieurs à 700 cm^{-1} , des bandes correspondant aux liaisons métal-O des phases oxydes et des spinelles sont présentes. En effet, le spinelle Co_3O_4 présente deux bandes distinctes liées aux vibrations d'élongation des bandes métal-oxygène (Co-O). La bande située à 550 cm^{-1} est attribuée à la vibration liée aux ions Co^{3+} situés dans les sites octaédriques tandis que la bande située à 650 cm^{-1} est attribuée aux ions Co^{2+} situés dans les sites tétraédriques [193][194][195]. Les intensités de ces bandes augmentent lorsque la température des irradiations diminue.

III.A.2.a.iv. Etude de la réductibilité des solides

Une étude de la réductibilité des solides calcinés a été effectuée afin de pouvoir comprendre les comportements oxydo-réducteurs des solides traités sous micro-ondes. Tous les profils de réduction en température programmée (RTP) (figure 39) des catalyseurs montrent deux pics qui sont attribués à la réduction des espèces de cobalt et de fer. Pour ces catalyseurs, le premier pic se situe entre 260 et $300\text{ }^\circ\text{C}$ et le deuxième pic entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ et $600\text{ }^\circ\text{C}$.

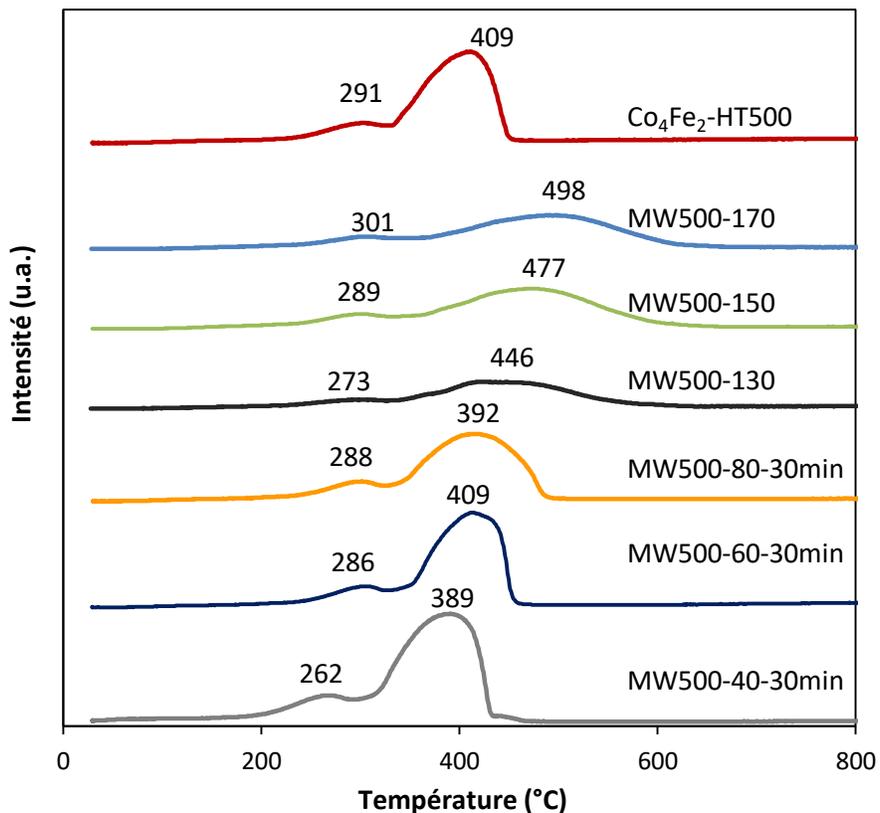


Figure 39 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction de l'échantillon Co_4Fe_2 calciné soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. L'échantillon Co_4Fe_2 -HT500 est donné à titre comparatif

En effet, et comme mentionné précédemment dans le chapitre II, le premier pic est attribué à la réduction des espèces Co_3O_4 en CoO et Co alors que le deuxième pic est attribué à la réduction simultanée des espèces cobalt et fer CoFe_2O_4 en Co et Fe .

Il est à noter que le premier pic de réduction pour tous les solides soumis aux irradiations micro-ondes se situe à des températures similaires ou plus faibles que le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Le catalyseur MW500-40-30min possède la température de réduction la plus faible (262 °C). Le catalyseur MW500-170 en est excepté car la température du premier pic de réduction est à 301 °C.

Pour MW500-40-30min, le deuxième pic de réduction se situe également à la température la plus faible, 389 °C. En revanche, le deuxième pic de réduction diminue d'intensité et s'étale sur un plus grand intervalle de température quand la température due aux irradiations micro-ondes augmente de 130 à 150 puis à 170 °C.

III.A.2.b. Tests catalytiques

Les courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour les solides Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures sont présentées sur la figure 40. Les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre II sont utilisées. Un mélange constitué d'une concentration de 6000 ppm de propène dans l'air (20 % O_2/He) avec un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ passe à travers le réacteur contenant 100 mg de catalyseur.

Le classement des catalyseurs est effectué en comparant le taux de conversion du propène à la température T_{50} (°C), une température à laquelle le taux de conversion du propène vaut 50 %. Les températures correspondant à trois taux de conversion différents, 10, 50 et 90 %, sont reportées dans le tableau 24.

A partir des valeurs de T_{50} (°C) obtenues, nous pouvons établir l'ordre suivant :

MW500-40-30min > MW500-60-30min > MW500-80-30min > MW500-130 > MW500-150 > $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ > MW500-170.

Tout d'abord, les courbes de conversion montrent une amélioration significative des performances catalytiques des solides traités sous micro-ondes, exception faite pour MW500-170. En comparant les T_{50} , une différence de 32 °C est obtenue entre les deux catalyseurs MW500-40-30 min et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$.

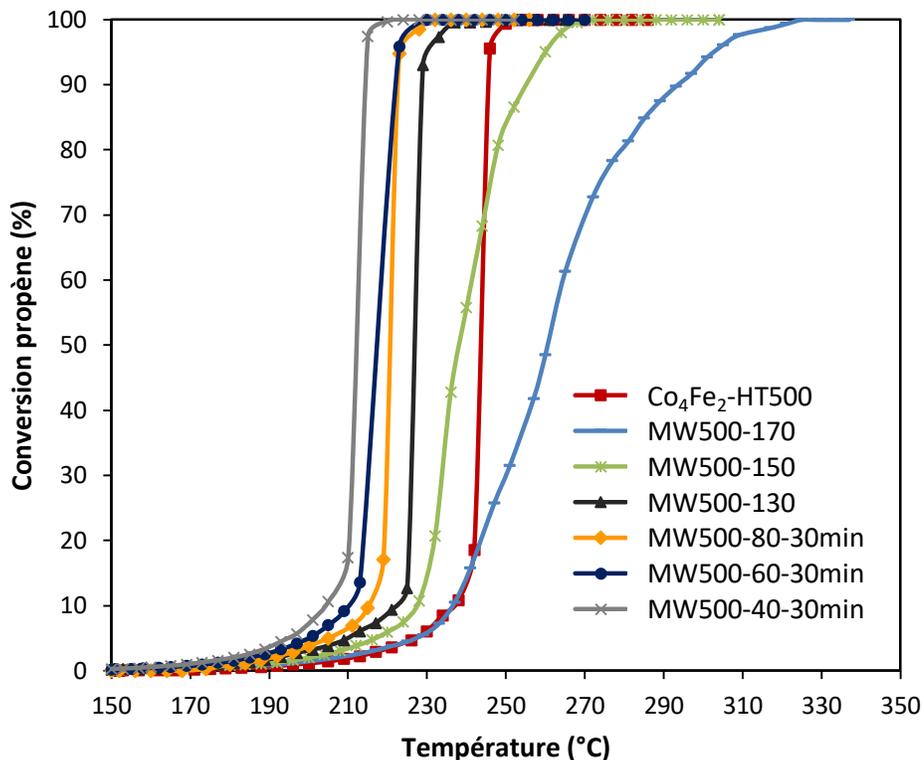


Figure 40 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence du catalyseur Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. La courbe de conversion de Co_4Fe_2 -HT 500 est donnée à titre comparatif

De plus, d'après ce classement, une corrélation entre la température du chauffage sous micro-ondes et l'activité catalytique peut être établie. En effet, lorsque la température des irradiations micro-ondes est égale 170 °C, l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation totale du propène est la plus faible. Cependant, lorsque la température diminue jusqu'à 40 °C, une amélioration significative de l'activité est constatée. La meilleure activité obtenue pour le catalyseur traité durant sa synthèse à une température minimale de 40 °C pendant 30 min, peut être expliquée par la surface spécifique plus élevée que celles des autres solides. En outre, la consommation d'hydrogène plus importante pour le solide MW500-40-30min que pour les autres solides indique une plus grande quantité des espèces qui sont susceptibles d'être réduites et cela pourrait également expliquer la meilleure activité obtenue pour MW500-40-30min (tableau 24).

Tableau 24 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène et consommations totales d'hydrogène expérimentales des oxydes $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ soumis aux irradiations micro-ondes à différentes températures. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT 500}$ sont données à titre comparatif.

Echantillon	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	Consommation
				d'hydrogène ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
				Théorique : 18139
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	235	244	248	16622
MW500-170	236	261	294	8932
MW500-150	227	238	255	8750
MW500-130	223	227	229	9957
MW500-80-30min	215	221	223	15869
MW500-60-30min	210	217	222	16240
MW500-40-30min	205	212	214	18687

En effet, Bergadà et al. [196] ont montré qu'un traitement sous micro-onde à une température de 70 °C montre une meilleure dispersion du métal pour le matériau hydrotalcite comparé à la méthode conventionnelle. Cependant, l'hydrotalcite soumise aux irradiations micro-ondes sous des conditions plus dures (température de 180 °C), mène à une plus faible dispersion du métal.

Donc pour cette série de catalyseurs, il en est déduit qu'une faible température de chauffage sous micro-ondes est suffisante pour modifier les propriétés physico-chimiques et par conséquent améliorer l'activité catalytique.

III.A.3. Effet de la puissance

Afin d'étudier l'influence de la puissance des irradiations micro-ondes sur les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique, le solide Co_4Fe_2 a été traité en variant ce paramètre tout en fixant la durée d'irradiation à une minute (tableau 25).

Tableau 25 : Conditions expérimentales et nomenclature avant et après calcination du catalyseur Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes pendant 1 min

Durée 1 min		Nomenclature	
Puissance (W)	Température maximale associée (°C)	Avant calcination	Après calcination
200	70	MW-200W	MW500-200W
150	67	MW-150W	MW500-150W
100	60	MW-100W	MW500-100W
80	55	MW-80W	MW500-80W
60	46	MW-60W	MW500-60W
40	38	MW-40W	MW500-40W

Les échantillons préparés seront désignés avant et après calcination à 500 °C par la terminologie MW-(P)W et MW500-(P)W respectivement, avec P désignant la puissance des irradiations micro-ondes et le symbole W l'unité Watt.

III.A.3.a. Caractérisation physico-chimique

III.A.3.a.i. Analyse structurale des solides

Les diffractogrammes des solides Co_4Fe_2 séchés soumis aux irradiations micro-ondes sous différentes puissances sont présentés dans la figure 41. Nous pouvons remarquer que tous les clichés DRX sont similaires pour tous les échantillons quelle que soit la puissance d'irradiation. Il est important de noter que tous les échantillons soumis aux irradiations micro-ondes montrent des raies plus intenses que leur homologue Co_4Fe_2 -HT issu de la voie hydrotalcite conventionnelle. L'échantillon MW-200W soumis à la puissance la plus élevée présente les raies les plus intenses.

Pour mieux connaître l'influence de la puissance de ces irradiations micro-ondes sur la structure hydrotalcite, un calcul des paramètres cristallographiques (a et c) et des tailles des cristallites a été effectué et les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 26.

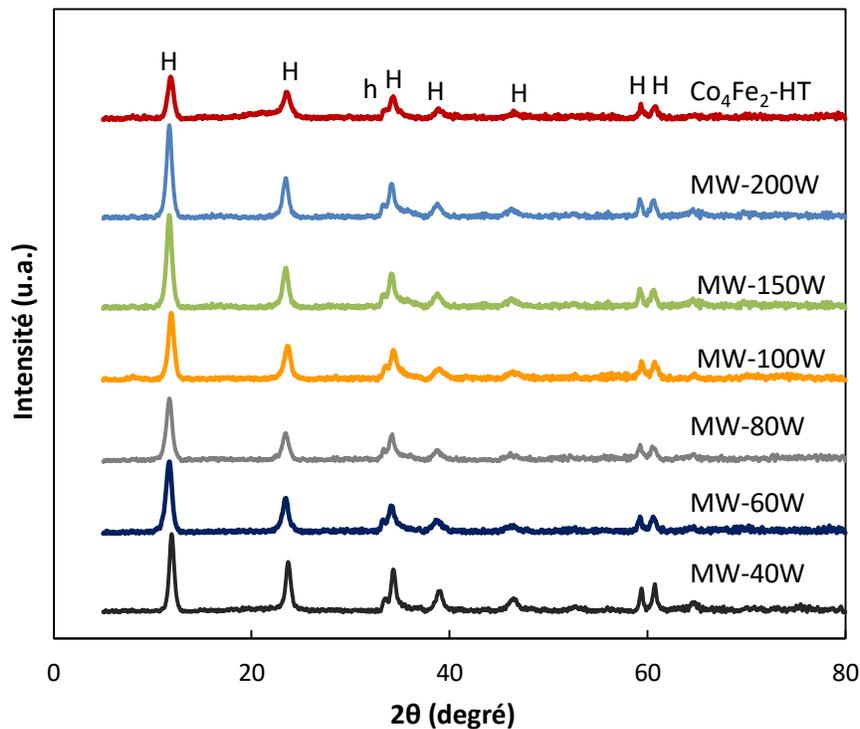


Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 séché et traité sous différentes puissances micro-ondes. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt. Le diffractogramme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donné à titre comparatif

Une diminution du paramètre « c » de la maille est observée quand la puissance des irradiations diminue. Ce résultat indique qu'une augmentation des attractions électrostatiques est induite entre les charges positives des feuillets et les charges négatives des interfeuillets au fur et à mesure que la puissance diminue.

Tableau 26 : Paramètres cristallographiques de l'échantillon Co_4Fe_2 séché traité sous différentes puissances micro-ondes. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif

Echantillon	a (Å)	c (Å)	Taille des cristallites (nm)
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	3,11	22,65	17
MW-200W	3,12	22,69	14
MW-150W	3,12	22,67	13,1
MW-100W	3,11	22,40	12,9
MW-80W	3,11	22,32	12,7
MW-60W	3,11	22,28	12,3
MW-40W	3,11	22,19	11,9

En impliquant une puissance minimale de 40 W, une interaction électrostatique maximale est observée entre les charges présentes dans la structure hydrotalcite. De plus, Une augmentation de la taille des cristallites est observée avec l'augmentation de la puissance des irradiations micro-ondes utilisée.

Après le traitement thermique à 500 °C, les analyses DRX (non présentées) montrent la destruction totale de la phase hydrotalcite et la formation des oxydes métalliques Co_3O_4 et CoFe_2O_4 . Aucune différence par rapport au diffractogramme du solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ n'est observée.

Au niveau des tailles des cristallites calculées (tableau 27), en général, une diminution est observée avec la diminution de la puissance des irradiations micro-ondes utilisées.

Tableau 27 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour l'échantillon Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif

Echantillon	Taille des cristallites (nm) $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	10,6
MW500-200W	9,2
MW500-150W	9,8
MW500-100W	8,7
MW500-80W	8,2
MW500-60W	7,4
MW500-40W	7,6

III.A.3.a.ii. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et étude par porosimétrie

Le tableau 28 regroupe les aires spécifiques avant et après traitement thermique à 500 °C du solide Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes, mesurées par la méthode BET. En effet, les surfaces spécifiques des matériaux hydrotalcites varient selon la puissance appliquée. En ce qui concerne les solides séchés, tous les solides Co_4Fe_2 traités sous micro-ondes présentent des surfaces spécifiques supérieures au solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ préparé par la méthode hydrotalcite conventionnelle. Ces valeurs sont comprises entre 77 et 90 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, alors que pour $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ cette valeur est égale à 68 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. De plus, nous pouvons remarquer qu'avec la diminution de la puissance, la surface spécifique des solides augmente. Ainsi, le solide séché MW-40W possède la surface spécifique la plus élevée de 91 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Après calcination à 500 °C, les oxydes formés présentent des aires spécifiques moins élevées que leurs homologues séchés. En effet, la formation des phases spinelles bien cristallisées pourrait être à l'origine de cette diminution. Il est à noter que

les surfaces spécifiques des solides traités par micro-onde sont plus élevées que celle de l'oxyde issu de la voie hydrocalcite conventionnelle.

Tableau 28 : Surfaces spécifiques avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif

Echantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	Avant calcination	Après calcination
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	68	60
MW-200W	77	69
MW-150W	78	66
MW-100W	84	67
MW-80W	82	74
MW-60W	82	78
MW-40W	91	80

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisées sur le solide Co_4Fe_2 calciné traité sous différentes puissances micro-ondes (200 W, 80 W et 40 W) sont présentées dans la figure 42.

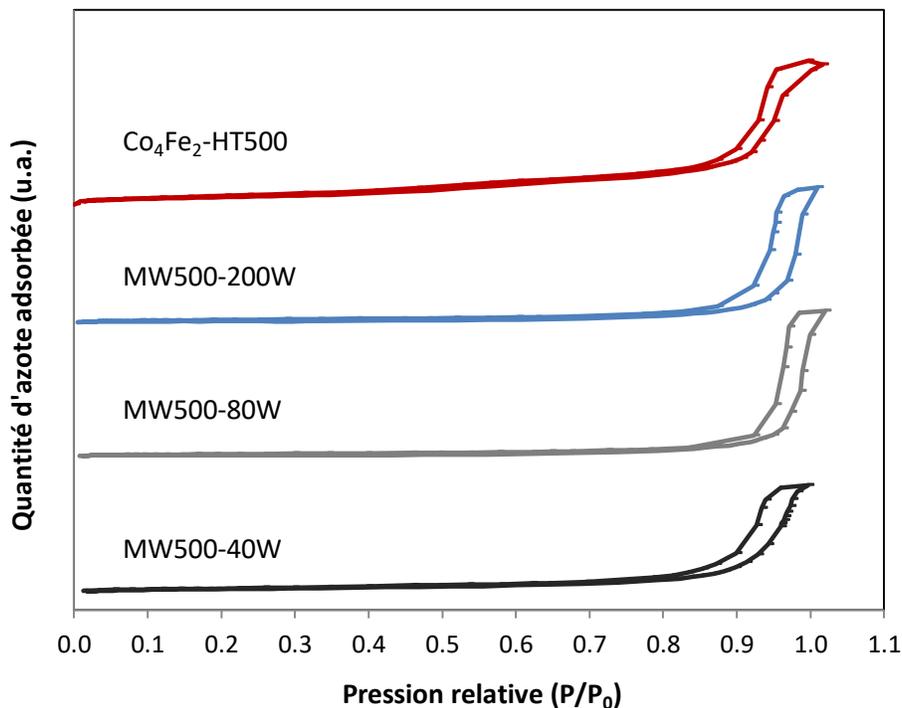


Figure 42 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote de l'échantillon Co_4Fe_2 calciné traité sous différentes puissances micro-ondes (200 W, 80 W et 40 W). L'isotherme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif

Les diamètres et les volumes des pores de ces solides, calculés selon la méthode BJH, sont groupés dans le tableau 29. Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes sont de type IV (a) correspondant à des matériaux mésoporeux avec des boucles d'hystérésis de type H1 caractéristiques des pores de taille uniforme.

Le tableau 29 révèle des modifications du volume des pores en fonction de la méthode de préparation. De plus, tous les solides soumis au traitement micro-onde présentent des diamètres des pores significativement plus élevés par rapport au $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ issu de la méthode conventionnelle.

Tableau 29 : Diamètres et volumes des pores du solide Co_4Fe_2 calciné traité sous différentes puissances micro-ondes (200 W, 80 W et 40 W). Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ sont données à titre comparatif

Echantillon	Diamètre des pores (nm)	Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	19	0,30
MW500-200W	30	0,21
MW500-80W	40	0,32
MW500-40W	26	0,26

III.A.3.b. Tests catalytiques

La figure 43 montre la conversion du propène en fonction de la température de réaction obtenue sur les catalyseurs Co_4Fe_2 préparés en appliquant différentes puissances micro-ondes en comparaison au matériau conventionnel.

Nous pouvons constater que quelle que soit la puissance utilisée, tous les solides présentent des activités supérieures à leur homologue $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. En se basant sur les valeurs de T_{50} ($^{\circ}\text{C}$) obtenues (tableau 30), nous pouvons établir l'ordre suivant :

$\text{MW500-40W} = \text{MW500-60W} = \text{MW500-80W} > \text{MW500-100W} > \text{MW500-150W} = \text{MW500-200W} > \text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$.

En comparant l'effet de la puissance des irradiations micro-ondes sur les performances catalytiques, nous remarquons que les solides traités à 40, 60 et 80 W possèdent des activités identiques qui sont les plus élevées dans la série étudiée.

En augmentant la puissance des irradiations micro-ondes, l'activité catalytique des solides diminue. De ce fait, les deux échantillons MW500-150W et MW500-200W présentent les activités catalytiques les plus faibles parmi les catalyseurs de cette série.

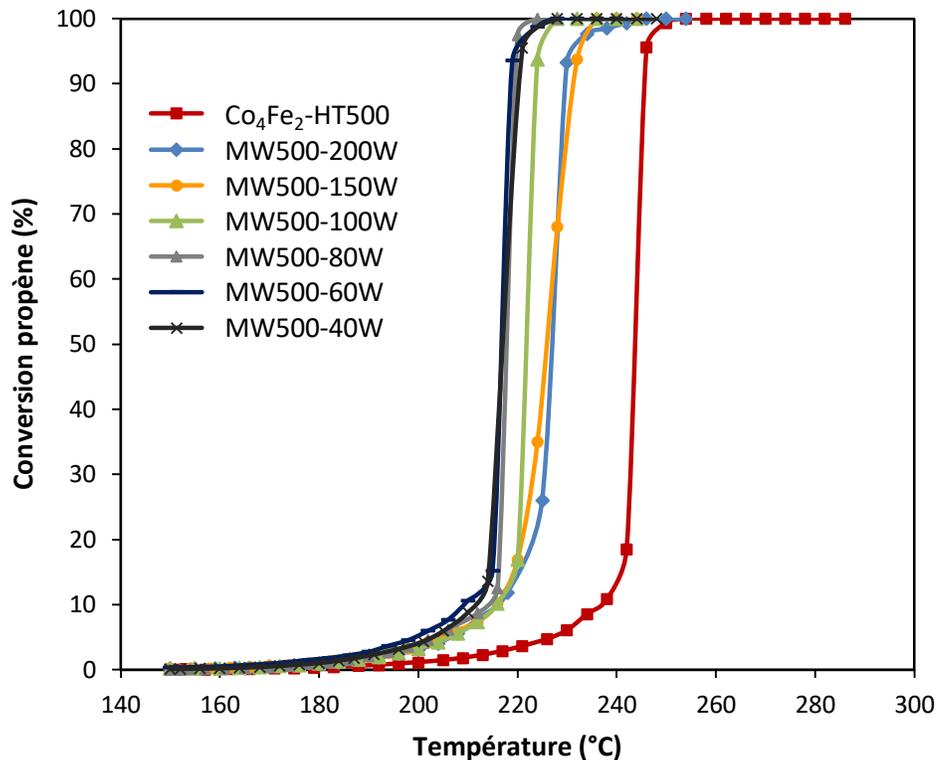


Figure 43 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence du catalyseur Co_4Fe_2 traité sous différentes puissances micro-ondes. La courbe de conversion de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif

D'après l'étude effectuée sur l'effet de la puissance micro-onde sur les performances catalytiques, nous pouvons conclure qu'une puissance minimale de 40 W (associée à une température maximale égale environ 40 °C) est suffisante pour améliorer significativement l'activité en oxydation du propène. De ce fait, nous avons retenu cette puissance pour étudier l'effet de la durée de l'exposition aux irradiations micro-ondes.

Tableau 30 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ sont données à titre comparatif

Echantillon	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Co₄Fe₂-HT500	235	244	248
MW500-200W	217	227	213
MW500-150W	217	226	229
MW500-100W	217	221	223
MW500-80W	216	218	219
MW500-60W	214	217	220
MW500-40W	213	217	218

III.A.4. Effet de la durée

Afin d'étudier l'effet de la durée d'irradiation micro-onde, les échantillons ont été soumis à une température et une puissance fixe de 40 °C et 40 W respectivement pendant différents temps allant de 10 sec jusqu'à 60 min. Les échantillons préparés seront désignés avant et après calcination à 500 °C par la terminologie MW-(t)x et MW500-(t)x respectivement, avec t et x désignant la durée des irradiations micro-ondes et l'unité de temps respectivement (tableau 31).

Tableau 31 : Nomenclature avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées

Puissance de 40 W	Nomenclature	
	Avant calcination	Après calcination
Durée		
60 min	MW-60min	MW500-60min
30 min	MW-30min	MW500-30min
15 min	MW-15min	MW500-15min
1 min	MW-1min	MW500-1min
45 sec	MW-45sec	MW500-45sec
10 sec	MW-10sec	MW500-10sec

III.A.4.a. Caractérisation physico-chimique

III.A.4.a.i. Analyse structurale des solides

Les diffractogrammes de rayons X de la figure 44 montrent que tous les solides séchés soumis aux irradiations micro-ondes à 40 W présentent la phase hydrotalcite désirée quelle que soit la durée d'irradiation. Les raies de diffraction sont plus intenses pour les échantillons traités par MW en comparaison avec $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$. Cependant, l'intensité des raies semble diminuer en réduisant la durée d'irradiation de 60 min à 10 sec.

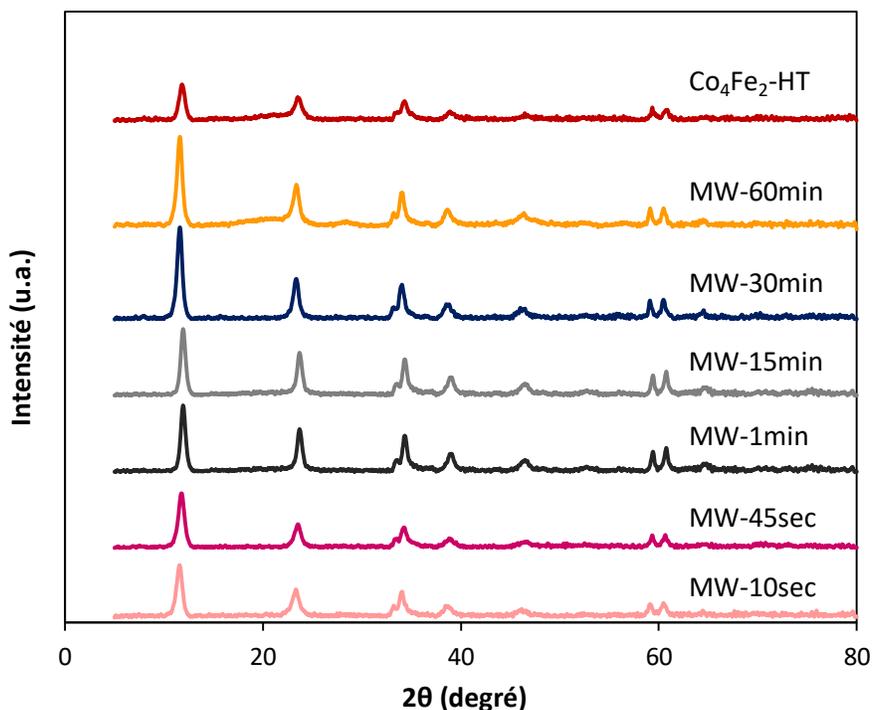


Figure 44 : Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Co_4Fe_2 séché soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. Le diffractogramme de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donné à titre comparatif

La taille des cristallites est reportée dans le tableau 32. Une diminution de la taille des cristallites est notée pour les échantillons soumis aux MW et ceci même pour de faibles durées d'irradiation (10 sec). Il faut noter que MW-1min possède la taille des cristallites la plus faible. Herrero et al. [197] ont pu trouver que pour les hydrocalcites contenant Co-Zn/Al, plus le traitement sous micro-onde augmente, plus la taille des cristallites augmente pour atteindre un maximum à 180 min.

Tableau 32 : Paramètres cristallographiques de l'échantillon Co_4Fe_2 séché soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. Les valeurs de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ sont données à titre comparatif

Echantillon	a (Å)	c (Å)	Taille des cristallites (nm)
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	3,11	22,65	17
MW-60min	3,11	23,23	15
MW-30min	3,11	22,32	12,5
MW-15min	3,12	22,65	13,9
MW-1min	3,11	22,19	11,9
MW-45sec	3,12	22,55	12,2
MW-10sec	3,11	22,93	13,1

Après le traitement thermique à 500 °C, les analyses DRX (non présentées) montrent la destruction totale de la phase hydrotalcite de tous les échantillons traités sous micro-ondes pendant différentes durées. Les oxydes métalliques Co_3O_4 et CoFe_2O_4 sont formés. Aucune autre phase ou différence par rapport aux diffractogrammes du solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ n'est détectée.

Au niveau des tailles des cristallites calculées (tableau 33), une diminution est observée avec la diminution de la durée des irradiations micro-ondes de 60 à 1 min. Toutefois, lorsque la durée diminue à 45 et 10 sec, les tailles des cristallites augmentent.

Tableau 33 : Tailles des cristallites des oxydes identifiés pour l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif

Echantillon	Taille des cristallites (nm)
	Co_3O_4 / CoFe_2O_4
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	10,6
MW500-60min	10
MW500-30min	9
MW500-15min	8,6
MW500-1min	7,6
MW500-45sec	9,3
MW500-10sec	10,2

III.A.4.a.ii. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET

Le tableau 34 regroupe les aires spécifiques avant et après traitement thermique à 500 °C du solide Co_4Fe_2 traité sous différentes durées micro-ondes. En variant la durée de ces irradiations, les valeurs des surfaces spécifiques avant et après calcination changent. En effet, les irradiations micro-ondes provoquent l'augmentation des surfaces spécifiques de ces solides séchés et calcinés. En diminuant la durée d'irradiation de 60 min jusqu'à 1 min, une augmentation des surfaces des solides séchés et calcinés est observée. De ce fait, le solide traité sous une minute possède la surface spécifique la plus élevée de 91 et 80 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour MW-1min et MW500-1min respectivement.

La même tendance a été remarquée avec Bergadà et al. [152]. En effet, une diminution de la surface spécifique est observée avec l'augmentation de la durée du traitement des hydrotalcites Ni-Mg/Al sous micro-ondes. Ce traitement a été testé à une température de 130 °C et 150 °C pendant une durée allant de 180 à 1 min. Les échantillons soumis aux irradiations micro-ondes durant une 1 min, présentent les surfaces spécifiques les plus élevées.

D'autre part, une diminution de la durée à une valeur inférieure à une minute provoque la diminution des surfaces.

Tableau 34 : Surfaces spécifiques avant et après calcination de l'échantillon Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$ est donnée à titre comparatif

Echantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	
	Avant calcination	Après calcination
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	68	60
MW-60min	69	65
MW-30min	74	68
MW-15min	83	75
MW-1min	91	80
MW-45sec	84	74
MW-10sec	70	67

Après calcination à 500 °C, les oxydes formés présentent des aires spécifiques moins élevées que leurs homologues séchés. En effet, la formation de cristallites correspondant aux phases spinelles pourrait être à l'origine de cette diminution. Il est à noter que ces surfaces sont plus élevées que celle de l'oxyde issu de la voie hydrotalcite conventionnelle.

III.A.4.a.iii. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie des catalyseurs ainsi que les tailles des grains avec un pouvoir de résolution modulable entre 10^{-4} et 10^{-10} m. Un faisceau électronique de quelques nanomètres de diamètre balaie la surface de l'échantillon. Lorsque les électrons viennent frapper l'échantillon, différents rayonnements sont émis (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X).

Les clichés de MEB présentés ont été réalisés sur un appareil JSM-711F. Les catalyseurs en poudre ont été collés sur un adhésif de carbone et revêtus d'un film de chrome de 10 nm de manière à le rendre conducteur. Les études MEB ont été effectuées sous un vide de 10^{-6} torr avec une tension d'accélération de 15 kV.

Les oxydes mixtes à base de cobalt et de fer préparés avec et sans micro-ondes ont été analysés par MEB (figure 45).

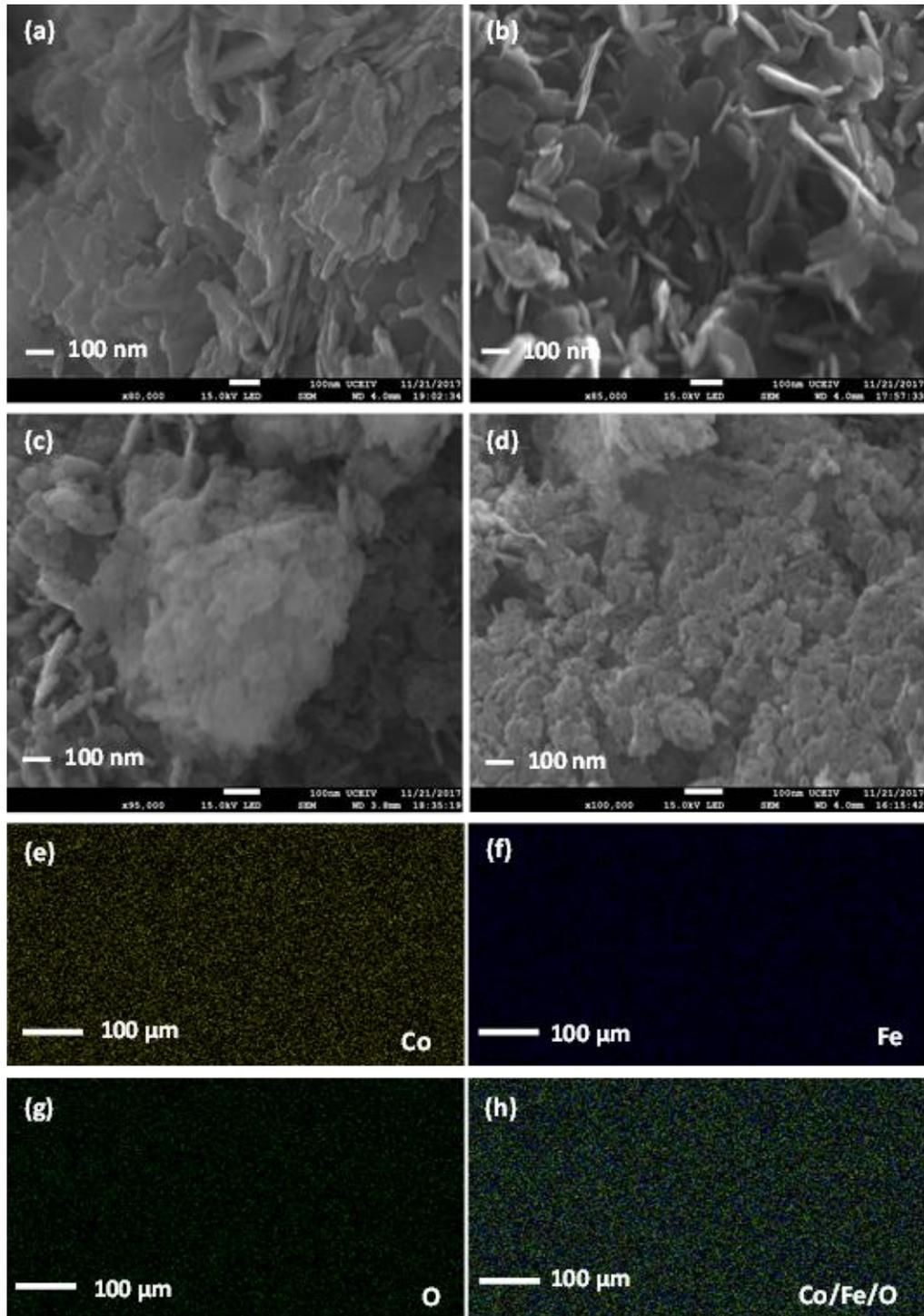


Figure 45 : Clichés MEB des solides Co_4Fe_2 séchés et calcinés préparés avec et sans micro-ondes (a) : $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$, (b) MW-1min, (c) $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, (d) MW500-1min et (e-h) cartographies des éléments Co, Fe et O dans le catalyseur MW500-1min

Il faut mentionner que les solides préparés sous micro-ondes, sont soumis à une puissance de 40 W pendant 1 min. Les résultats correspondant aux solides séchés préparés sans et avec micro-ondes sont représentés par les clichés (a) et (b) respectivement. Par contre, les oxydes mixtes issus du traitement thermique à 500 °C sont représentés par les clichés (c) et (d) pour les solides préparés sans et avec micro-ondes respectivement. Les clichés MEB des solides séchés montrent des différences morphologiques entre le solide préparé par la méthode conventionnelle et celui préparé en présence des irradiations micro-ondes. En effet, le solide issu de la synthèse conventionnelle présente une structure composée de couches bien définies, typiques de la structure hydrotalcite. Cependant, pour le catalyseur MW-1min, la morphologie a révélé une structure plus ouverte.

Toutefois, après calcination, les images MEB montrent que le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est composé de grosses particules, contrairement au catalyseur MW500-1min, qui présente des particules plus petites et une distribution de la taille des grains plus homogène et plus uniforme. Cette observation pourrait expliquer l'augmentation de la surface spécifique des échantillons traités sous irradiation micro-onde.

Les figures 45 (e) à 45 (g) représentent la cartographie des éléments (cobalt, fer et oxygène) dans le catalyseur calciné résultant de la méthode micro-onde (MW500-1min). Les trois éléments sont uniformément répartis. La cartographie présentée dans la figure 45 (h) démontre clairement que le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}_7$ est uniquement composé de Co, Fe et O.

III.A.4.a.iv. Etude de la réductibilité des solides

Les profils RTP des différents solides traités sous micro-onde à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées d'irradiation sont présentés dans la figure 46. Les espèces d'oxyde de cobalt et de fer se réduisent dans deux domaines de températures. La première étape s'effectue à des températures faibles (< 400 °C) qui correspond à la réduction du Co_3O_4 en CoO et Co. En revanche, la deuxième étape de réduction a lieu à des températures supérieures (> 400 °C) attribuée à la réduction des espèces CoFe_2O_4 en Co et Fe.

Nous pouvons remarquer qu'une relation existe entre la durée des irradiations et la température de réduction. En effet, les pics de réduction sont décalés vers des températures inférieures avec la diminution de la durée de 60 min à 1 min. Par contre, en diminuant la durée à 45 sec et 10 sec, les pics de réduction se déplacent à des températures plus élevées.

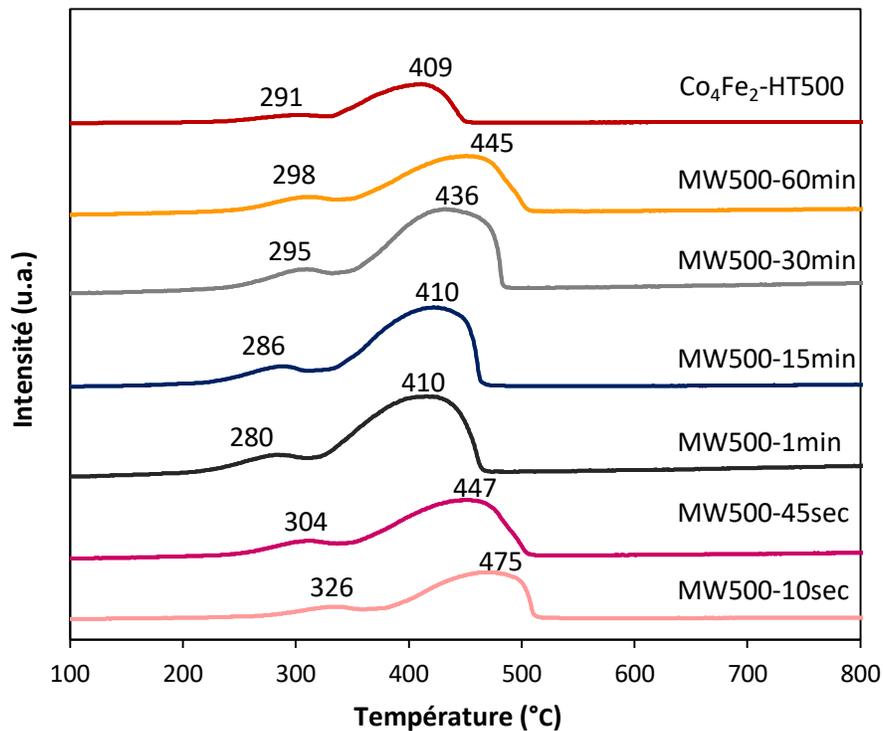


Figure 46 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction du solide Co_4Fe_2 calciné soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. L'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donné à titre comparatif

Les consommations d'hydrogène expérimentales des oxydes $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées sont groupées dans le tableau 35. L'augmentation de la consommation d'hydrogène avec la diminution de la durée d'irradiation signifie qu'il existe une plus grande quantité d'espèces qui sont susceptibles d'être réduites. Les consommations les plus élevées sont attribuées aux solides MW500-1min, MW500-15min et MW500-30min.

Tableau 35 : Consommations totales d'hydrogène expérimentales (RTP) des oxydes $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La valeur de $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ est donnée à titre comparatif

Echantillon	Consommation d'hydrogène ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	16622
MW500-60min	16933
MW500-30min	18295
MW500-15min	18310
MW500-1min	18329
MW500-45sec	17968
MW500-10sec	17723

III.A.4.b. Tests catalytiques

La figure 47 présente les courbes de light-off des catalyseurs Co_4Fe_2 préparés en présence des irradiations micro-ondes (40 W) pendant différentes durées. Un classement de ces solides a été réalisé à partir du paramètre T_{50} (°C) :

MW500-1min = MW500-15min > MW500-30min > MW500-60min > MW500-45sec > MW500-10sec > Co_4Fe_2 -HT500 (tableau 36).

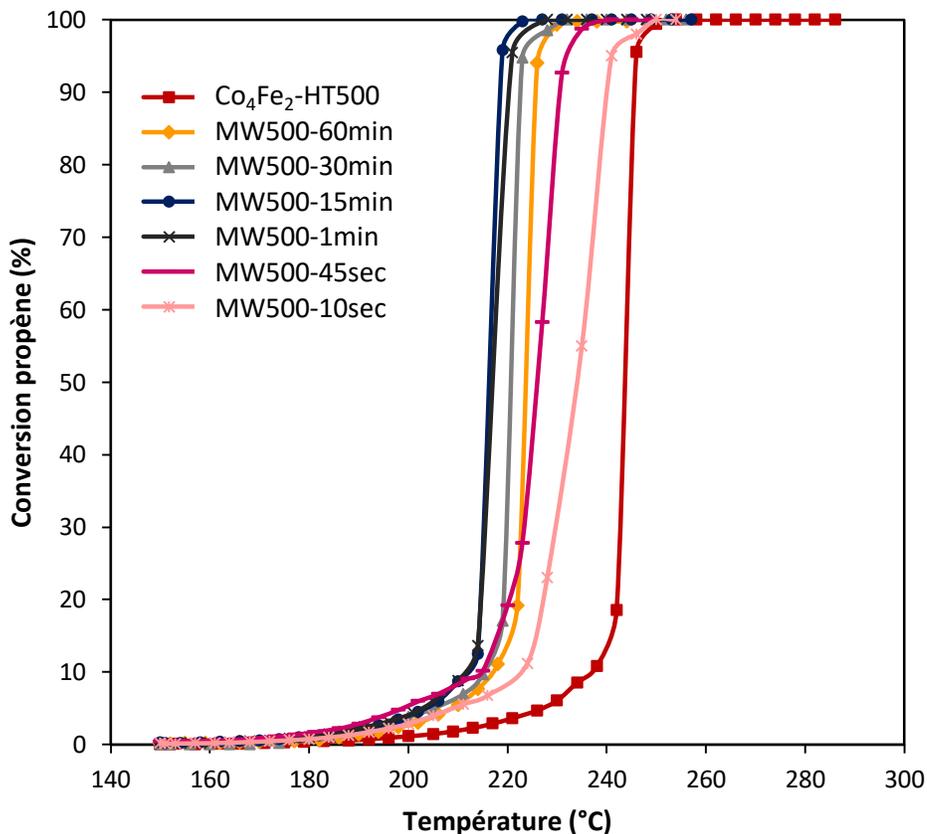


Figure 47 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence du catalyseur Co_4Fe_2 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. La courbe de conversion de Co_4Fe_2 -HT500 est donnée à titre comparatif

Tous les échantillons soumis aux irradiations micro-ondes à 40 W pendant différentes durées allant de 60 min jusqu'à 10 sec présentent une meilleure activité catalytique par rapport au catalyseur issu de la méthode conventionnelle (Co_4Fe_2 -HT500). En comparant l'effet de la durée des irradiations micro-ondes sur les performances catalytiques, nous remarquons que lorsque la durée augmente de 1 min à 60 min, l'activité est légèrement décalée vers des températures de conversion plus élevées.

Aucune différence entre les performances catalytiques n'est observée pour les solides soumis aux irradiations micro-ondes pendant 1 min et 15 min. Les deux catalyseurs MW500-1min et MW500-15min montrent des activités catalytiques similaires et qui sont les plus élevées. En revanche, le solide MW500-10sec possède l'activité la plus faible dans cette série de catalyseurs. Il convient de noter que malgré les irradiations extrêmement courtes de 45 et 10 secondes (MW500-45sec et MW500-10sec), de meilleures activités catalytiques ont été obtenues par rapport au catalyseur Co₄Fe₂-HT500.

Tableau 36 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène des oxydes Co₄Fe₂-MW500 soumis aux irradiations micro-ondes à une puissance fixe de 40 W pendant différentes durées. Les valeurs de Co₄Fe₂-HT500 sont données à titre comparatif

Echantillon	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Co ₄ Fe ₂ -HT500	235	244	248
MW500-60min	217	224	226
MW500-30min	215	220	222
MW500-15min	213	213	218
MW500-1min	213	214	220
MW500-45sec	215	226	231
MW500-10sec	222	234	240

Les activités spécifiques des différents catalyseurs ont été évaluées à une faible conversion, de 20 %, du propène et présentées dans le tableau 37.

Tableau 37 : Surfaces spécifiques, consommations totales d'hydrogène expérimentales, températures et activités catalytiques à taux de conversion de 20 % en propène pour différents catalyseurs à base de cobalt et de fer

Echantillon	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Consommation totale d'hydrogène (μmol.g ⁻¹)	T ₂₀ (°C)	Activité spécifique (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)
Co ₄ Fe ₂ -HT500	60	16622	242	0,171
MW500-10sec	68	17723	225	0,176
MW500-45sec	74	17968	220	0,177
MW500-1min	80	18329	215	0,180

Ces activités sont calculées suivant la formule présentée dans la partie II.B.1.b. du chapitre II.

Il existe une corrélation pour tous les échantillons contenant du Co-Fe entre l'activité catalytique et le temps d'irradiation sous micro-ondes. Le catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ présente une activité catalytique plus faible que celles des échantillons traités sous irradiations micro-onde. En comparant les trois solides MW500-1min, MW500-45sec et MW500-10sec, nous constatons que MW500-1min traité durant 1 min, possède l'activité catalytique la plus élevée. Il faut noter que le fait d'augmenter le temps d'irradiation de d'une minute à 15 minutes ne donne aucune amélioration de l'activité catalytique. La meilleure activité peut être liée à une surface spécifique plus grande et à une plus grande disponibilité de la phase active (mesurée par la consommation d' H_2 en RTP), comme le montrent respectivement les figures 48 (a) et 48 (b).

Il ressort de cette étude que la durée de traitement d'une minute est optimale car elle conduit à la meilleure activité catalytique. Nous avons retenu cette durée d'irradiation pour la suite de l'étude (40 W, 40 °C).

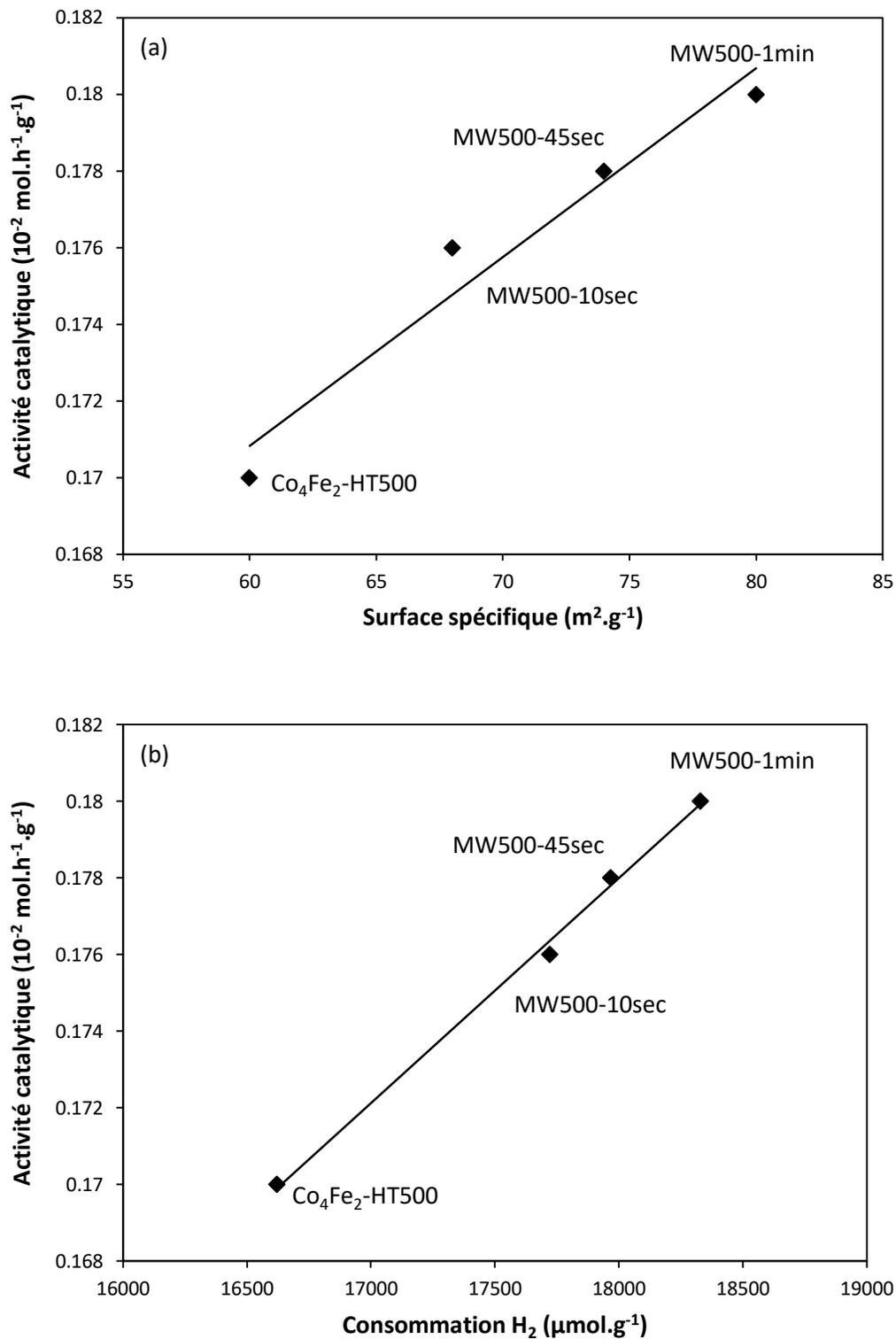


Figure 48 : Influence de (a) la surface spécifique et (b) la consommation d'hydrogène (mesurée par RTP) sur les différents catalyseurs à base de cobalt et de fer

III.A.5. Etude des différents paramètres influant sur l'activité catalytique

Plusieurs études ont été réalisées dans le but de vérifier que dans nos conditions expérimentales, aucune limitation diffusionnelle due au transfert de chaleur ou de matière n'a lieu. Le catalyseur à base de cobalt et de fer soumis aux irradiations à une puissance de 40 W pendant une minute dénommé MW500-1min a été choisi pour cette étude puisqu'il possède l'activité la plus élevée vis-à-vis de l'oxydation du propène.

III.A.5.a. Influence de la masse

Des tests d'oxydation du propène ont été effectués avec différentes masses (50, 100 et 200 mg) avec un débit fixe de 100 mL.min⁻¹.

Les résultats présentés sur la figure 49 montrent que la conversion du propène change en fonction de la masse du catalyseur. En effet, il en est déduit que l'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. De plus, lorsque cette masse a été doublée de 50 à 100 mg et de 100 à 200 mg, l'activité en oxydation du propène a doublé proportionnellement, à faible taux de conversion. En effet, nous pouvons remarquer qu'à une température de 205 °C, la conversion passe d'environ de 4,3 % avec 50 mg à une conversion de 8,7 et 17 % avec une masse de 100 et 200 mg respectivement.

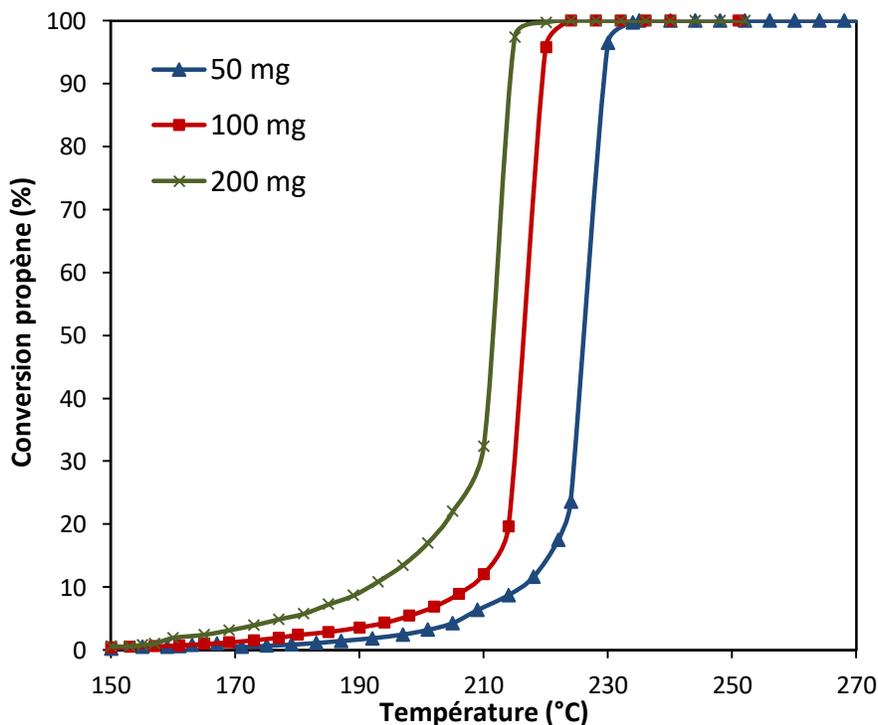


Figure 49 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min avec différentes masses de catalyseurs sous un débit fixe de 100 mL.min⁻¹

Ces résultats indiquent que la vitesse de la réaction, dans notre cas, est sous contrôle chimique, sans effet visible de diffusion (transfert de masse).

III.A.5.b. Influence de la VVH

L'influence du débit de la charge gazeuse sur l'activité catalytique pour l'oxydation du propène a été évaluée. Différents débits ont été utilisés pour modifier la vitesse volumique horaire (VVH). Pour chaque essai, une masse de 100 mg de catalyseur a été utilisée, avec un débit 100, 130 et 150 mL.min⁻¹, correspondant à différentes VVH d'environ 30000, 39000 et 45000 h⁻¹ respectivement.

La figure 50 montre la variation de la conversion du propène en fonction de la température de réaction à différents débits pour le catalyseur MW500-1min. Il est noté que le temps de contact ou « space time » a une influence sur l'activité catalytique. En effet, le temps de contact est inversement proportionnel à la vitesse volumique horaire :

$$\tau_c = \frac{1}{VVH}$$

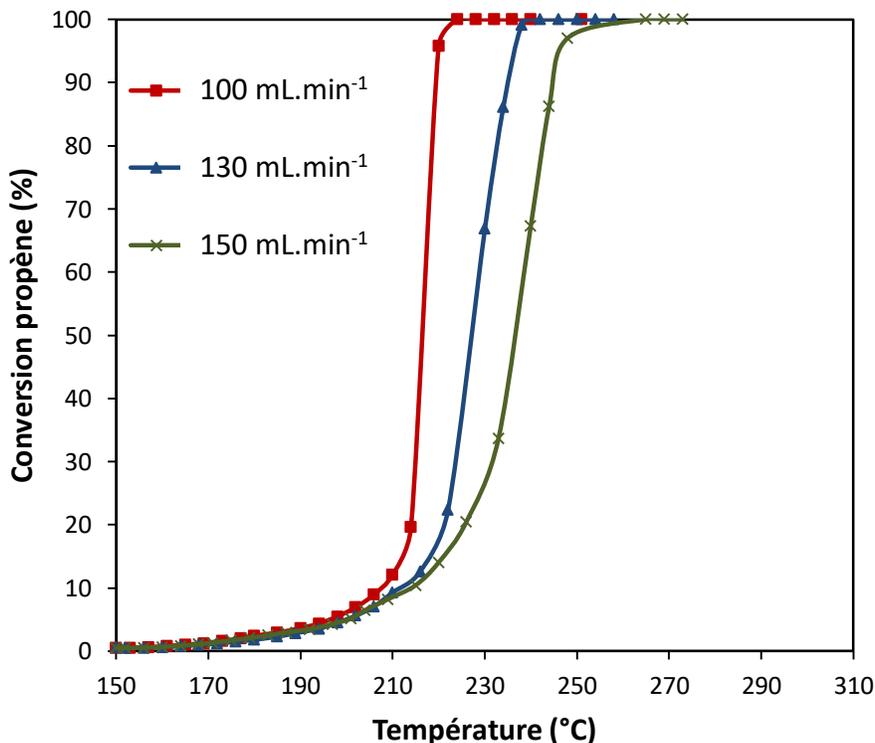


Figure 50 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min à différents débits de mélange réactionnel

En effet, plus le temps de contact est élevé, plus la courbe de conversion est décalée vers des températures de réaction plus basses. Ce constat est logique puisqu'en augmentant

la vitesse VVH, ceci provoque une diminution du contact entre le catalyseur et le milieu réactionnel et par conséquent une diminution du temps requis pour que le catalyseur effectue la réaction d'oxydation. De ce fait, avec un débit égal à $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la vitesse spatiale est la plus élevée (45000 h^{-1}), la courbe de conversion est par conséquent, la plus décalée vers des températures élevées. Ce résultat indique que l'étape limitante qui impose la vitesse de la réaction est une étape chimique. Ceci confirme donc que la réaction dans notre cas, est sous contrôle chimique.

III.A.5.c. Influence de la dilution

L'oxydation totale du propène est une réaction exothermique. L'exothermicité peut conduire à une élévation locale de la température. De ce fait, la température du solide à l'intérieur du réacteur a été détectée en utilisant un thermocouple de type K fixé au niveau du lit catalytique comme déjà décrit dans la partie expérimentale (chapitre II paragraphe II.B.1.a.). Afin d'étudier les effets thermiques sur l'activité catalytique, des tests d'oxydation du propène ont été réalisés avec 100 mg de catalyseur dilué dans du SiC (100 et 200 mg respectivement) avec un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (figure 51). Il est noté que l'échantillon non dilué et les échantillons dilués avec différentes masses de SiC ont montré la même conversion du propène.

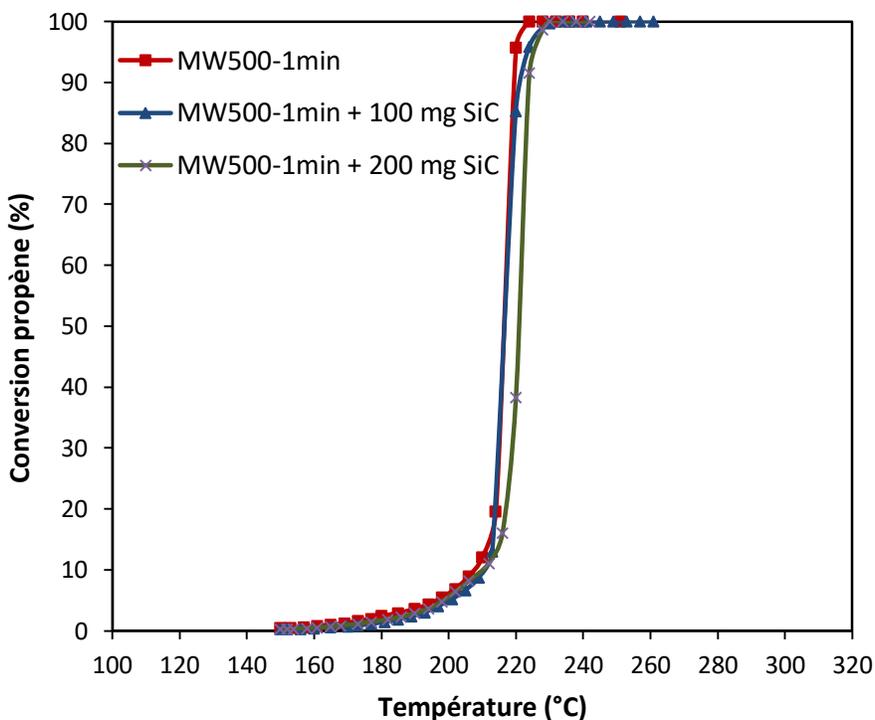


Figure 51 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min dilué dans du SiC

La figure 52 montre les variations de la conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le catalyseur MW500-1min dilué dans du SiC avec une masse totale de 100 mg comme indiqué dans le tableau 38, correspondant à la même VVH d'environ 30000 h⁻¹.

Tableau 38 : Différentes masses du catalyseur MW500-1min diluées dans différentes masses de SiC

Masse catalyseur (mg)	Masse SiC (mg)
100	Sans SiC
75	25
50	50
25	75

La figure 52 montre que la masse du catalyseur a une influence sur l'activité catalytique. Les résultats montrent que la conversion du propène sur tous les échantillons change en fonction de la masse du catalyseur. En effet, plus la masse du catalyseur est élevée, plus la courbe de conversion est décalée vers des températures d'oxydation plus basses.

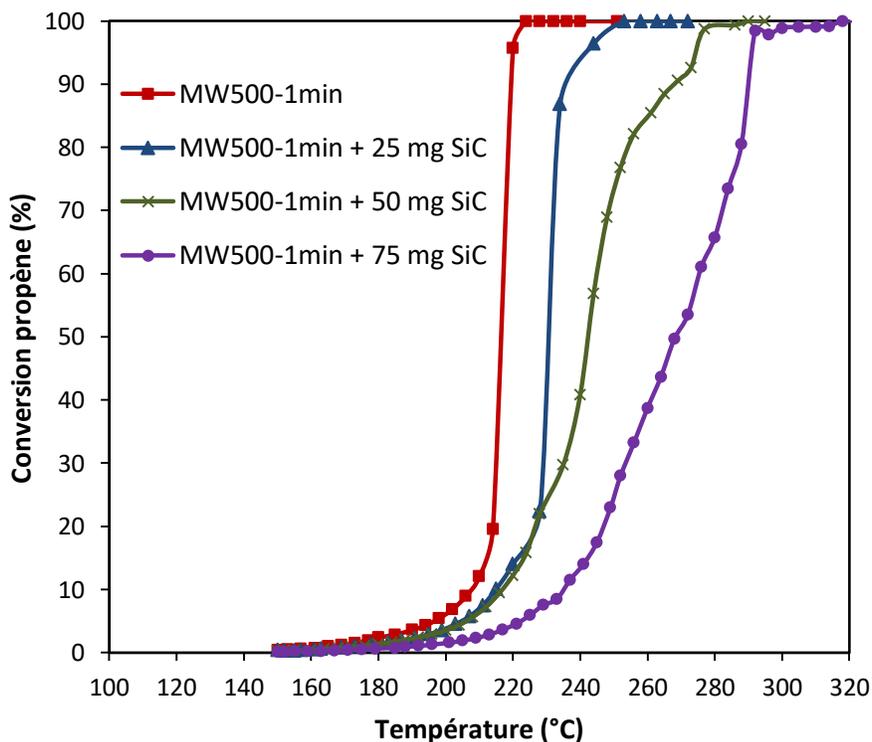


Figure 52 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour le solide MW500-1min dilué dans du SiC avec la même VVH

En fait, pour un même temps de contact, plus la masse de SiC est élevée, plus l'activité catalytique est faible. Ces résultats indiquent que la réaction est sous contrôle chimique.

Pour résumer cette partie, toutes les caractérisations physico-chimiques effectuées sur le catalyseur Co_4Fe_2 ont confirmé la formation de la structure hydrotalcite avec l'application des irradiations micro-ondes durant la synthèse. Les caractérisations après calcination ont également montré la destruction de cette dernière et la formation des oxydes mixtes Co_3O_4 et CoFe_2O_4 après traitement thermique des échantillons sous air à 500 °C.

Les différents paramètres appliqués en micro-ondes ont montré qu'une puissance minimale de 40 W qui est associée à une température minimale de 40 °C pendant une durée très courte d'une minute, sont toutes suffisantes pour améliorer significativement l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation totale du propène.

Dans la partie suivante, ces paramètres optimisés seront utilisés sur les autres catalyseurs synthétisés durant ce travail de thèse.

III.B. Application des irradiations micro-ondes pour la synthèse des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 de type hydrotalcite

III.B.1. Synthèse des solides avec les paramètres optimisés des irradiations micro-ondes

Après avoir testé les différents paramètres liés aux irradiations micro-ondes durant la synthèse du Co_4Fe_2 de type hydrotalcite, il s'est avéré que l'utilisation de ces irradiations au minimum de puissance (40 W) durant 1 minute est suffisante pour changer les propriétés physico-chimiques de ce matériau améliorant ainsi son activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation totale du propène. Pour étudier l'effet des irradiations micro-ondes sur la préparation des matériaux, nous avons préparé l'hydrotalcite de base Mg_4Al_2 ainsi que les matériaux Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 où un seul cation métallique a été substitué (Mg^{2+} ou Al^{3+}).

De ce fait, les échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 ont été synthétisés en précipitant goutte à goutte une solution aqueuse contenant les quantités appropriées de cations bivalents sous forme de nitrates de cobalt (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB pureté 97 %) ou de magnésium (II) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS ORAGNICS, pureté 99 %), et des cations trivalents sous forme de nitrates d'aluminium (III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB, pureté 98,5 %) ou de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB, pureté 98 %). Le pH est maintenu à 10 par une solution de soude NaOH (2 M, PANREAC, pureté 98 %) et de carbonate de sodium Na_2CO_3 (1 M, ACROS, pureté 99,5 %). L'addition se fait sous agitation magnétique à une

température de 60 °C. Après précipitation complète, le mélange est soumis aux irradiations micro-ondes à 40 W pendant 1 min (phase de maturation). Le précipité est ensuite filtré, lavé par de l'eau chaude jusqu'à neutralisation, séché dans l'étuve à une température de 60 °C pendant 48 heures. La poudre ainsi obtenue est broyée et calcinée sous flux d'air à 500 °C pendant 4 h (1 °C.min⁻¹). La nomenclature des solides synthétisés soumis aux irradiations micro-ondes sera M₄(II)M₂(III)-MW et M₄(II)M₂(III)-MW500 avant et après traitement thermique respectivement (tableau 39).

Tableau 39 : Nomenclature avant et après traitement thermique des solides Mg₄Al₂, Mg₄Fe₂ et Co₄Al₂ soumis aux irradiations micro-ondes

Nomenclature des solides	
Avant traitement thermique (-MW)	Après traitement thermique (-MW500)
Mg ₄ Al ₂ -MW	Mg ₄ Al ₂ -MW500
Mg ₄ Fe ₂ -MW	Mg ₄ Fe ₂ -MW 500
Co ₄ Al ₂ -MW	Co ₄ Al ₂ -MW 500

III.B.2. Caractérisation physico-chimique

III.B.2.a. Etude des solides avant traitement thermique : M₄(II)M₂(III)-MW

III.B.2.a.i. Etude de la structure par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons non calcinés traités par micro-ondes sont présentés sur la figure 53. Les raies obtenues correspondent à la phase hydrotalcite rhomboédrique de composition chimique M(II)₆M(III)₂(OH)₁₆·4H₂O avec M(II) et M(III) représentant les cations bivalents et trivalents respectivement. Les raies sont indexées selon les cations utilisés : fiche JCPDS-ICDD N° 22-0700 (Mg²⁺ et Al³⁺), JCPDS-ICDD N° 25-0521 (Mg²⁺ et Fe³⁺) et JCPDS-ICDD N° 51-0045 (Co²⁺ et Al³⁺). Il est à noter que les intensités des raies de diffraction diffèrent avec la substitution du cation magnésium divalent par le cobalt et le cation aluminium trivalent par le fer. De plus, dans le catalyseur Co₄Al₂-MW500 contenant du cobalt, il existe une phase minoritaire d'hydroxyde de cobalt α-Co(OH)₂ (JCPDS-ICDD N° 46-0605) toujours présente.

Cependant, pour l'échantillon Mg₄Al₂-MW, une diminution significative de l'intensité des raies a été observée par rapport à son homologue issu de la synthèse hydrotalcite conventionnelle présenté dans le chapitre II.

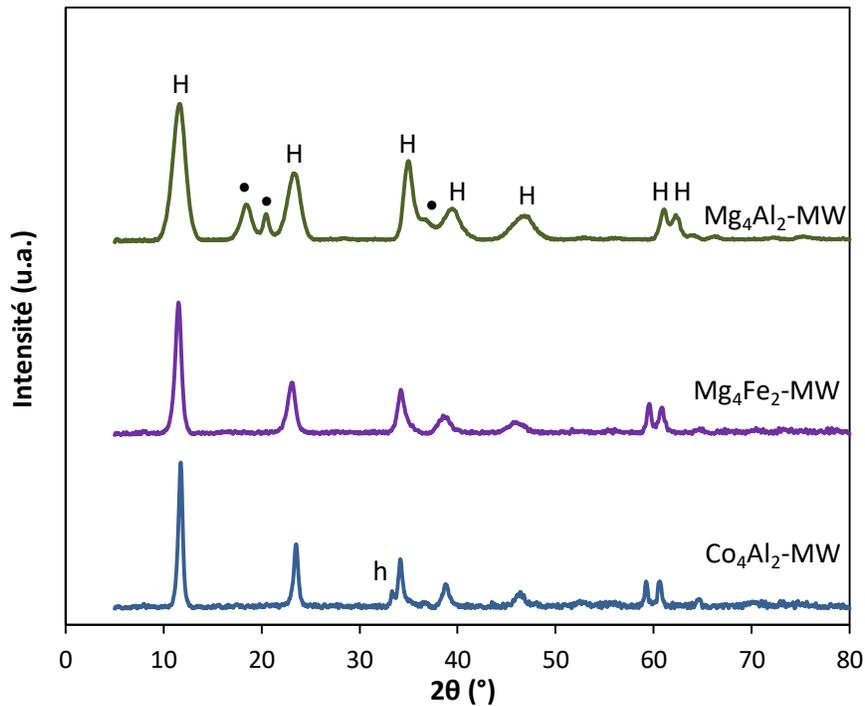


Figure 53 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 séchés soumis aux irradiations micro-ondes. H : phase hydrotalcite, • : phase gibbsite et h : phase hydroxyde de cobalt

Cette diminution de cristallinité peut être expliquée par la formation d'un second composé cristallin qui correspond à la phase gibbsite $Al(OH)_3$ (JCPDS N° 33-0018). Par contre, Fetter et al. [139] ont observé lors d'une synthèse d'hydrotalcite sous micro-ondes une autre phase à $2\theta = 29,4^\circ$, correspondant à la phase nitrate d'aluminium (fiche JCPDS-ICDD N° 12-0472).

Le tableau 40 résume les valeurs des paramètres cristallographiques des solides séchés soumis aux irradiations micro-ondes, déterminées par des mesures de DRX, en utilisant les indices de Miller. Il convient de noter que l'irradiation par micro-ondes n'a aucun effet sur les valeurs du paramètre « a » pour tous les solides soumis aux irradiations micro-ondes (paramètre représentant la moitié de la distance cation-cation dans un feuillet hydroxyde), ce qui indique que les couches de type brucite ne sont pas modifiées par l'exposition aux micro-ondes [198].

Par ailleurs, une diminution du paramètre « c » (paramètre représentant l'épaisseur d'une couche de feuillet et d'un espace interfeuillet) après traitement par irradiation micro-ondes est notée pour l'échantillon Mg_4Al_2 -MW, suggérant une diminution du rapport molaire $M^{2+}/M^{3+} = 2$, conduisant à une teneur en aluminium plus élevée [139][159]. Ceci est bien confirmé par l'analyse élémentaire présentée ultérieurement.

En effet, la présence de la phase gibbsite détectée par DRX (figure 53) peut être attribuée à l'excès d'aluminium qui n'a pas été incorporé dans la structure hydrotalcite. Ce résultat met en évidence la relation entre le paramètre « c » et l'espace interfeuille, indiquant des interactions électrostatiques plus fortes [198][199].

Tableau 40 : Paramètres cristallographiques et tailles des cristallites des échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 séchés soumis ou non aux irradiations micro-ondes

Echantillon	a (Å)	c (Å)	Taille des cristallites (nm)
Mg_4Al_2 -MW	3,04	22,8	5,9
Mg_4Al_2 -HT	3,04	23,3	13,1
Mg_4Fe_2 -MW	3,10	23	12,7
Mg_4Fe_2 -HT	3,12	23	12,8
Co_4Al_2 -MW	3,06	22,4	16,5
Co_4Al_2 -HT	3,06	22,5	16,6

Une réduction significative des tailles de cristallites a été obtenue pour Mg_4Al_2 -MW, qui présente une cristallisation plus faible par rapport à son homologue préparé par la synthèse conventionnelle Mg_4Al_2 -HT. En revanche, la taille des cristallites des solides Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 n'a pas changé lorsque les irradiations micro-ondes ont été utilisées.

III.B.2.a.ii. Etude par spectroscopie Infrarouge

Les différents solides séchés traités par micro-ondes ont été analysés par spectroscopie infrarouge (figure 54). Tous les solides $M_4(II)M_2(III)$ -MW présentent les bandes caractéristiques de la structure hydrotalcite attribuées aux groupements hydroxyles, aux anions en interfeuille et les cations en feuillets. Les spectres des échantillons soumis aux irradiations micro-ondes sont similaires à ceux obtenus par la méthode conventionnelle.

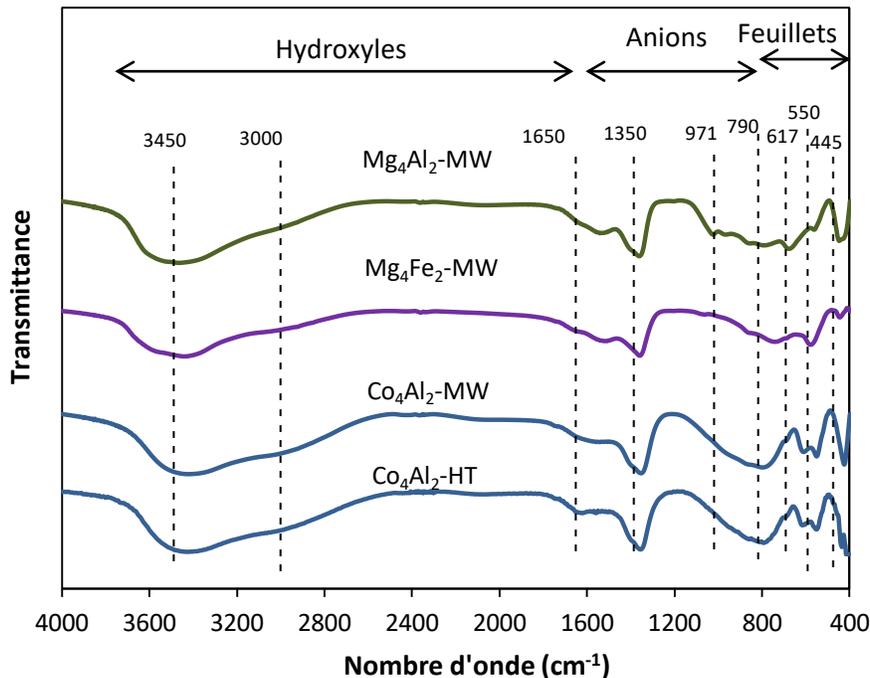


Figure 54 : Spectres infrarouges des échantillons Mg₄Al₂, Mg₄Fe₂ et Co₄Al₂ séchés soumis aux irradiations micro-ondes. Le spectre de Co₄Al₂-HT est donné à titre comparatif

III.B.2.a.iii. Etude de la décomposition par analyse thermique

Les différents échantillons séchés traités par micro-ondes ont été étudiés par analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/ATG). Les courbes ATD résultant de cette décomposition sont présentées dans la figure 55 et comparées avec celles leurs homologues préparés par la méthode conventionnelle. Les pertes de masses sont regroupées dans le tableau 41. Le calcul des pertes de masse ne prend pas en considération le pic 1 correspondant à l'élimination des molécules d'eau physisorbées.

Tous les profils ATD des solides synthétisés en présence des irradiations micro-ondes, présentent les trois pics endothermiques correspondant à la destruction de la phase hydrotalcite. Les pics 1 et 2 correspondent à l'élimination des molécules d'eau physisorbées et celles localisées dans l'espace interlamellaire respectivement. Le troisième pic, situé à des températures plus élevées, est dû à l'effondrement de la structure hydrotalcite et la formation d'oxydes métalliques [177][200]. Par ailleurs, pour les solides ne contenant pas de cobalt (Mg₄Al₂ et Mg₄Fe₂), cette destruction peut être séparée en deux pics distincts correspondant à l'élimination des hydroxydes en feuillettes et à la perte des carbonates en interfeuillettes qui sont les pics 3' et 3'' respectivement.

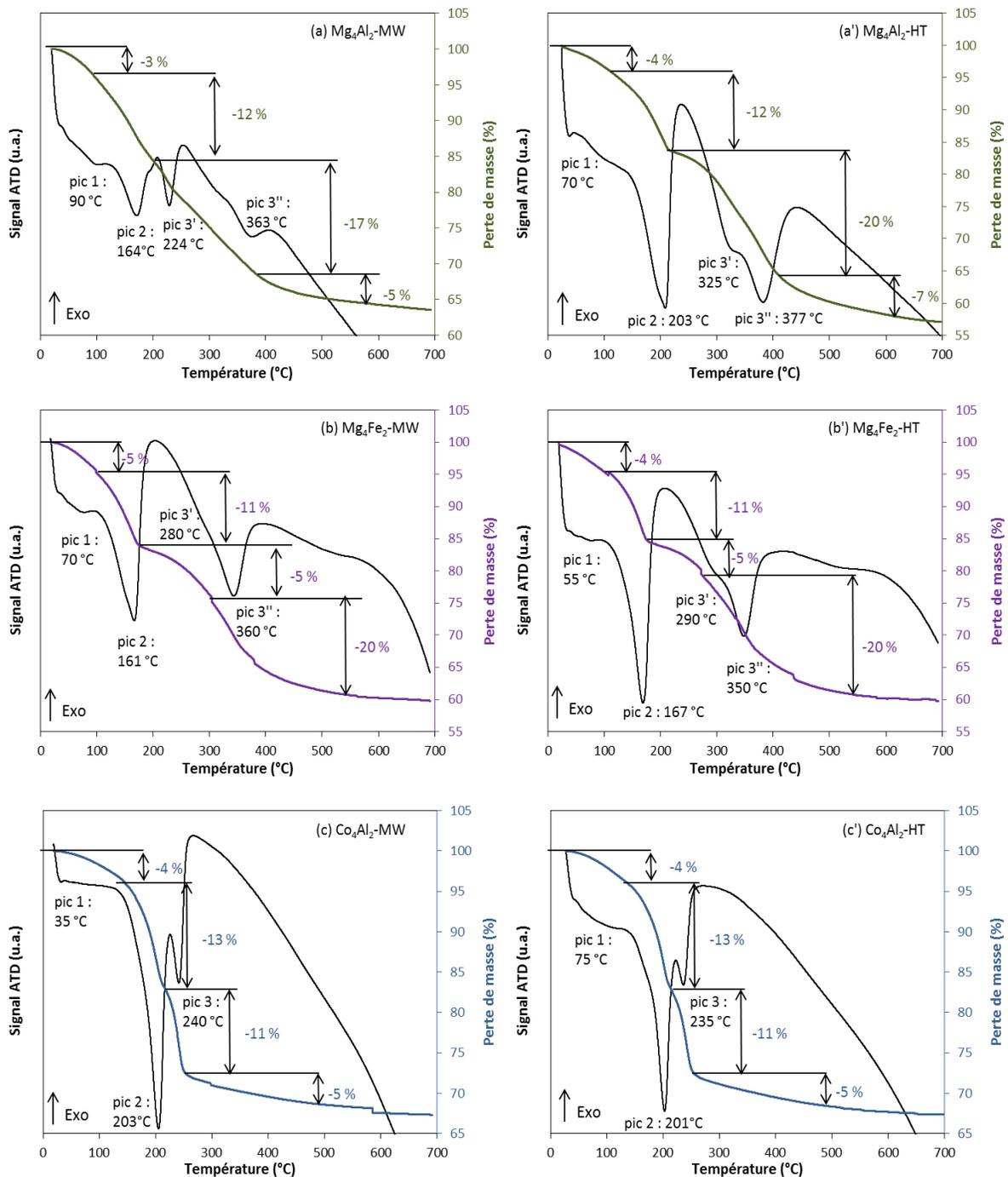


Figure 55 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides séchés traités (a-c) ou non sous micro-ondes (a'-c')

Les thermogrammes obtenus pour les solides Co₄Al₂-HT et Co₄Al₂-MW sont très similaires. En revanche, si nous comparons les solides Mg₄Al₂-HT et Mg₄Al₂-MW (en moindre mesure pour les solides Mg₄Fe₂-HT et Mg₄Fe₂-MW), nous remarquons que la dernière étape liée

à l'effondrement de la structure (pic 3' et 3'') se déroule à des températures significativement inférieures pour Mg_4Al_2 -MW. De même, en comparant les pertes de masses de ce solide, nous constatons que les valeurs expérimentales et théoriques ne sont pas en bonne concordance. Cette différence pourrait être due à la formation de la phase gibbsite détectée par DRX pour le solide Mg_4Al_2 -MW.

Tableau 41 : Valeurs des pertes de masse théoriques et expérimentales (%) des échantillons séchés

Echantillon	Perte de masse totale (%)	
	Théorique	Expérimentale
Mg_4Al_2 -MW	44	34
Mg_4Al_2 -HT		39
Mg_4Fe_2 -MW	39,1	36
Mg_4Fe_2 -HT		36
Co_4Al_2 -MW	30,4-33,9	29
Co_4Al_2 -HT		29

III.B.2.b. Etude des solides après traitement thermique : $M_4(II)M_2(III)$ -MW500

III.B.2.b.i. Composition élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires des échantillons Co-Mg/Al-Fe issus de la synthèse sous micro-ondes sont présentés dans le tableau 42. Les rapports atomiques expérimentaux sont en assez bonne concordance avec le rapport atomique théorique Mg_4Fe_2 -MW500 et Co_4Al_2 -MW500. En effet, pour le solide Mg_4Fe_2 -MW500, le rapport expérimental est légèrement inférieur alors que pour le solide Co_4Al_2 -MW500, le rapport est légèrement supérieur. Cependant, pour l'échantillon Mg_4Al_2 -MW500, le rapport expérimental est égal à 1,5. Ce faible rapport obtenu est expliqué en partie par l'excès d'aluminium détecté par DRX.

Tableau 42 : Pourcentages massiques expérimentaux et théoriques et rapports molaires expérimentaux des échantillons Mg_4Al_2 -MW500, Mg_4Fe_2 -MW500 et Co_4Al_2 -MW500

Echantillon	% massique théorique				% massique expérimental				Rapport M(II)/M(III) expérimental
	Mg	Al	Co	Fe	Mg	Al	Co	Fe	
Mg_4Al_2 -MW500	36,9	20,5	-	-	34,5	25	-	-	1,53
Mg_4Fe_2 -MW500	30,3	-	-	34,8	28,5	-	-	34,2	1,92
Co_4Al_2 -MW500	-	13,4	58,7	-	-	12,3	60,2	-	2,24

III.B.2.b.ii. Analyse structurale des solides calcinés

Après le traitement thermique à 500 °C, les différents solides synthétisés par la méthode micro-ondes ont été analysés par DRX (figure 56). L'absence de raie caractéristique de la structure hydrotalcite pour tous les échantillons calcinés a été notée. Par conséquent, une destruction de cette phase s'est produite et de nouvelles phases cristallines ont été obtenues.

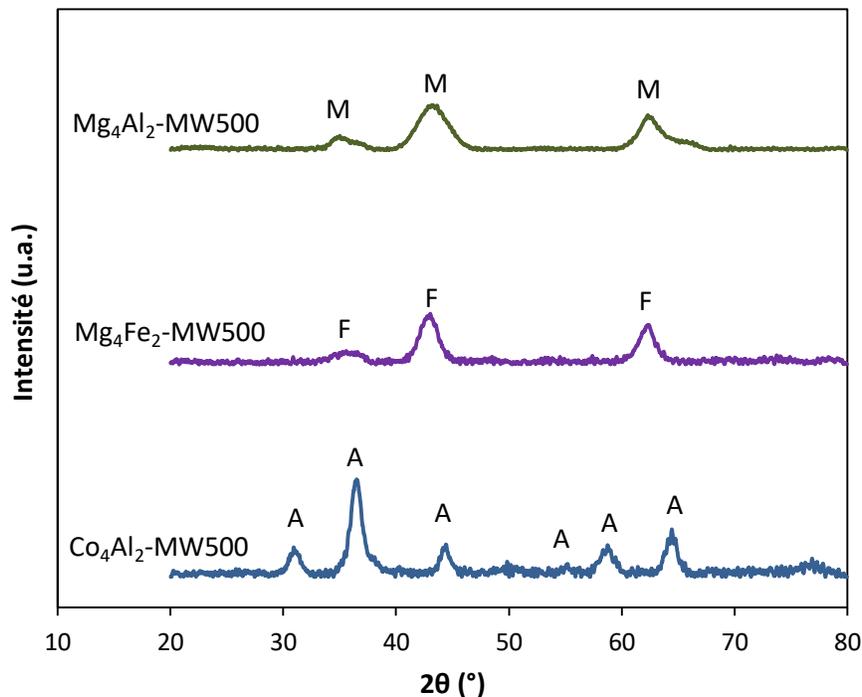


Figure 56 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis aux irradiations micro-ondes calcinés à 500 °C. M : MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; F : γ - Fe_2O_3 (JCPDS N° 04-0755) / $MgFe_2O_4$ (JCPDS N° 36-0398) / MgO periclase (JCPDS N° 45-0946) ; A : Co_2AlO_4 (JCPDS N° 38-0814) / $CoAl_2O_4$ (JCPDS N° 44-0160) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467)

Pour l'échantillon Mg_4Al_2 -MW500, il s'agit de la phase MgO periclase (JCPDS N° 45-0946). Pour le solide Mg_4Fe_2 -MW500, les phases γ - Fe_2O_3 (JCPDS N° 04-0755) et $MgFe_2O_4$ (JCPDS N° 36-0398) apparaissent. Pour le solide Co_4Al_2 -MW500, les phases Co_3O_4 (JCPDS N° 042-1467), Co_2AlO_4 (JCPDS N° 38-0814) et $CoAl_2O_4$ (JCPDS N° 44-0160) sont identifiées.

Il faut noter que les solides traités sous micro-ondes présentent des diffractogrammes similaires à ceux de leurs homologues synthétisés par la voie conventionnelle.

III.B.2.b.iii. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET et porosimétrie

Les surfaces spécifiques des échantillons issus de la synthèse sous micro-ondes sont reportées dans le tableau 43. Les valeurs sont comparées avec celles des échantillons homologues issus de la synthèse conventionnelle.

Les échantillons séchés issus de la voie conventionnelle possèdent des surfaces spécifiques comprises entre 50 et 100 m².g⁻¹ tandis que ces valeurs augmentent pour tous les échantillons séchés et traités sous micro-ondes.

Tableau 43 : Surfaces spécifiques avant et après traitement thermique des solides Mg₄Al₂, Mg₄Fe₂ et Co₄Al₂ soumis ou non aux irradiations micro-ondes

Echantillon	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	
	Avant calcination	Après calcination
Mg₄Al₂-MW	128	260
Mg₄Al₂-HT	99	255
Mg₄Fe₂-MW	100	140
Mg₄Fe₂-HT	90	134
Co₄Al₂-MW	63	144
Co₄Al₂-HT	52	94

Le meilleur résultat a été obtenu pour le solide Mg₄Al₂-MW. Les valeurs d'aire spécifique plus élevées peuvent être expliquées par une augmentation du nombre de cristallites formées, donnant lieu à de petites cristallites dispersées et donc à une agrégation plus faible. En effet, l'irradiation par micro-ondes accélère le processus de chauffage en réduisant le gradient thermique entre le volume et la surface de la solution et par conséquent améliore la nucléation, donnant ainsi des surfaces spécifiques plus élevées [201]. Tichit et al. [202] ont montré que l'échantillon Mg/Al possède un nombre plus élevé de sites basiques en passant de la méthode conventionnelle à la méthode sous micro-onde. Ce résultat indique que le traitement micro-onde exerce un effet sur la surface de l'échantillon qui induit probablement un nombre plus élevé de défauts de surface.

Suite à la calcination à 500 °C, les aires spécifiques des solides augmentent quelle que soit la méthode de préparation utilisée. De plus, les valeurs des surfaces spécifiques des oxydes traités par MW sont plus élevées que celles des oxydes issus de la synthèse conventionnelle. Cependant, la faible différence de surface spécifique entre Mg₄Fe₂-HT500 et Mg₄Fe₂-MW500 peut être considérée dans la plage d'erreur expérimentale de la mesure BET.

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote de tous les échantillons, à l'exception de Mg₄Al₂-MW500, sont de type IV (a) (figure 57). D'après la classification IUPAC, ce type

est attribué aux matériaux mésoporeux. Mg_4Al_2 -MW500 possède une isotherme de type II correspondant aux matériaux macroporeux. Le solide résultant de la synthèse par voie hydrotalcite conventionnelle présente une boucle d'hystérésis de type H1 avec un "plateau" à P/P_0 élevé, souvent associé à des agglomérats résultant d'une distribution étroite de la taille des pores. Au contraire, pour le solide Mg_4Al_2 -MW500, la forme de la boucle d'hystérésis diffère après traitement par micro-ondes et présente une boucle d'hystérésis de type H3, correspondant à un réseau constitué de macropores qui n'est pas totalement rempli [203].

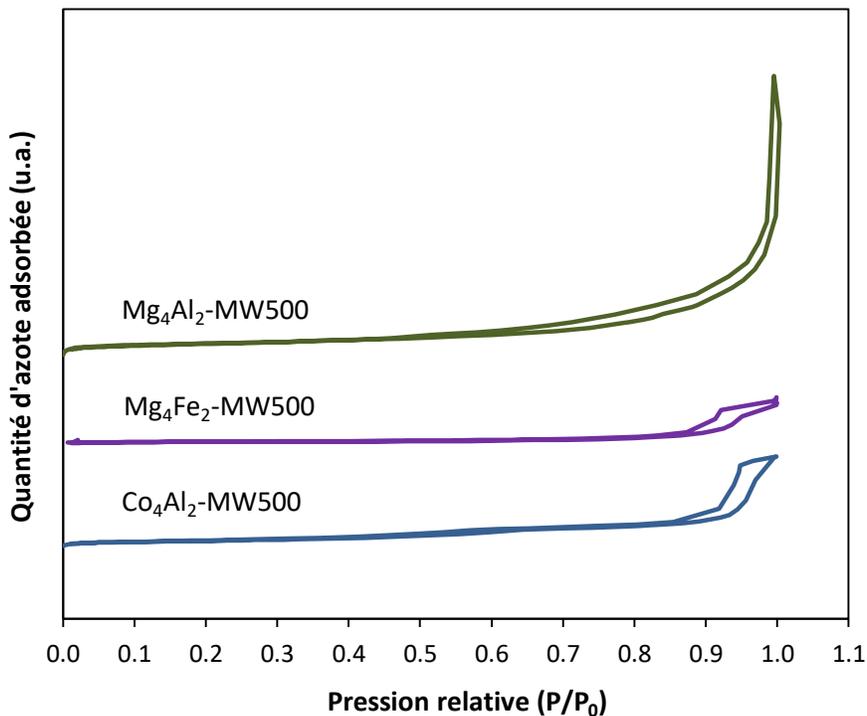


Figure 57 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 calcinés soumis aux irradiations micro-ondes

Par ailleurs, un changement évident est observé dans la distribution de la taille des pores ainsi que dans le volume des pores (tableau 44). Le traitement des solides par micro-onde a augmenté le diamètre moyen des pores ainsi que leurs volumes. En effet, cette observation est plus prononcée pour le catalyseur Mg_4Al_2 . Le solide Mg_4Al_2 -HT500 résultant de la voie conventionnelle présente une distribution étroite des pores autour de 17 nm. En revanche, le diamètre moyen des pores du même solide traité avec des irradiations micro-ondes à 40 W a significativement augmenté, à environ 84 nm, correspondant à des matériaux macroporeux.

Tableau 44 : Diamètres et volumes des pores des solides Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 calcinés soumis ou non aux irradiations micro-ondes

Echantillon	Diamètre des pores (nm)	Volume des pores ($cm^3.g^{-1}$)
Mg_4Al_2 -HT500	17	0,9
Mg_4Al_2 -MW500	84	1,3
Mg_4Fe_2 -HT500	14	0,5
Mg_4Fe_2 -MW500	22	0,6
Co_4Al_2 -HT500	23	0,5
Co_4Al_2 -MW500	26	0,7

III.B.2.b.iv. Etude de la réductibilité des solides

Il est important d'étudier le comportement redox des catalyseurs synthétisés par différentes méthodes et donc la réductibilité des espèces présentes. Les profils de réduction en température programmée (RTP) sont présentés dans la figure 58.

Pour les échantillons Mg_4Al_2 -HT500 et Mg_4Al_2 -MW500, aucun pic n'a été détecté, ce qui indique que les oxydes de magnésium et d'aluminium ne sont pas réduits dans le domaine de température étudié et dans les conditions expérimentales utilisées.

En ce qui concerne les catalyseurs Mg_4Fe_2 -MW500 et Mg_4Fe_2 -HT500, les diffractogrammes de rayons X ont montré que le fer issu des deux synthèses, peut être présent sous forme de γ - Fe_2O_3 et de $MgFe_2O_4$. Contrairement au solide Mg_4Fe_2 -HT500 qui présente deux pics de réduction, le catalyseur Mg_4Fe_2 -MW500 traité sous irradiation micro-ondes présente trois pics. Une première réduction à basse température de 315 °C (Fe_2O_3 à Fe_3O_4), une seconde à 386 °C (Fe_3O_4 à FeO) et une à 510 °C (FeO à Fe ou / et à la réduction de $MgFe_2O_4$). Donc la différence entre les deux solides réside principalement au niveau du premier pic de réduction qui se situe à une faible température de réduction pour Mg_4Fe_2 -MW500.

Les profils RTP du catalyseur à base de cobalt et d'aluminium sont similaires pour les deux échantillons Co_4Al_2 -HT500 et Co_4Al_2 -MW500. Par contre, la température de réduction des échantillons diffère en fonction de la méthode de préparation du solide. En effet, le solide issu de la synthèse sous micro-ondes se réduit à une température plus faible que celle de son homologue préparé par la synthèse conventionnelle.

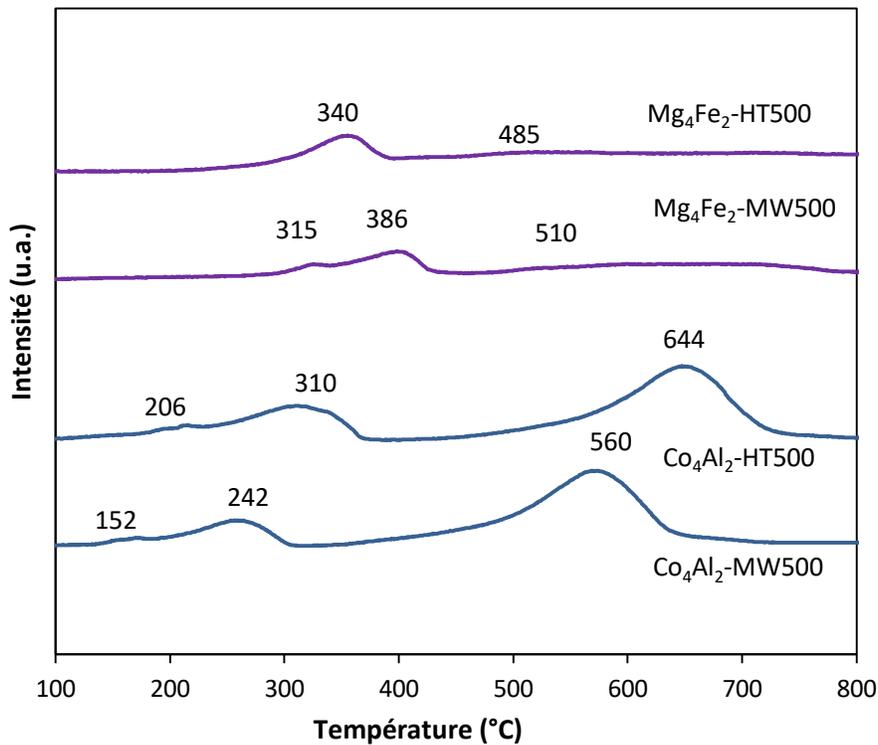


Figure 58 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des solides Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 calcinés soumis ou non aux irradiations micro-ondes

Les deux premiers pics correspondant à la réduction du Co_3O_4 en CoO et Co se situent respectivement à 206 et 310 °C pour Co_4Al_2 -HT500. En revanche, pour Co_4Al_2 -MW500, ces pics se situent à des températures plus faibles, à 152 et 242 °C respectivement.

De même, le pic qui correspond à la réduction des espèces Co_2AlO_4 en $CoAl_2O_4$ et Co et qui se situe à une température élevée de 644 °C pour Co_4Al_2 -HT500 se décale vers une température plus faible, 560 °C, pour le solide Co_4Al_2 -MW500.

De plus, le tableau 45 montre que la synthèse sous irradiations micro-ondes conduit à une augmentation de la quantité d'espèces réductibles. Ce fait pourrait être corrélé avec les surfaces spécifiques ainsi que les volumes de pores plus élevés obtenus pour les échantillons irradiés par MW, qui facilitent l'accessibilité de l'hydrogène par RTP.

Tableau 45 : Valeurs des consommations totales d'hydrogène théoriques et expérimentales, lors de la RTP, des oxydes $M_4(II)M_2(III)$ -MW500 et $M_4(II)M_2(III)$ -HT500

Echantillon	Consommation d'hydrogène ($\mu mol.g^{-1}$)		
	Théorique	Expérimentale	
		Conventionnelle	Micro-onde
Mg_4Fe_2	9348	8210	8520
Co_4Al_2	13277	12380	12547

III.B.3. Evaluations des performances catalytiques

III.B.3.a. Tests d'oxydation du propène en présence des catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2

La figure 59 présente les courbes de conversion du propène en CO_2 en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe préparés ou non sous irradiations micro-ondes.

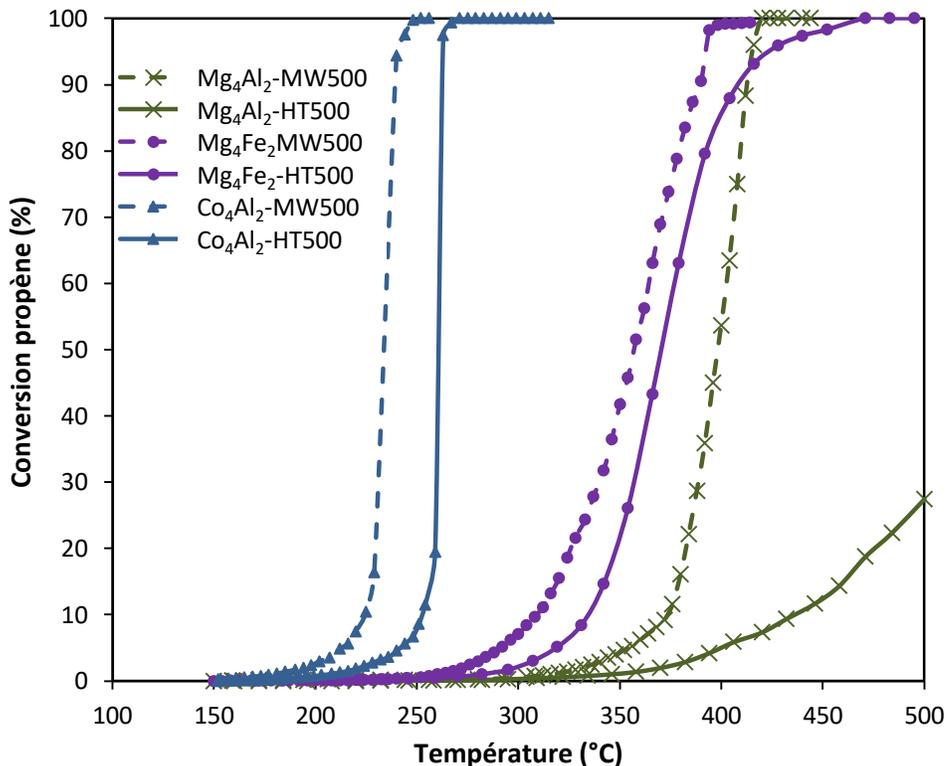


Figure 59 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis ou non aux irradiations micro-ondes

Les températures correspondant à 10, 50 et 90 % de conversion sont reportées dans le tableau 46. Pour tous les catalyseurs, seul le CO_2 a été détecté en tant que produit de la réaction d'oxydation.

Les courbes de conversion de la série d'échantillons exposés à l'irradiation par micro-ondes (ligne pointillée) se sont déplacées à des températures remarquablement plus basses. Selon les valeurs de T_{50} (température à laquelle 50 % du propène est converti en CO_2), les performances catalytiques peuvent être établies dans l'ordre suivant: Co_4Al_2 -MW500 > Co_4Al_2 -HT500 > Mg_4Fe_2 -MW500 > Mg_4Fe_2 -HT500 > Mg_4Al_2 -MW500 > Mg_4Al_2 -HT500. En comparant les T_{50} des catalyseurs HT et MW, une différence de 30 °C est

observée entre $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Al}_2\text{-MW500}$. L'amélioration est significativement montrée pour le solide Mg_4Al_2 , où le catalyseur $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-MW500}$ est considérablement plus actif que $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$. Cette activité catalytique efficace après irradiation par micro-ondes peut être attribuée au fait que l'échantillon $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-MW500}$ possède une surface spécifique et un diamètre de pores supérieurs ainsi qu'une taille de cristallite inférieure à ceux de $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{-HT500}$.

Tableau 46 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène obtenues pour les catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 et Co_4Al_2 soumis ou non aux irradiations micro-ondes

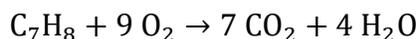
Echantillon	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Mg₄Al₂-MW500	373	398	415
Mg₄Al₂-HT500	436	> 500	> 500
Mg₄Fe₂-MW500	308	356	391
Mg₄Fe₂-HT500	335	370	409
Co₄Al₂-MW500	225	233	240
Co₄Al₂-HT500	253	261	263

III.B.3.b. Tests d'oxydation du toluène en présence des catalyseurs Mg_4Al_2 , Mg_4Fe_2 , Co_4Al_2 et Co_4Fe_2

L'activité des catalyseurs Mg-Co/Al-Fe préparés par la méthode hydrotalcite soumis à un chauffage conventionnel $\text{M}_4(\text{II})\text{M}_2(\text{III})\text{-HT500}$ et à un chauffage micro-onde $\text{M}_4(\text{II})\text{M}_2(\text{III})\text{-MW500}$ a été également testée pour la réaction d'oxydation totale du toluène. La nomenclature M(II) et M(III) représente les cations bivalents et trivalents respectivement. Le toluène est un hydrocarbure aromatique connu comme étant une molécule hautement polluante en raison de son PCOP élevé. Le toluène est considéré comme une substance toxique et très dangereuse. Sa cible première est le système nerveux central, il est irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire [204].

Toute la série $\text{M}_4(\text{II})\text{M}_2(\text{III})\text{-MW500}$ a été traitée sous chauffage micro-onde avec les conditions optimales obtenues (1 min, 40 °C et 40 W).

La réaction chimique étudiée est la suivante :



Un mélange constitué d'une concentration de 1000 ppm de toluène dans l'air (20 % O_2/He) avec un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ passe à travers le réacteur contenant 100 mg de catalyseur. Les conversions du toluène des deux séries de catalyseurs sont représentées dans la figure 60.

Les conversions du toluène des deux séries de catalyseurs sont représentées dans la figure 60.

Il faut mentionner qu'en début de réaction et jusqu'à une conversion de 90 % de toluène, quelques ppm de sous-produits comme le benzène ont été détectés. Par contre, à 100 % de conversion et pour tous les catalyseurs, H₂O et CO₂ sont les seuls produits obtenus.

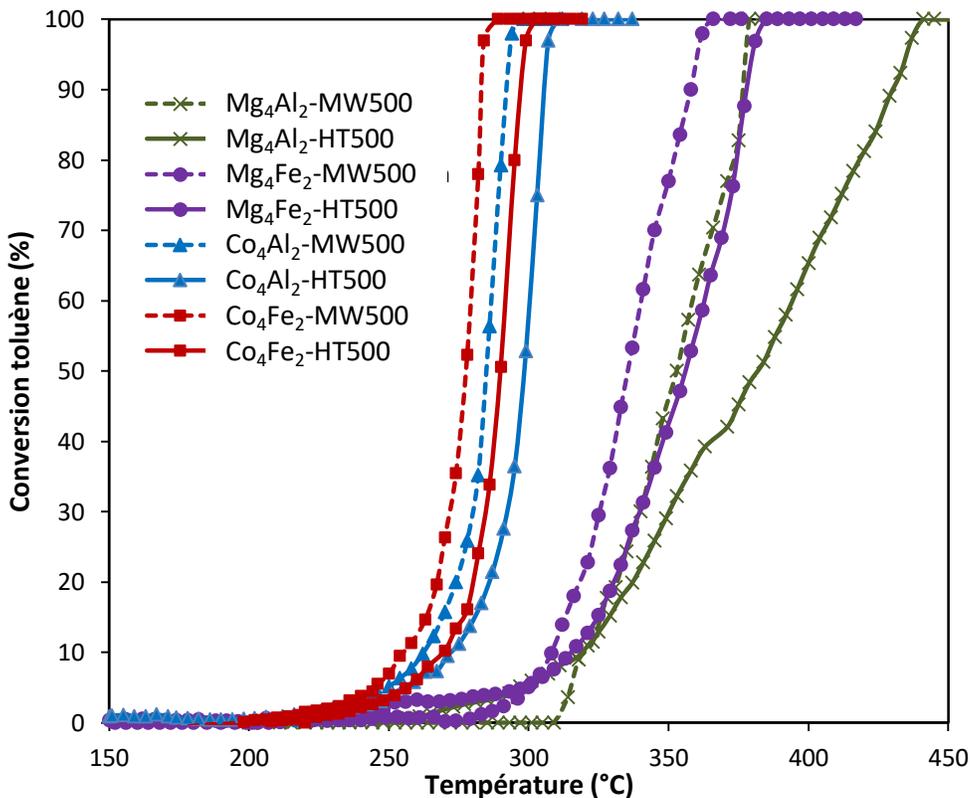


Figure 60 : Courbes de conversion du toluène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe soumis ou non aux irradiations micro-ondes

Les températures correspondant à 10, 50 et 90 % de conversion de toluène sont reportées dans le tableau 47. Un classement des différents catalyseurs a été établi en fonction du paramètre T₅₀ :

Co₄Fe₂-MW500 > Co₄Al₂-MW500 > Co₄Fe₂-HT500 > Co₄Al₂-HT500 > Mg₄Fe₂-MW500 > Mg₄Al₂-MW500 ~ Mg₄Fe₂-HT500 > Mg₄Al₂-HT500.

Tableau 47 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en toluène obtenues pour les catalyseurs Co-Mg/Al-Fe soumis ou non aux irradiations micro-ondes

Echantillon	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Mg₄Al₂-MW500	320	353	377
Mg₄Al₂-HT500	320	383	430
Mg₄Fe₂-MW500	308	337	358
Mg₄Fe₂-HT500	315	356	378
Co₄Al₂-MW500	263	285	292
Co₄Al₂-HT500	273	299	305
Co₄Fe₂-MW500	255	279	283
Co₄Fe₂-HT500	270	290	297

Ce classement permet d'observer que les catalyseurs M₄(II)M₂(III)-MW500 possèdent des performances catalytiques plus élevées que M₄(II)M₂(III)-HT500 vis-à-vis de l'oxydation totale du toluène. Ce résultat permet de montrer que l'activité catalytique en présence des catalyseurs synthétisés par la voie hydrotalcite sous irradiation micro-onde est meilleure par rapport à leurs homologues synthétisés sous chauffage conventionnel.

Le classement obtenu est similaire à celui obtenu en réaction d'oxydation du propène. La meilleure activité vis-à-vis de l'oxydation du toluène est obtenue pour le catalyseur Co₄Fe₂-MW500 avec une T₅₀ égale à 279 °C. Ousmane et al. [205] ont obtenu le même résultat (T₅₀ = 279 °C) vis-à-vis de l'oxydation du toluène en présence du catalyseur 1,1 % Au/7,5Ce/Al₂O₃ à base d'un métal noble plus cher.

En comparant les ΔT₅₀ (tableau 48), une différence de 11 °C est obtenue entre Co₄Fe₂-MW500 et Co₄Fe₂-HT500. Par contre, cette différence est plus large en oxydation du propène. Ceci est également constaté pour tous les catalyseurs, excepté pour Mg₄Fe₂. En général, l'effet bénéfique d'un traitement sous micro-onde est plus souligné en oxydation du propène qu'en oxydation du toluène.

En revanche, l'effet bénéfique des irradiations micro-ondes est surtout prononcé pour l'hydrotalcite naturelle Mg₄Al₂. En effet, le solide Mg₄Al₂-HT500 présente l'activité la plus faible parmi la série des catalyseurs. Par contre, l'activité du solide Mg₄Al₂-MW500 devient presque similaire à celle du solide Mg₄Fe₂-HT500.

Tableau 48 : Tableau comparatif des ΔT_{50} entre l'oxydation du propène et du toluène

Catalyseur	Oxydation du propène		Oxydation du toluène	
	T_{50} (°C)	ΔT_{50}	T_{50} (°C)	ΔT_{50}
Mg₄Al₂MW500	398	> 102	353	30
Mg₄Al₂-HT500	> 500		383	
Mg₄Fe₂MW500	356	14	337	19
Mg₄Fe₂-HT500	370		356	
Co₄Al₂-MW500	233	28	285	14
Co₄Al₂-HT500	261		299	
Co₄Fe₂-MW500	214	30	279	11
Co₄Fe₂-HT500	244		290	

III.C. Conclusion

Dans ce chapitre, l'utilisation des irradiations micro-ondes lors de la synthèse des matériaux hydrotalcites à base de cobalt et de fer a été étudiée. Dans cette optique, plusieurs paramètres ont été pris en considération : température, puissance et durée des irradiations micro-ondes afin de montrer l'influence de chaque paramètre sur les propriétés physico-chimiques des matériaux de type hydrotalcite. L'avantage de l'utilisation des irradiations micro-ondes a été également montré pour les trois solides Mg₄Al₂, Mg₄Fe₂ et Co₄Al₂. De ce fait, les paramètres optimaux pour cette synthèse : 40 °C, 40 W et 1 min, ont été appliqués pour la préparation de ces matériaux.

Les diffractogrammes de rayons X ont montré que tous les solides préparés par la voie hydrotalcite en présence des irradiations micro-ondes pendant la phase de maturation présentent la phase caractéristique des solides de type hydrotalcite. En revanche, pour le solide Mg₄Al₂-MW, un second composé cristallin est détecté, attribué à la phase gibbsite. La calcination des différents solides à 500 °C a abouti à la formation d'un mélange de phases de type spinelle correspondant aux cations bivalents et trivalents utilisés. Ces différents oxydes mixtes ont été testés dans les réactions d'oxydation totale du propène et du toluène. Ces différents tests catalytiques ont montré une augmentation de l'activité lorsque les catalyseurs sont soumis aux irradiations micro-ondes. Cette augmentation pourrait être principalement corrélée aux surfaces spécifiques plus élevées ainsi qu'à la meilleure réductibilité et la plus grande quantité d'espèces réductibles obtenues pour les solides traités par micro-onde. Cependant, l'amélioration significative de l'activité catalytique du solide Mg₄Al₂-MW500 peut être également liée à la valeur plus élevée du diamètre et du volume des pores.

Dans la prochaine partie, l'influence du rapport atomique M(II)/M(III) sera étudié en variant les proportions atomiques du cobalt. Une comparaison entre la synthèse conventionnelle et sous micro-ondes sera également effectuée pour les différents solides Co_xFe_2 synthétisés, avec $2 \leq x \leq 8$.

Chapitre IV : Etude du rapport molaire Co/Fe des solides

Dans ce chapitre, la synthèse du solide à base d'oxydes de cobalt et de fer avec différents rapports molaires Co/Fe est abordée. Le but est d'étudier l'influence des deux méthodes de préparation (conventionnelle et micro-ondes) sur les différents rapports molaires. Les performances catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du propène seront également étudiées.

IV.A. Synthèse et caractérisations physico-chimiques des solides Co_xFe_2 de type hydrotalcite

IV.A.1. Synthèse des solides Co_xFe_2 par la voie hydrotalcite

Dans cette partie du travail, des oxydes mixtes à base de cobalt et de fer ont été préparés à partir de précurseurs de type hydrotalcite, avec différents rapports molaires $\frac{M(\text{II})}{M(\text{III})} = 1 ; 2 ; 3$ et 4. Les échantillons ont été préparés en mélangeant une solution aqueuse contenant des quantités appropriées de nitrate de cobalt (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB pureté 97 %) et de fer (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB, pureté 98 %) en fonction du rapport molaire désiré.

Après précipitation complète de tous les échantillons, la moitié de la solution est laissée sous agitation pendant 24 h à 60 °C, alors que l'autre moitié est soumise à des irradiations micro-ondes pendant 1 min à 40 W (38 °C). La nomenclature des solides synthétisés sera $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$ pour les échantillons séchés préparés par la voie conventionnelle et sous micro-ondes respectivement (tableau 49).

Tableau 49 : Nomenclature des solides Co_xFe_2 préparés par la voie conventionnelle et micro-ondes séchés et calcinés à 500 °C

Rapport molaire $\frac{\text{Co}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$	Nomenclature	
	Avant calcination	Après calcination
1	$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT}$	$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$
	$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW}$	$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$
2	$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$	$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$
	$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW}$	$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$
3	$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT}$	$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$
	$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW}$	$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$
4	$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT}$	$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$
	$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW}$	$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$

Les échantillons calcinés seront nommés selon $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ (tableau 49) avec x compris entre 2 et 8. Après ces synthèses, les matériaux sont caractérisés par

différentes techniques physico-chimiques afin de comprendre l'effet du rapport molaire sur la structure hydrotalcite et sur les performances catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du propène.

IV.A.2. Caractérisations physico-chimiques des solides Co_xFe_2

IV.A.2.a. Etude des solides avant traitement thermique : Co_xFe_2 -HT et Co_xFe_2 -MW

IV.A.2.a.i. Etude de la structure par diffraction des rayons X

Les différents échantillons Co_xFe_2 synthétisés ont été étudiés par diffraction des rayons X. La figure 61 (a) regroupe les diffractogrammes des solides Co_xFe_2 -HT séchés préparés par la voie hydrotalcite conventionnelle. La structure hydrotalcite est obtenue pour tous les solides synthétisés. Cette phase est indexée par son numéro de fiche JCPDS-ICDD n° 50-0235 correspondant à la structure hydrotalcite ayant comme cation bivalent le cobalt et comme cation trivalent le fer [206]. Quant aux intensités des raies de la phase hydrotalcite (H), elles diffèrent en modifiant le rapport entre le cation bivalent Co^{2+} et le cation trivalent Fe^{3+} . En outre, le solide Co_6Fe_2 -HT ayant un rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 3 présente les intensités de raies les plus élevées parmi les solides conventionnels.

Les diffractogrammes des solides Co_xFe_2 -MW séchés préparés par la voie hydrotalcite en présence d'irradiations micro-ondes sont regroupés dans la figure 61 (b). Suite au traitement sous irradiations micro-ondes, une augmentation de l'intensité des raies de diffraction est observée pour tous les solides. Notamment, cette augmentation est observée pour les solides ayant des rapports $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 2 et 3. Ces résultats confirment donc l'obtention de la phase hydrotalcite quel que soit le rapport utilisé et quelle que soit la méthode de préparation.

De plus, pour les deux séries d'échantillons, la phase minoritaire d'hydroxyde de cobalt $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ notée par le symbole (h) (JCPDS-ICDD n° 46-0605) est toujours observée. Malgré la diminution de la teneur en cobalt en diminuant le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, cette phase est toujours détectée.

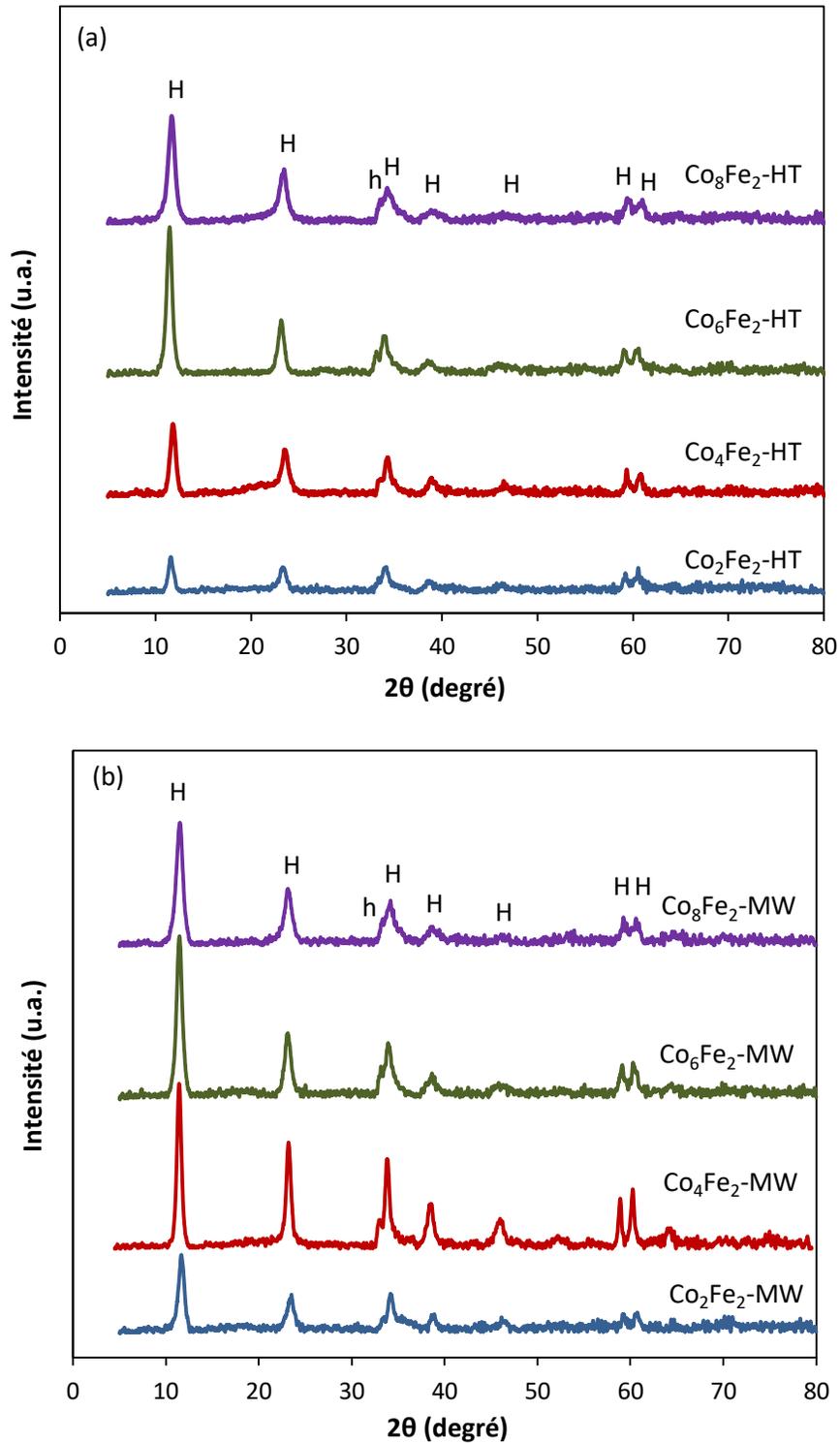


Figure 61 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons séchés (a) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ et (b) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$ avec $2 \leq x \leq 8$. H : phase hydrotalcite et h : phase hydroxyde de cobalt

Le paramètre cristallographique « a » qui correspond à la moitié de la distance cation-cation dans un feuillet hydroxyde, est déterminé par le plan réticulaire d(110) à $2\theta = 59^\circ$. Le plan (003) qui correspond à la raie située à environ $2\theta = 11,5^\circ - 11,95^\circ$, a été utilisé pour le calcul du paramètre « c » qui donne des informations sur l'épaisseur des feuillets de type brucite et de l'espace en interfeuillet (tableau 50). L'augmentation du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ne provoque aucune différence remarquable pour le paramètre « a » pour les deux séries d'échantillons.

En ce qui concerne le paramètre « c », une augmentation de ce paramètre est remarquée lorsque le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente jusqu'à 3, pour la série des échantillons conventionnelle. Par ailleurs, cette valeur diminue pour l'échantillon $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT}$ pour devenir presque similaire à l'échantillon $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$. En ce qui concerne la série des échantillons micro-onde, une augmentation du paramètre « c » est observée également lorsque le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente. De ce fait, les deux échantillons $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW}$ et $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW}$ possèdent les valeurs « c » les plus élevées. De même, Pérez Bernal et al. [207] ont signalé également une légère augmentation du paramètre « c » avec l'augmentation du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ préparé par la méthode hydrotalcite conventionnelle, et donc lorsque la teneur en Fe^{3+} diminue.

Par ailleurs, l'augmentation du paramètre « c » avec l'augmentation du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ peut être attribuée d'une part à la substitution de Fe^{3+} par des ions Co^{2+} conduisant à une diminution de la densité de charge positive de la couche de type brucite, diminuant ainsi l'interaction électrostatique entre la couche brucite et l'intercouche [208]. D'autre part, la teneur élevée en cobalt pourrait provoquer une oxydation partielle des ions Co^{2+} en Co^{3+} durant la synthèse. L'état d'oxydation le plus élevé de Co^{3+} nécessite plus d'anions carbonates pour la compensation de charge dans l'espace interlamellaire, d'où la valeur la plus élevée du paramètre « c ». L'oxydation partielle des ions Co^{2+} à Co^{3+} pendant la synthèse a été également observée et signalée par d'autres auteurs [197][209][210].

Par ailleurs, une diminution du paramètre « c » pour les deux échantillons $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW}$ par rapport à leurs homologues de la série conventionnelle (-HT) est observée. Cette diminution peut être expliquée par une augmentation des attractions électrostatiques entre les charges positives des feuillets de type brucite et les charges négatives de l'interfeuillet.

Tableau 50 : Paramètres cristallographiques des échantillons séchés $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$ avec $2 \leq x \leq 8$

Paramètre cristallographique	Echantillon	-HT	-MW
c (Å)	Co_2Fe_2	22,57	22,08
	Co_4Fe_2	22,65	22,19
	Co_6Fe_2	23,13	23,16
	Co_8Fe_2	22,68	23,07
a (Å)	Co_2Fe_2	3,12	3,12
	Co_4Fe_2	3,11	3,11
	Co_6Fe_2	3,13	3,12
	Co_8Fe_2	3,11	3,10

IV.A.2.a.ii. Etude par spectroscopie Infrarouge

La figure 62 présente les spectres infrarouges obtenus pour les solides Co_xFe_2 séchés. Les spectres des deux séries $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ (figure 62 (a)) et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$ (figure 62 (b)) sont tous divisés en trois régions caractéristiques de la structure hydrotalcite.

La première région située à des longueurs d'ondes élevées ($3500 - 1650 \text{ cm}^{-1}$) concerne les bandes d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet et des molécules d'eau. Toutes les bandes sont identiques pour tous les solides. Cependant, nous pouvons remarquer que les bandes situées à environ 3500 cm^{-1} se déplacent vers des nombres d'ondes plus élevés avec l'augmentation du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et par conséquent avec la diminution des carbonates [211]. Rives et al. [195] ont attribué ce déplacement à la diminution des interactions des liaisons hydrogène entre les feuillets et les molécules d'eau dans l'interfeuillet avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Ce résultat est également observé pour la série $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$. Une bande de déformation de l'eau vers 1640 cm^{-1} est également observée pour les deux séries.

La seconde partie est comprise entre 1550 et 790 cm^{-1} . Le carbonate est identifié par sa bande d'élongation antisymétrique vers 1350 cm^{-1} [206]. Cette bande est doublée pour quelques solides à environ 1380 cm^{-1} correspondant aux nitrates provenant des précurseurs durant la synthèse [211]. En outre, les bandes situées entre 850 cm^{-1} et 750 cm^{-1} correspondent aux déformations de l'angle O-C-O des carbonates.

En-dessous de 700 cm^{-1} , les bandes de vibrations du feuillet sont observées correspondant aux liaisons M-O (M = Co, Fe). La résolution des bandes liées aux groupements hydroxyles du feuillet est attribuée à la force des interactions des molécules d'eau avec le feuillet et avec l'anion en interfeuillet [164].

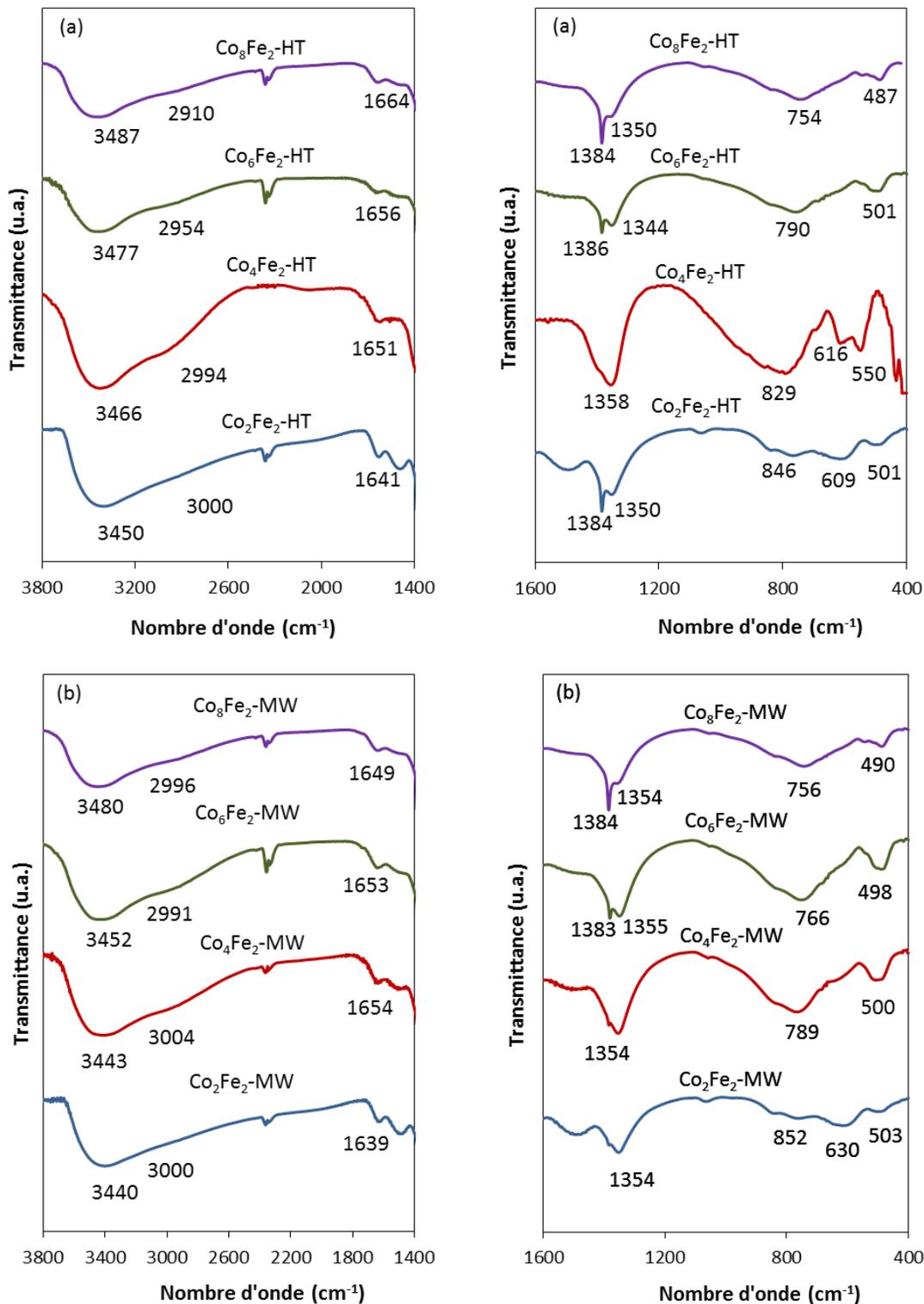


Figure 62 : Spectres infrarouges des solides séchés (a) Co_xFe₂-HT et (b) Co_xFe₂-MW

Lorsque le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente, ceci induit une diminution de la quantité d'anions dans l'espace interlamellaire d'une part, et une augmentation de la quantité d'eau d'autre part (tableau 51).

En effet, le degré d'hydratation dépend des anions localisés en interfeuillelet. Les molécules d'eau sont localisées dans les sites non occupés par des anions. Une estimation de la quantité maximale de molécules d'eau peut être calculée par la formule suivante [187] :

$$m = 1 - \frac{Nx}{n}$$

Avec,

m : quantité maximale de molécules d'eau

N : nombre de sites occupés par l'anion de compensation

x : composition stœchiométrique des cations en feuillelet

n : charge de l'anion

Dans notre cas, les carbonates CO_3^{2-} sont utilisés comme anions de compensation d'où :

$$m = 1 - \frac{3x}{2}$$

En effet, lorsque la composition stœchiométrique x diminue, en d'autres termes, lorsque le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente, la quantité de carbonates dans l'espace interlamellaire diminue et par conséquent, la quantité d'eau augmente.

Tableau 51 : Composition stœchiométrique et quantité maximale de molécule d'eau pour différents rapports molaires

Rapport	Echantillon	$x = \frac{\text{M}^{3+}}{\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}}$	m
1	Co_2Fe_2	0,5	0,25
2	Co_4Fe_2	0,33	0,5
3	Co_6Fe_2	0,25	0,62
4	Co_8Fe_2	0,2	0,7

Gregoire et al. [211] ont montré que la baisse de la quantité de cations trivalents dans le feuillelet induit des changements sur la force et la densité du réseau de liaisons hydrogène. En effet, une diminution du nombre d'onde a été notée lorsque le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente de 2 à 4, impliquant une force moindre des liaisons hydrogène. Une diminution de l'intensité de ces bandes a été corrélée à la diminution de la quantité d'anions, induite par la diminution de la charge du feuillelet, lorsque le rapport molaire augmente.

IV.A.2.a.iii. Etude de la décomposition par analyse thermique

L'application des méthodes thermiques peut fournir non seulement des informations sur les propriétés thermiques des matériaux hydrotalcites mais également des informations sur des grandeurs quantitatives du nombre des molécules d'eau présentes dans l'espace interlamellaire qui dépend du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et de la méthode de préparation utilisés. Les figures 63 et 64 regroupent les signaux ATD et ATG lors de la calcination sous flux d'air des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$ respectivement.

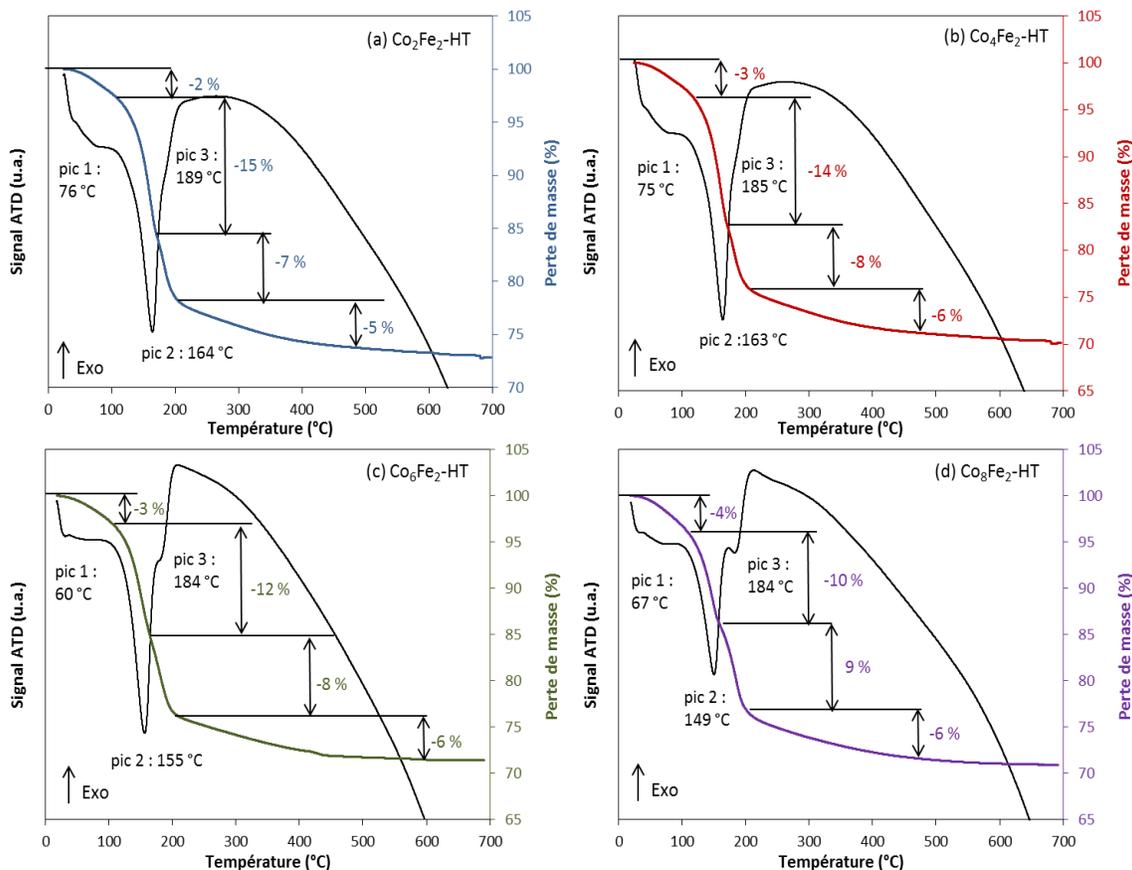


Figure 63 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ séchés (a) $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT}$, (b) $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT}$, (c) $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT}$ et (d) $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT}$

Pour l'ensemble des deux séries $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$, les trois pics endothermiques accompagnés de pertes de masse sont observés. Le pic 1 est attribué à l'élimination des molécules d'eau physisorbées alors que celles localisées dans l'espace interlamellaire sont éliminées à des températures plus élevées (pic 2). Il est à noter que ce deuxième pic est décalé à des températures plus faibles avec l'augmentation du rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Ceci révèle que l'élimination de l'eau est plus facile lorsque le rapport

augmente, puisque la proportion du métal trivalent Fe^{3+} diminue par rapport au cation divalent Co^{2+} . Par conséquent, l'interaction diminue entre le feuillet et l'interfeuillet [211]. Le pic 3 correspond à l'élimination des hydroxydes en feuillets et la perte des carbonates qui jouent le rôle des anions de compensation en interfeuillets. Il est à noter que pour ce pic, le passage du rapport Co^{2+}/Fe^{3+} de 1 à 4 provoque une transition vers des températures plus faibles et une modification dans l'intensité. Ce décalage de tous les pics, indique que la modification du rapport Co^{2+}/Fe^{3+} influe sur la stabilité thermique des solides. L'augmentation du rapport Co^{2+}/Fe^{3+} s'accompagne d'une diminution des températures de décomposition (pics 2 et 3), indiquant une plus faible stabilité thermique de la structure hydrotalcite. Nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de Parida et al. [194], où une augmentation du rapport Co^{2+}/Fe^{3+} a entraîné une augmentation de la température de décomposition de l'hydrotalcite.

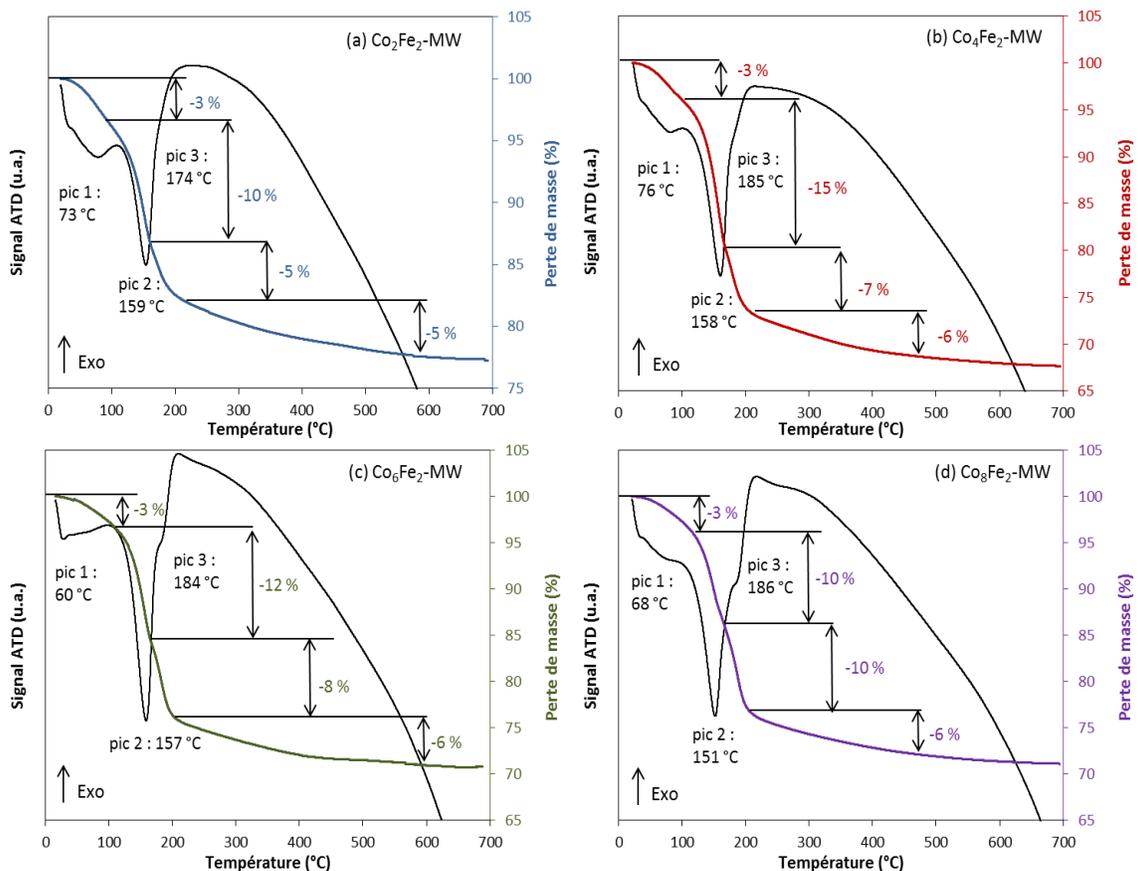
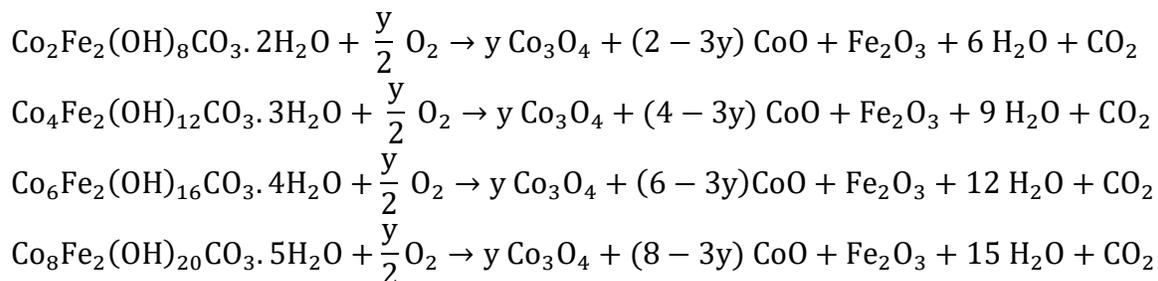


Figure 64 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) des solides Co_xFe_2-MW séchés (a) Co_2Fe_2-MW , (b) Co_4Fe_2-MW , (c) Co_6Fe_2-MW et (d) Co_8Fe_2-MW

En effet, pour un rapport 1, la quantité des cations trivalents constitue la moitié des cations. Alors qu'en augmentant le rapport Co^{2+}/Fe^{3+} , la proportion des cations trivalents

Fe³⁺ diminue. Ainsi, pour un rapport égal à 4, la quantité des cations Fe³⁺ constitue le cinquième des cations. L'effondrement de la structure hydrotalcite liée au départ d'une molécule de dioxyde de carbone et des molécules d'eau, dépend du rapport Co²⁺/Fe³⁺ utilisé.

L'effondrement de la structure hydrotalcite avec les différents rapports, conduisant à la formation des oxydes métalliques, peut être calculé selon les équations suivantes :



Les valeurs des pertes de masse expérimentales dues aux dégagements d'eau et de dioxyde de carbone, sans prendre en considération l'élimination des molécules d'eau physisorbées (pic 1), sont en assez bon accord avec celles prévues théoriquement (tableau 52). Seule la perte de masse de Co₂Fe₂-MW n'est pas en accord avec la valeur théorique.

Tableau 52 : Valeurs comparatives entre les pertes de masse théoriques et expérimentales (%) des échantillons Co_xFe₂ avec 2 ≤ x ≤ 8

Rapport molaire	Valeur de y	Perte de masse théorique (%)	Echantillon	Perte de masse expérimentale (%)
1	0	32,9	Co ₂ Fe ₂ -HT	27
	$\frac{2}{3}$	30,6	Co ₂ Fe ₂ -MW	20
2	0	30,93	Co ₄ Fe ₂ -HT	29
	$\frac{4}{3}$	27,73	Co ₄ Fe ₂ -MW	28
3	0	29,89	Co ₆ Fe ₂ -HT	26
	2	26,21	Co ₆ Fe ₂ -MW	26
4	0	29,24	Co ₈ Fe ₂ -HT	25
	$\frac{8}{3}$	25,26	Co ₈ Fe ₂ -MW	26

IV.A.2.b. Etude des solides après traitement thermique : $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$

IV.A.2.b.i. Composition élémentaire

Afin de déterminer la composition élémentaire des échantillons préparés avec différents rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, des analyses élémentaires ont été effectuées et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 53. Les résultats montrent que les pourcentages massiques expérimentaux sont très proches de ceux souhaités en utilisant les deux méthodes de préparation, validant ainsi les synthèses effectuées avec les différents rapports molaires.

Tableau 53 : Pourcentages massiques et rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ théoriques et expérimentaux des échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$

Echantillon	% massique théorique		% massique expérimental		Rapport molaire $\frac{\text{Co}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$	
	Co	Fe	Co	Fe	Théorique	Expérimental
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$	38,1	36,1	38,3	35,8	1	1,01
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$	38,1	36,1	38,8	35,7	1	1,03
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	51,4	24,3	50,9	23,5	2	2,05
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$	51,4	24,3	50,8	23,7	2	2,04
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$	58	18,3	57,8	18,1	3	3,03
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$	58	18,3	57,2	17,9	3	3,02
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$	62,1	14,7	63,2	14,7	4	4,08
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$	62,1	14,7	63,1	14,7	4	4,07

IV.A.2.b.ii. Analyse structurale des solides calcinés

La figure 65 présente les diffractogrammes de rayons X des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ après calcination à 500 °C. Il est évident que la structure hydroxalcite est détruite après le traitement thermique. Les nouvelles raies sont attribuées aux oxydes mixtes de cobalt et de fer. Pour les deux séries d'échantillons, la présence des phases Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) et CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) est notée.

Les diffractogrammes de rayons X pour les échantillons $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW}$ montrent la présence d'une nouvelle phase correspondant à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 04-0755) à $2\theta^\circ = 62^\circ$ et 64° [212]. En effet, cet échantillon ayant le rapport le plus faible, $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1$, possède donc la teneur en fer la plus élevée. De ce fait, la formation de l'oxyde de fer peut être due à la plus grande teneur en fer présent dans ce solide [213].

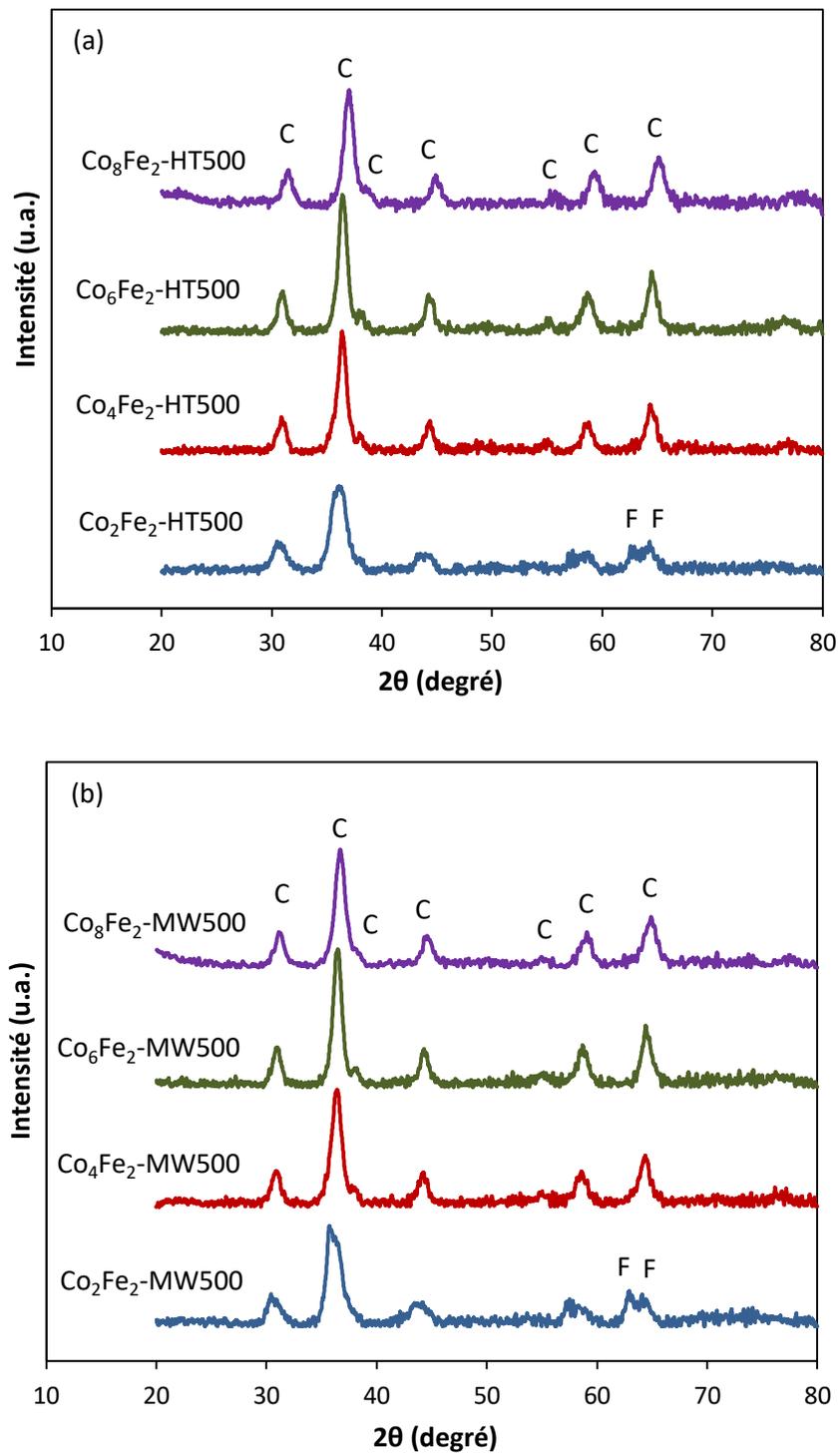


Figure 65 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons (a) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et (b) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ calcinés à 500 °C. C : CoFe_2O_4 (JCPDS N° 22-1086) / Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467) ; F : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 04-0755)

IV.A.2.b.iii. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET

Le tableau 54 regroupe les aires spécifiques des deux séries d'échantillons avant et après traitement thermique à 500 °C, mesurées par la méthode BET. En effet, les surfaces spécifiques varient non seulement selon la nature des cations présents dans la structure hydrotalcite mais dépendent également du rapport des cations et de la méthode de synthèse.

Tout d'abord, les solides séchés ont montré qu'avec l'augmentation du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 1 à 3, les surfaces spécifiques augmentent. La surface spécifique la plus élevée a été observée pour l'échantillon avec un rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ intermédiaire de 3, notamment pour le solide Co_6Fe_2 -MW traité sous micro-ondes, avec une aire spécifique égale à $111 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec ceux de Rives et al. [195] pour des solides de type hydrotalcite (Cu+Co)/Al. En effet, une augmentation de la surface spécifique est obtenue avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Des modifications de morphologie sont à l'origine de ces changements. Par contre, une diminution de l'aire spécifique est observée lorsque le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ passe de 3 à 4.

A noter que toutes les surfaces spécifiques des échantillons séchés Co_xFe_2 -MW sont plus élevées que leurs homologues Co_xFe_2 -HT. Cependant, pour un rapport molaire de 4, une surface spécifique plus faible est obtenue pour l'échantillon Co_8Fe_2 -MW ($45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) que pour son homologue Co_8Fe_2 -HT ($60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Après calcination à 500 °C, les oxydes formés présentent des aires spécifiques moins élevées que leurs homologues séchés, exception faite pour Co_6Fe_2 -HT500 qui possède une surface spécifique légèrement plus élevée après calcination. Tous les échantillons Co_xFe_2 -MW500 présentent des surfaces spécifiques plus élevées que les échantillons Co_xFe_2 -HT500, notamment pour les solides ayant un rapport de 2 ou 3. Le solide de rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 4$ montre une exception, puisque Co_8Fe_2 -MW500 ($28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) montre une aire spécifique plus faible que Co_8Fe_2 -HT500 ($56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Tableau 54 : Valeurs comparatives des surfaces spécifiques avant et après traitement thermique des solides Co_xFe_2 -HT et Co_xFe_2 -MW avec $2 \leq x \leq 8$

Echantillon		Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	
		-HT	-MW
Solide séché	Co_2Fe_2	63	70
	Co_4Fe_2	68	91
	Co_6Fe_2	76	111
	Co_8Fe_2	60	45
Solide calciné	Co_2Fe_2	58	60
	Co_4Fe_2	60	80
	Co_6Fe_2	79	95
	Co_8Fe_2	56	28

IV.A.2.b.iv. Etude par porosimétrie

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour les catalyseurs Co_xFe_2 sont groupées dans la figure 66.

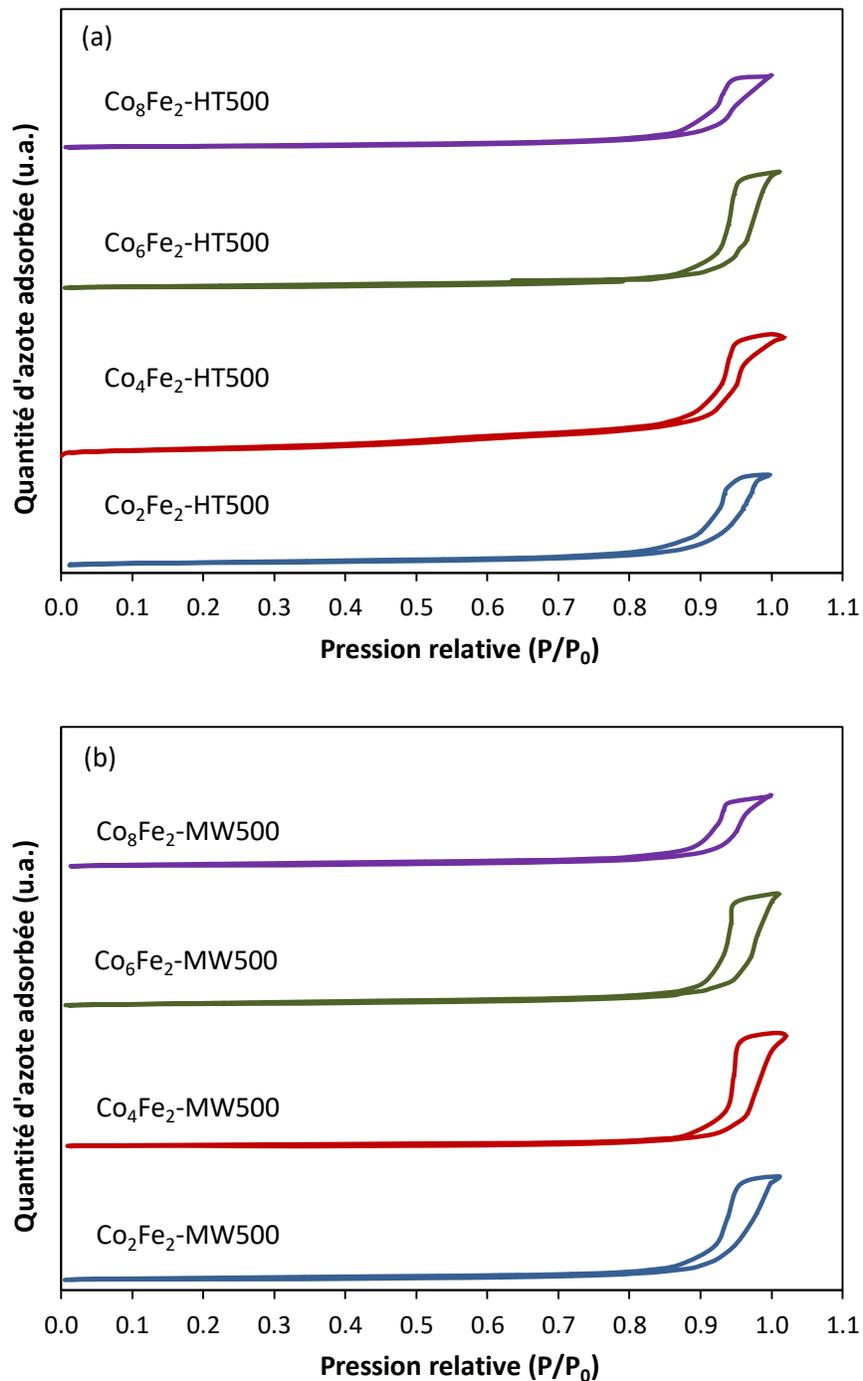


Figure 66 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des solides (a) Co_xFe_2 -HT500 et (b) Co_xFe_2 -MW500 calcinés

Les isothermes observées pour tous les solides sont de type IV (a), selon la classification IUPAC, présentant un plateau à des hautes valeurs de P/P_0 [174]. Ce type correspond à des matériaux mésoporeux. Les boucles d’hystérésis des pores des différents solides sont de type H1, caractéristiques d’une taille de pores uniforme [214].

Les diamètres ainsi que les volumes des pores, calculés par la méthode BJH, des différents solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ calcinés sont regroupés dans le tableau 55. En comparant les solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$, une augmentation des diamètres des pores de 15 à 26 nm est obtenue en passant d’un rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1 à 3. Cette valeur diminue légèrement à 17 nm pour le rapport 4. De même, cette même tendance est obtenue pour les solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$. En effet, une augmentation des diamètres des pores de 18 à 33 nm est obtenue en passant d’un rapport 1 à 3. Cette valeur diminue à 19 nm pour le rapport 4. Il faut noter que les diamètres des pores des solides issus de la méthode micro-onde sont plus élevés que leurs homologues issus de la méthode conventionnelle.

Pour la série $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$, lorsque le rapport molaire augmente de 1 à 4, une diminution des volumes de pores de 0,5 à 0,25 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ est obtenue. Ce constat est également observé dans les travaux de Carvalho et al. [213]. Ceci n’est pas observé pour les solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$. En effet, le volume des pores est presque similaire pour $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ avec une valeur de 0,2 et 0,19 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ respectivement. Cependant, une augmentation de volume des pores est observée lorsque le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente à 3 et 4.

Tableau 55 : Diamètres et volumes des pores des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ calcinés avec $2 \leq x \leq 8$

Echantillon	Diamètre des pores (nm)	Volume des pores ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$	15	0,50
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$	18	0,20
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	19	0,30
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$	26	0,19
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$	26	0,30
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$	33	0,28
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$	17	0,25
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$	19	0,29

IV.A.2.b.v. Etude par spectroscopie Infrarouge des solides calcinés

Les spectres infrarouges des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ calcinés sont présentés dans la figure 67. Une disparition des principales bandes caractéristiques correspondant à la phase hydrotalcite est observée. Il est également noté l'apparition de bandes correspondant aux modes de vibration des liaisons métal-O des oxydes de cobalt et de fer, situées entre 700 et 450 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges sont presque similaires pour les deux séries d'échantillons préparés par les deux méthodes. Les bandes situées à 3450 et 1640 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements hydroxyles dues aux liaisons OH des molécules d'eau. Ces bandes sont présentes avec de faibles intensités par rapport à leurs homologues séchés. Les molécules d'eau peuvent s'adsorber physiquement sur les oxydes métalliques ce qui explique la présence de ces bandes [215].

Il est important de noter que la bande située à 1380 cm^{-1} est liée aux vibrations des carbonates. Cette bande est toujours observée surtout pour la série d'échantillons $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$, à l'exception du solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, indiquant ainsi qu'il existe encore des carbonates dans la structure. Ceci peut être expliqué par l'adsorption du CO_2 gazeux provenant de l'air sur les sites basiques des oxydes métalliques [216] ou le fait que les carbonates ne sont pas décomposés en totalité à la température de calcination de 500 °C. Cette bande est surtout observée pour le solide $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$.

Pour la série $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, le pic à 1380 cm^{-1} attribué aux carbonates est quasiment absent. Cependant, ce pic est présent pour le solide $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$, indiquant donc qu'il existe encore des carbonates dans ce solide.

Pour la région située entre 800 et 400 cm^{-1} , les bandes correspondant aux liaisons métal-O des phases oxydes et des spinelles sont présentes. Les deux bandes distinctes à environ 650 cm^{-1} et 550 cm^{-1} sont liées aux vibrations d'élongation des bandes métal-oxygène (Co-O). Par contre, pour le solide Co_2Fe_2 issu des deux méthodes, les deux bandes à 655 cm^{-1} et 530 cm^{-1} ne sont pas bien résolues en comparaison avec les mêmes bandes des autres solides. Ceci peut être expliqué par le fait que le rapport 1 possède la plus faible teneur en cobalt. En revanche, le pic situé à environ 490 cm^{-1} pourrait être attribué à la liaison Fe-O [171].

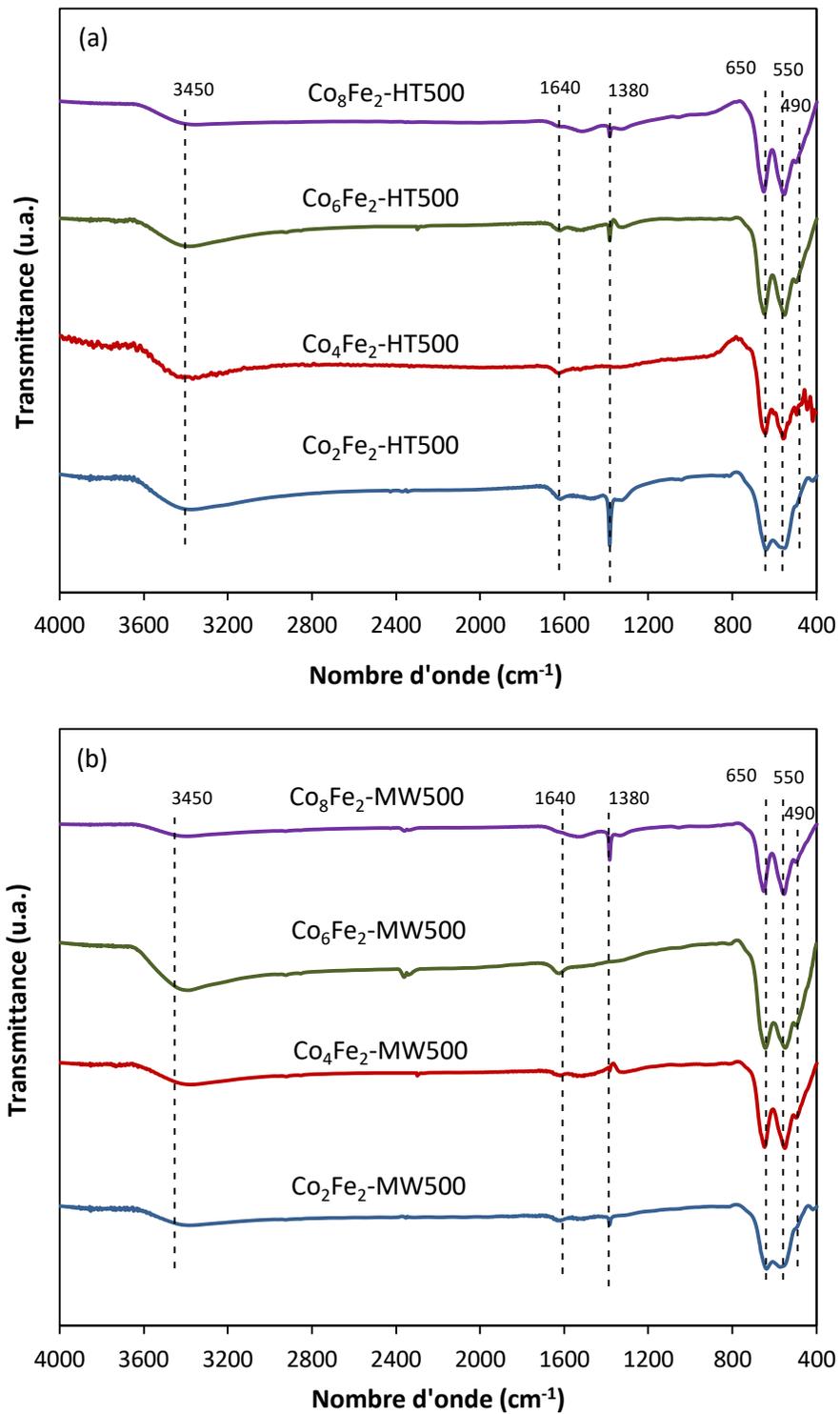


Figure 67 : Spectres infrarouges des solides (a) Co_xFe₂-HT500 et (b) Co_xFe₂-MW500 calcinés avec $2 \leq x \leq 8$

IV.A.2.b.vi. Etude de la composition de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface dont la profondeur d'analyse est de 1 à 10 nm. C'est une technique non destructive qui fournit des données qualitatives sur l'environnement chimique des éléments ainsi que leur degré d'oxydation. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène qui possèdent uniquement des électrons de valence.

La spectrométrie de photoélectrons de rayons X a la particularité d'émettre les électrons de cœur des atomes à la surface de l'échantillon. De ce fait, le principe consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique incident avec une énergie $h\nu$ (figure 68), ce qui provoque l'ionisation de l'atome. Cet apport d'énergie, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique E_c . Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. L'énergie de liaison E_l des électrons est déterminée par la relation ci-dessous :

$$E_l = h\nu - E_c - W_{\text{travail de sortie}}$$

Avec,

E_l : Energie de liaison (J)

h : Constante de Planck (J.s)

ν : Fréquence de radiation (Hz ou s^{-1})

E_c : Energie cinétique (J)

$W_{\text{travail de sortie}}$: Travail de sortie (J)

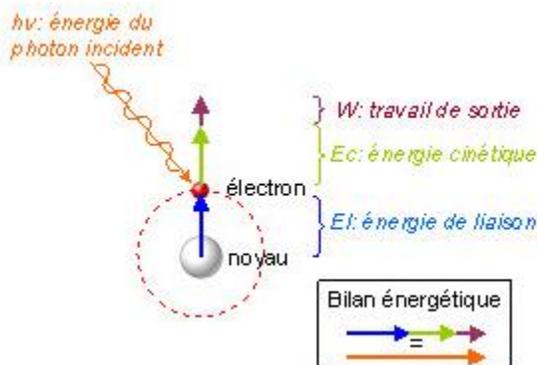


Figure 68 : Bilan énergétique pour l'SPX [217]

Les mesures SPX ont été réalisées au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à l'Université de Lille. Les analyses des échantillons ont été effectuées sur un appareil de marque KRATOS, AXIS Ultra. L'irradiation X de l'échantillon est effectuée dans des conditions d'ultra vide (10^{-9} mbar) à température ambiante avec une source de type Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Le vide limite la contamination de la surface et permet d'effectuer l'analyse des photoélectrons émis. Le mode de fonctionnement de l'analyseur hémisphérique est tel que $\Delta E/E$ constante. La puissance de la source est maintenue à 150 W. Toutes les énergies de liaisons sont référencées vis-à-vis du carbone de contamination à 285 eV. Les simulations et la quantification des données sont réalisées sur le logiciel CasaXPS.

Afin de comprendre la nature des espèces actives présentes à la surface, des analyses SPX ont été réalisées sur les catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$.

L'espèce oxygène a été étudiée avec le photopic O 1s. Les énergies de liaison des différentes espèces d'oxygène présentes dans les deux séries de catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, ainsi que leur pourcentage relatif et le rapport entre O_{II} et O_{I} sont reportés dans le tableau 56.

Tableau 56 : Energie de liaison, pourcentage des aires des pics du photopic O 1s des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$

Echantillon	Energie de liaison (eV)			Pourcentage (%)			Rapport $\text{O}_{\text{II}}/\text{O}_{\text{I}}$
	O_{I}	O_{II}	O_{III}	O_{I}	O_{II}	O_{III}	
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$	529,8	531,7	533,4	56,23	30,29	13,48	0,54
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$	529,8	531,5	533	55,23	25,79	18,98	0,47
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	530	531,5	533	67,17	21,46	11,38	0,32
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$	529,8	531,7	533	49,03	30,79	10,63	0,63
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$	530,1	531,72	533,31	61,72	22,04	10,73	0,36
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$	529,8	530,8	532,8	52,21	42,41	5,38	0,81
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$	529,5	530,9	533,2	44,07	49,25	6,69	1,12
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$	529,8	530,8	532,6	38,82	37,06	24,11	0,95

Le photopic O 1s présente trois composantes de différentes espèces d'oxygène (figure 69). Premièrement, la composante O_{I} correspond aux oxygènes (O^{2-}) du réseau [55]. Cette composante est située à la plus basse énergie de liaison à 529-530 eV [218].

En ce qui concerne la deuxième composante O_{II} , elle se situe à une énergie de liaison de 530-531 eV. Cette composante correspond aux oxygènes situés en surface ($\text{O}^{2-} / \text{O}^-$) et aux groupements hydroxyles [193]. Les oxygènes en surface du catalyseur jouent un rôle primordial dans la performance catalytique d'un solide.

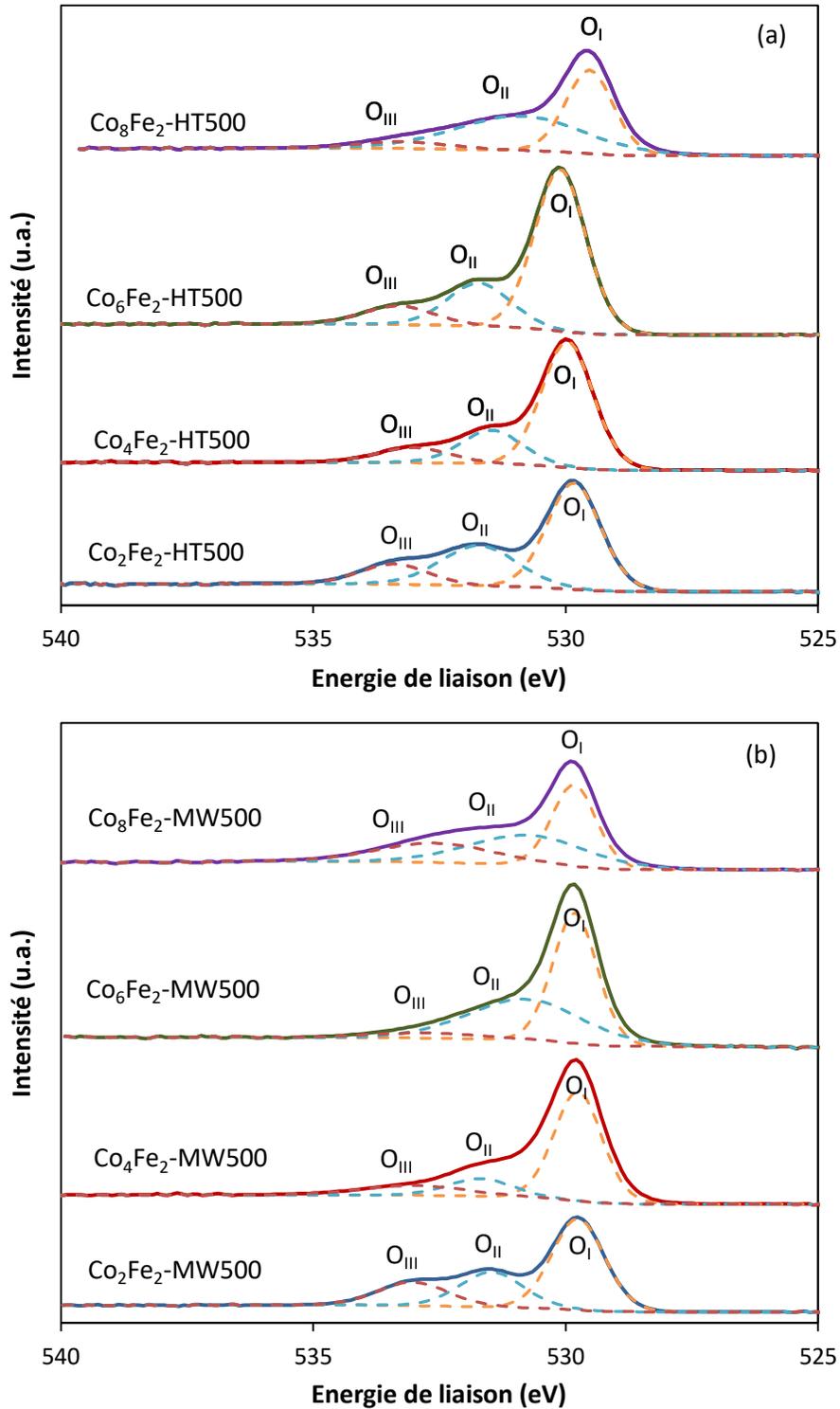


Figure 69 : Photoc O 1s des solides (a) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et (b) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$

En effet, ce sont eux qui rentreront en jeu avec les réactifs. Souvent la bonne activité d'une oxydation catalytique est corrélée à une mobilité élevée des oxygènes en surface. Nous pouvons remarquer que le pourcentage relatif des espèces O_{II} est supérieur pour les deux solides Co_4Fe_2 -MW500 et Co_6Fe_2 -MW500 par rapport à leurs homologues Co_4Fe_2 -HT500 et Co_6Fe_2 -HT500 respectivement. Donc en ce qui concerne les solides ayant un rapport 2 et 3, le rapport O_{II}/O_I est supérieur pour les solides issus de la méthode micro-onde. Une meilleure mobilité des oxygènes situés en surface est obtenue. Ces résultats peuvent être à l'origine d'une meilleure activité catalytique.

En revanche, pour le rapport Co^{2+}/Fe^{3+} égal à 4, le solide Co_8Fe_2 -HT500 présente un rapport O_{II}/O_I supérieur à Co_8Fe_2 -MW500. Ce qui fait que pour un rapport molaire Co^{2+}/Fe^{3+} égal à 4, le pourcentage relatif des espèces O_{II} devient supérieur pour le solide issu de la méthode conventionnelle que la méthode micro-onde. D'après ces résultats, une meilleure mobilité des oxygènes situés en surface est obtenue pour Co_8Fe_2 -HT500.

Enfin, le pic O_{III} correspond aux espèces oxygène présentes dans les molécules de carbonates et les molécules d'eau. Ce pic se situe à une plus haute valeur d'énergie de liaison, 532-533 eV. D'après les pourcentages relatifs reportés dans le tableau 56, nous pouvons remarquer que les valeurs d' O_{III} diffèrent. En effet, en passant d'un rapport molaire 1 à 4, une diminution du pourcentage est remarquée.

L'espèce cobalt a été étudiée avec le photopic Co 2p. Les spectres de tous les échantillons présentés dans la figure 70, ont montré la présence de deux composantes Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ [219] avec des pics satellites indiquant que le cobalt est présent en surface sous différents états d'oxydation [219][220]. Le signal Co $2p_{3/2}$ consiste en un pic de photoémission principal situé à une énergie de liaison comprise entre 780 eV pour Co^{2+} et 779 eV pour Co^{3+} et deux pics satellites apparaissant à environ 784,9 et 789,4 eV et correspondant aux ions Co^{3+} [221][222]. Le signal Co $2p_{1/2}$ possède trois composantes situées à 796 eV pour Co^{2+} et 794 eV pour Co^{3+} et un pic satellite correspondant aux ions Co^{2+} situé à environ 803 eV.

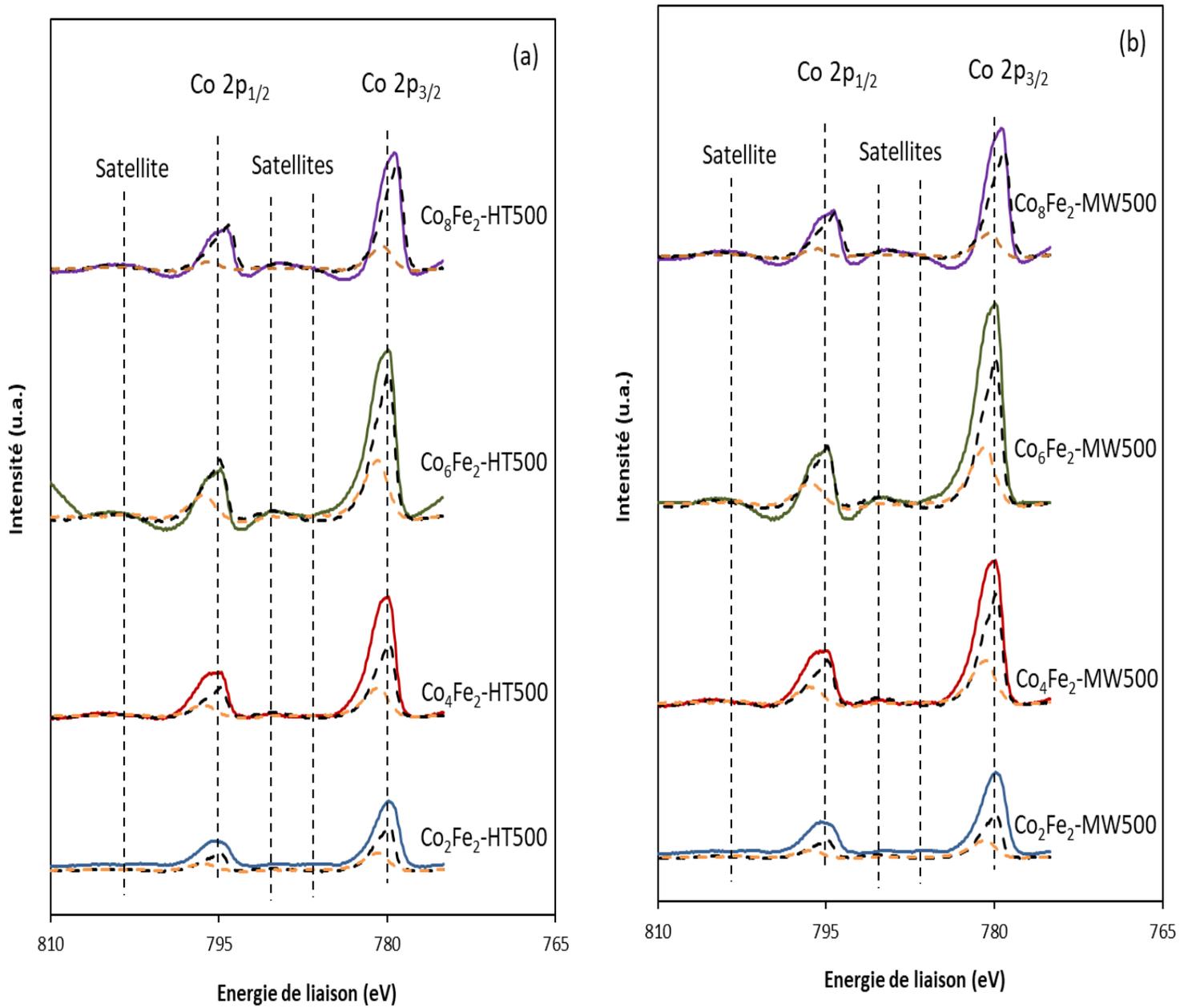


Figure 70 : Photoc Co 2p des solides (a) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et (b) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$

Les profils obtenus pour tous les solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ sont similaires au profil rapporté pour Co_3O_4 [11][118][223].

Afin de vérifier l'existence d'un mélange de Co^{2+} et Co^{3+} , un calcul de la différence d'énergie de liaison ΔE entre Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ a été effectué et groupé dans le tableau 57. En effet, la valeur ΔE peut indiquer l'état d'oxydation des espèces cobalt dans le mélange. Une valeur égale à 16 eV indique la présence des espèces cobalt sous la forme Co^{2+} alors qu'une valeur de 15 eV indique la présence des espèces cobalt sous la forme Co^{3+} . De plus, pour un mélange de Co^{2+} et Co^{3+} , la valeur ΔE est comprise entre 15,1 et 15,3 eV [224].

Tableau 57 : Energie de liaison des photoélectrons Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ et la différence d'énergie ΔE des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$

Echantillon	Energie de liaison (eV)		ΔE (eV)
	Co $2p_{1/2}$	Co $2p_{3/2}$	
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$	795,5	779,7	15,8
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$	795,5	780,2	15,3
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	795,6	780,2	15,4
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$	795,7	780	15,7
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$	795,7	780,3	15,4
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$	796	780,2	15,8
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$	795,3	779,8	15,5
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$	795,3	780,2	15,1

Les valeurs de ΔE obtenues sont comprises entre 15 et 16 eV, ce qui indique tout d'abord la présence d'un mélange de Co^{2+} et Co^{3+} pour tous les solides. En comparant les solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, nous pouvons remarquer que la différence d'énergie de liaison entre Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$ augmente avec l'augmentation du rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 1 à 3. Les solides ayant le rapport 1 et 4 présentent des valeurs inférieures par rapport à leurs homologues $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Les deux solides $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ montrent des valeurs supérieures par rapport aux deux solides conventionnels $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Ceci peut nous laisser penser que les solides traités sous irradiations micro-ondes pour les rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 2 et 3, possèdent une proportion de Co^{2+} plus élevée en surface.

Le rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ a été calculé en utilisant le pourcentage relatif des ions Co^{3+} et Co^{2+} du signal Co $2p_{3/2}$. D'après le tableau 58, les solides $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ ayant les rapports 2 et 3, possèdent des rapports $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ plus élevés que leurs homologues $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$. Donc la proportion des ions Co^{2+} est plus importante pour ces deux solides issus de la méthode micro-onde. La proportion importante en Co^{2+} peut être reliée à la quantité plus importante d'oxygène de type (O_{II}).

Cependant, pour le solide ayant le rapport 4, la proportion des ions Co^{2+} est plus importante pour le solide $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$, puisque ce dernier présente un rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ plus faible que son homologue $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$. Ce constat est également obtenu pour le solide Co_2Fe_2 ayant le rapport 1.

Tableau 58 : Energie de liaison du photopic Co $2p_{3/2}$ et le rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$

Echantillon	Energie de liaison Co $2p_{3/2}$ (eV)		Rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$
	Co^{3+}	Co^{2+}	
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$	779,3	780,2	0,55
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$	779,4	781,0	1,15
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	779,7	780,7	1,10
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$	779,4	780,6	0,83
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$	779,7	780,9	1,53
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$	779,6	780,7	1,37
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$	779,2	780,3	1,50
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$	779,5	780,8	2,25

Genty et al. [11] ont montré pour un solide CoAl issu de la synthèse sous micro-onde, que la proportion de cobalt sous forme Co^{2+} est plus importante que celle sous la forme Co^{3+} . Le cobalt sous forme Co^{2+} induit alors une présence de défauts d'oxygène plus importante.

L'espèce fer a été étudiée avec le photopic Fe $2p$. Les spectres de tous les échantillons, présentés dans la figure 71, ont montré la présence de deux composantes Fe $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{1/2}$. Le signal Fe $2p_{3/2}$ consiste en un pic de photoémission situé à une énergie de liaison à 710 eV alors que le signal Fe $2p_{1/2}$ se situe à une énergie de liaison plus élevée à environ 724 eV [225][226].

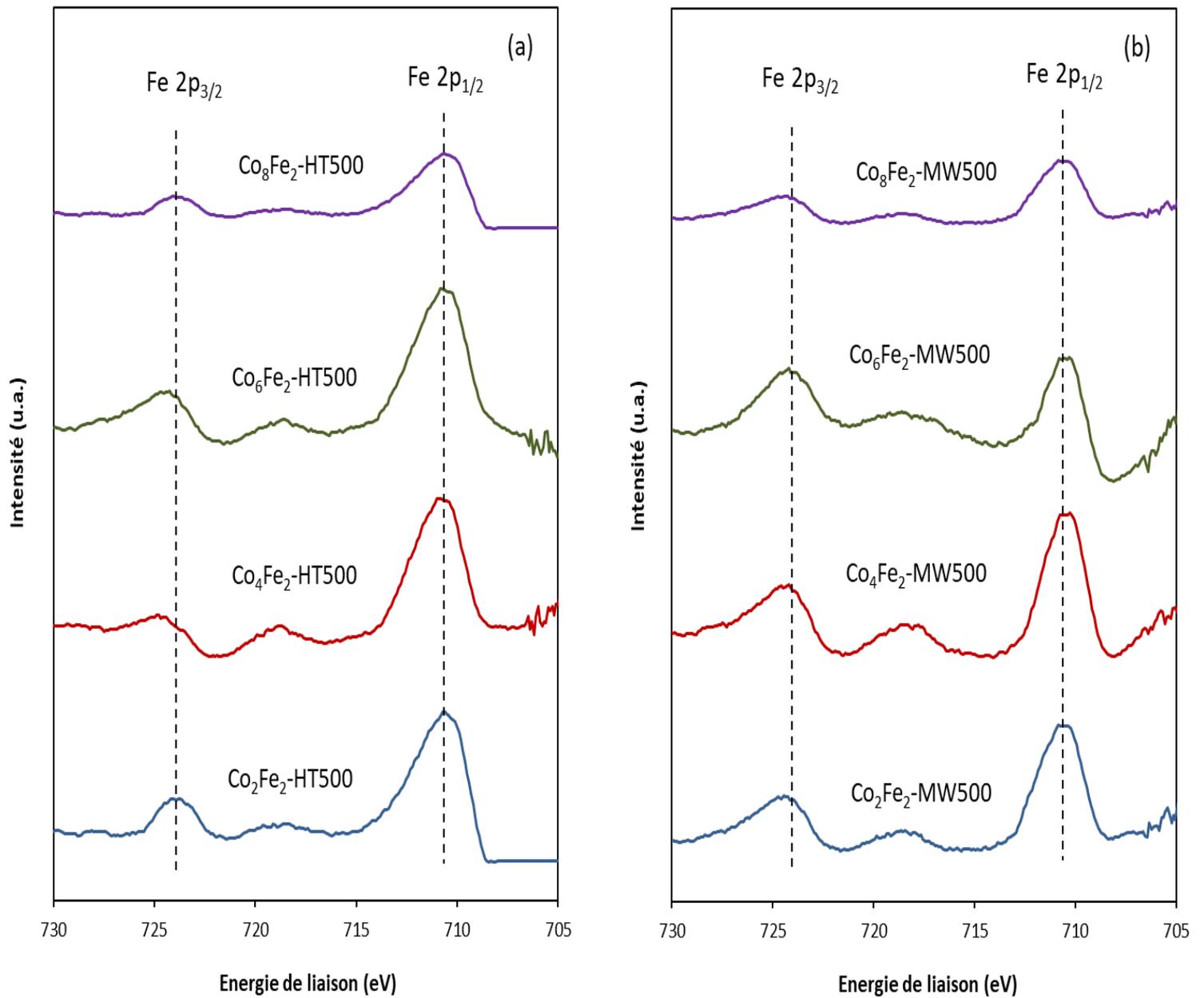


Figure 71 : Photopic Fe 2p des solides (a) Co_xFe₂-HT500 et (b) Co_xFe₂-MW500, avec 2 ≤ x ≤ 8

Sachant que le pic Auger du cobalt coïncide avec les pics des espèces fer, nous avons considéré que le fer dans tous les solides se trouvent sous la forme Fe^{3+} .

Les rapports Co/Fe des différents solides regroupés dans le tableau 59, ont été calculés à partir des signaux Co $2p_{3/2}$ et Fe $2p_{3/2}$. Il est à noter que le rapport Co/Fe augmente avec le rapport molaire Co^{2+}/Fe^{3+} , ce qui suggère que la surface est riche en ions Co^{2+} . Li et al. [118] ont également rapporté une augmentation du rapport Co/Al avec l'augmentation du rapport molaire Co/Al de 1 à 5, tandis qu'une augmentation supplémentaire du rapport molaire Co/Al à 6 a entraîné une diminution du rapport Co/Al de surface.

Tableau 59 : Energie de liaison du photopic Fe $2p_{3/2}$ et le rapport Co/Fe des solides Co_xFe_2 -HT500 et Co_xFe_2 -MW500, avec $2 \leq x \leq 8$

Echantillon	Energie de liaison Fe $2p_{3/2}$ (eV)	Rapport Co/Fe
Co_2Fe_2 -HT500	710,7	0,62
Co_2Fe_2 -MW500	710,9	0,66
Co_4Fe_2 -HT500	711	1,16
Co_4Fe_2 -MW500	710,8	1,09
Co_6Fe_2 -HT500	710,8	1,57
Co_6Fe_2 -MW500	710,8	1,53
Co_8Fe_2 -HT500	710,4	2,21
Co_8Fe_2 -MW500	710,6	2,36

IV.A.2.b.vii. Etude de la réductibilité des solides par réduction en température programmée (RTP)

La figure 72 présente les profils de réduction en température programmée (RTP) en fonction de la température de réduction des solides calcinés à 500 °C.

Les profils des solides Co_xFe_2 -HT500, reportés sur la figure 72 (a), présentent deux pics de réduction. En augmentant le rapport molaire Co^{2+}/Fe^{3+} de 1 à 3, nous pouvons remarquer que les pics de réduction sont décalés vers des températures inférieures. Ceci indique que l'augmentation de la teneur en cobalt induit une bonne dispersion des espèces de cobalt et, par conséquent, une réductibilité plus facile de ces espèces [213]. Cependant, en augmentant le rapport à 4, le profil RTP du solide Co_8Fe_2 -HT500 présente des pics de réduction situés à des températures supérieures à celles des solides Co_4Fe_2 -HT500 et Co_6Fe_2 -HT500.

En outre, les solides ayant le rapport Co^{2+}/Fe^{3+} égal à 1 et 4 (Co_2Fe_2 -HT500 et Co_8Fe_2 -HT500) révèlent, en plus de ces deux pics, un troisième pic à une température plus élevée. Pour Co_2Fe_2 -HT500, le troisième pic de réduction observé à 548 °C peut être associé à la réduction des espèces de fer, Fe_2O_3 en Fe^0 , ayant la teneur la plus élevée en Fe^{3+} . Par

ailleurs, le pic situé à 495 °C, peut être attribué aux espèces cobalt puisque le solide $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$ présente la plus forte teneur en cobalt.

Ainsi, les échantillons synthétisés avec différents rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ présentent des différences et peuvent être divisés en deux groupes, ceux qui possèdent deux pics de réduction et ceux ayant trois pics de réduction.

En ce qui concerne les solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ soumis aux irradiations micro-ondes, les profils RTP sont reportés sur la figure 72 (b). Deux pics de réduction sont également observés pour tous les solides calcinés. Cependant, une diminution de la température de ces différents pics de réduction est observée pour tous les solides soumis aux irradiations micro-ondes par rapport à leurs homologues $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$. En effet, la diminution de la température de réduction est due à l'augmentation des espèces qui sont susceptibles d'être réduites, dans notre cas les oxydes de cobalt et de fer.

Par ailleurs, lorsque le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est égal à 1, le troisième pic observé pour le solide $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$ n'est plus détecté pour son homologue $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$.

Il est important de noter que lorsque le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente à 4, le troisième pic pour le solide $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$ augmente d'intensité par rapport au pic observé pour le solide $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Pour tous les profils RTP des oxydes mixtes Co-Fe synthétisés avec différents rapports, le premier pic est attribué à la réduction de Co_3O_4 en CoO [181][227]. Il est connu que la réduction des oxydes de cobalt et de fer s'effectue à des températures assez différentes.

Il a été précédemment rapporté que la réduction de deux métaux incorporés sur le même support se produit simultanément, malgré le fait qu'ils sont réduits à différentes températures. Nous pouvons supposer que l'hydrogène est adsorbé de manière dissociative sur les particules de cobalt, avec un spillover des atomes d'hydrogène, abaissant ainsi la température de réduction des particules d'oxyde de fer [228].

Le deuxième signal intense correspond à la réduction du CoO en cobalt métallique (Co^0) ainsi que la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et Fe simultanément [229][230]. Enfin pour le solide $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$ ayant un rapport 1 et par conséquent ayant la teneur en fer la plus élevée, la dernière étape détectée est liée à la réduction des espèces Fe_3O_4 en fer métallique (Fe^0).

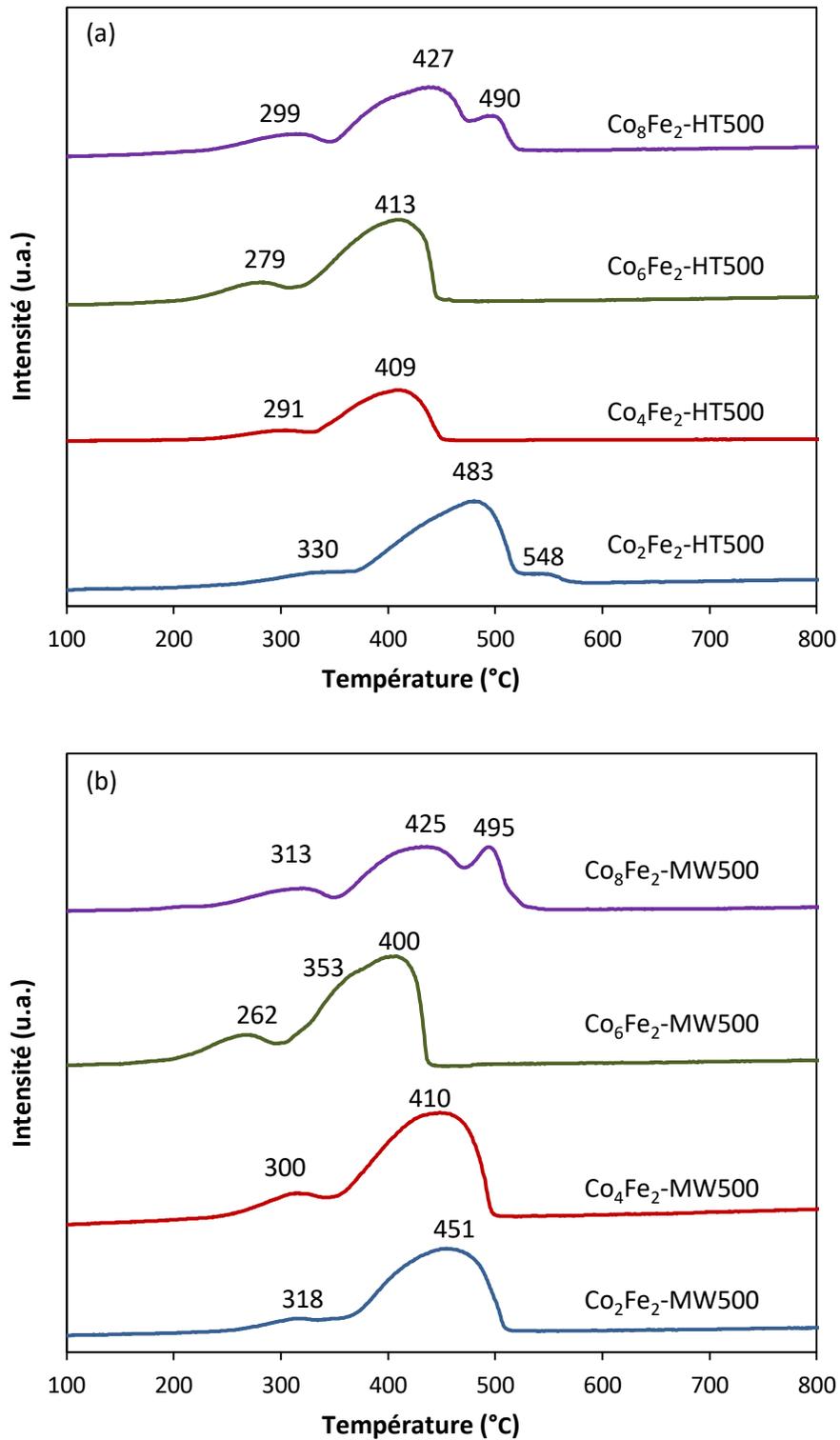


Figure 72 : Signaux TCD en fonction de la température de réduction des solides (a) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et (b) $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ calcinés avec $2 \leq x \leq 8$

Par conséquent, l'augmentation du rapport de $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ à 2 et 3 pour les échantillons $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ respectivement, le troisième pic de réduction correspondant à la réduction de Fe_3O_4 en fer métallique (Fe^0) n'est plus détecté. En outre, la température maximale de réduction des pics est décalée vers des températures plus faibles pour tous les solides par rapport au solide $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$. Cela peut être dû aux différentes interactions Fe-Co présentes dans la structure des catalyseurs [212].

Le tableau 60 montre d'un point de vue théorique, les consommations totales d'hydrogène pour les différents rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Tableau 60 : Consommation d'hydrogène théorique en fonction des différents rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Rapport molaire $\frac{\text{Co}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$	Consommation d'hydrogène théorique ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		
	Co_3O_4 en Co^0	Fe_2O_3 en Fe^0	Totale
1	8614	9691	18306
2	11608	6530	18139
3	13129	4924	18052
4	14051	3952	18002

En effet, avec un rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 1, la consommation d'hydrogène théorique est associée aux espèces de fer et aux espèces de cobalt présentes dans le solide. Dans ce cas, la réduction de Fe_2O_3 consomme plus d'hydrogène que les espèces cobalt.

Au fur et à mesure que le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ augmente, la teneur en cobalt augmente et par conséquent le cobalt devient l'espèce prépondérante et par conséquent, sa réduction consomme plus d'hydrogène que celle des espèces à base de fer.

Le tableau 61 présente la consommation d'hydrogène théorique et expérimentale des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$. Les valeurs expérimentales de tous les solides sont inférieures à celles théoriques. Ces résultats indiquent qu'une partie des espèces ne s'est pas complètement réduite en métal, exception faite pour les trois solides $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$, $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$. Les catalyseurs ayant un rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 3, présentent la plus grande consommation d'hydrogène parmi toute la série. De même, Qwabe et al. [171] ont pu également montrer que le catalyseur ayant un rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 3 présente une consommation d'hydrogène supérieure par rapport aux catalyseurs ayant un rapport de 2 et 1.

Il convient de noter que les solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ présentent une consommation d'hydrogène expérimentale supérieure à celles des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$, exception faite

pour les solides ayant un rapport 4. En effet, le solide $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$ issu de la méthode conventionnelle présente une consommation d'hydrogène supérieure à $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$. Ce résultat peut indiquer une quantité d'espèces réductibles plus élevée pour $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$.

Tableau 61 : Consommations totales d'hydrogène théoriques et expérimentales des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$

Echantillon	Consommation d'hydrogène ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	
	Théorique	Expérimentale
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$	18306	17254
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$		17324
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	18139	16622
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$		18329
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$	18052	18330
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$		18450
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$	18002	16288
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$		15265

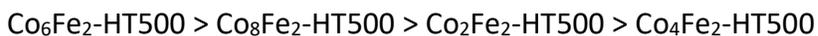
Après avoir été caractérisés, tous les solides ont été testés dans la réaction d'oxydation du propène afin d'évaluer leurs performances catalytiques.

IV.B. Etude des performances catalytiques des solides Co_xFe_2

IV.B.1. Evaluation des solides Co_xFe_2 vis-à-vis de l'oxydation totale du propène

La figure 73 présente les courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co_xFe_2 issus des deux méthodes de synthèse. Les températures correspondant à 10, 50 et 90 % de conversion sont reportées dans le tableau 62. Le classement des catalyseurs sera effectué en fonction des valeurs de T_{50} ($^{\circ}\text{C}$).

Tout d'abord, pour la série de catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ préparée par la méthode conventionnelle, l'ordre suivant est établi :



Parmi cette série de catalyseurs, la meilleure activité catalytique est attribuée au catalyseur ayant un rapport molaire égal à 3. Kovanda et al. [231] ont synthétisé une série d'hydrotalcite Co-Mn-Al avec différents rapports molaires. La meilleure activité vis-à-vis de l'oxydation d'éthanol a été obtenue pour l'échantillon $\text{Co}_4\text{Mn/Al}$ ayant un rapport

(Co+Mn) le plus élevé. De même, pour la décomposition de N₂O, le catalyseur Co₄MnAl présente la meilleure performance catalytique. Ceci peut être expliqué par la teneur optimale des espèces réductibles (voir RTP, Fig. 72).

En ce qui concerne la série de catalyseurs Co_xFe₂-MW500 préparée par la méthode du chauffage sous micro-onde, le classement de ces solides en fonction du paramètre T₅₀ est le suivant :

Co₆Fe₂-MW500 > Co₄Fe₂-MW500 > Co₂Fe₂-MW500 >> Co₈Fe₂-MW500.

D'après ces classements, nous pouvons en déduire que le changement du rapport molaire Co²⁺/Fe³⁺ ainsi que de la méthode de synthèse affecte l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du propène. Une excellente activité est obtenue pour le solide Co₆Fe₂-MW500 ayant également un rapport molaire Co²⁺/Fe³⁺ égal à 3. Ce catalyseur donne une conversion de 100 % à 212 °C.

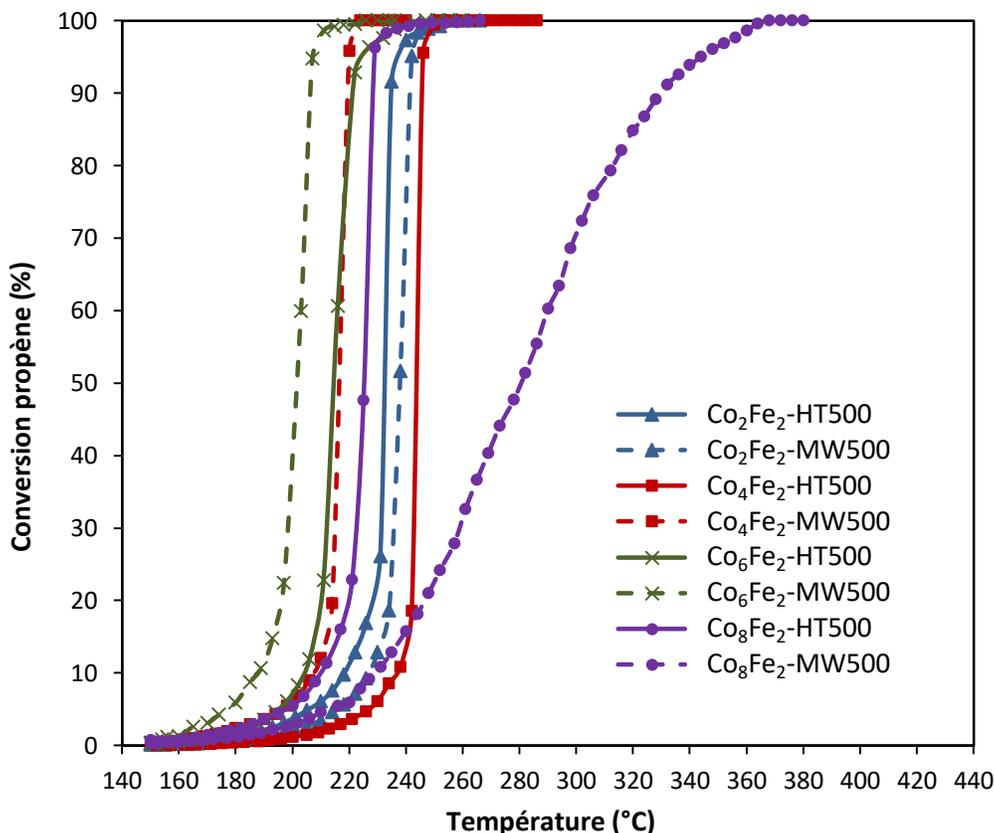


Figure 73 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs Co_xFe₂-HT500 (trait plein) et Co_xFe₂-MW500 (trait pointillé), avec 2 ≤ x ≤ 8

La synthèse sous irradiations micro-ondes améliore donc réellement les propriétés physico-chimiques du catalyseur et conduit par conséquent à une amélioration de l'activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation totale du propène, exception faite pour le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 4$. Ce résultat peut être surtout expliqué par la SPX qui montre la meilleure mobilité des oxygènes situés en surface obtenue pour le solide $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ par rapport à son homologue $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ ainsi qu'une proportion plus élevée d'ions Co^{2+} en surface.

Il faut noter que tous les solides des deux séries $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ montrent une activité nettement supérieure à celle de $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$. Ce dernier présentant la plus faible activité catalytique, possède la plus faible surface spécifique, $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, après calcination. De plus, la faible performance catalytique de ce solide réside également dans la plus faible consommation d'hydrogène en RTP et dans la faible proportion d'oxygènes en surface obtenue en SPX par rapport à son homologue $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$.

A partir des valeurs de T_{50} (°C) obtenues, nous pouvons établir l'ordre global suivant : $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500} > \text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500} = \text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500} > \text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500} > \text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500} \sim \text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500} > \text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500} \gg \text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$.

Ce classement montre que la meilleure activité est obtenue pour le solide $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$. Cette meilleure activité est corrélée avec la plus grande surface spécifique de $95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après calcination. De même, ce catalyseur possède le diamètre des pores le plus élevé ainsi que la plus facile réductibilité des espèces avec la consommation d'hydrogène la plus élevée.

Il faut mentionner que dans tous les cas, la sélectivité envers le dioxyde de carbone, le produit désiré, est de 100 %. Aucun produit carboné secondaire n'a été détecté.

Tableau 62 : Températures aux taux de conversion de 10, 50 et 90 % en propène obtenues pour les différents catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$ avec $2 \leq x \leq 8$

Catalyseur	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-HT500}$	218	232	233
$\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{-MW500}$	227	237	241
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$	235	244	248
$\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$	208	214	220
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$	204	213	221
$\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$	188	200	205
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-HT500}$	210	224	228
$\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$	230	280	328

IV.B.2. Comparaison entre Co_4Fe_2 , Co_6Fe_2 et un catalyseur commercial

D'après les résultats obtenus pour la série des catalyseurs Co-Mg/Al-Fe synthétisé par les deux méthodes de synthèse avec un rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 2, le catalyseur Co_4Fe_2 -MW500 s'est révélé être le plus performant vis-à-vis de l'oxydation du propène. De même, à l'issue des tests effectués pour la série des échantillons Co_xFe_2 , avec $2 \leq x \leq 8$, le catalyseur Co_6Fe_2 -MW500 s'est révélé être le catalyseur le plus performant pour l'oxydation du propène. Nous avons choisi de comparer les deux solides Co_4Fe_2 et Co_6Fe_2 issus des deux méthodes de synthèse avec le catalyseur commercial $\text{Pd}(0,5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ACROS ORGANICS), à base d'un métal noble coûteux. Le catalyseur commercial sera étudié après calcination et après réduction. Les performances des différents catalyseurs sont présentées dans la figure 74.

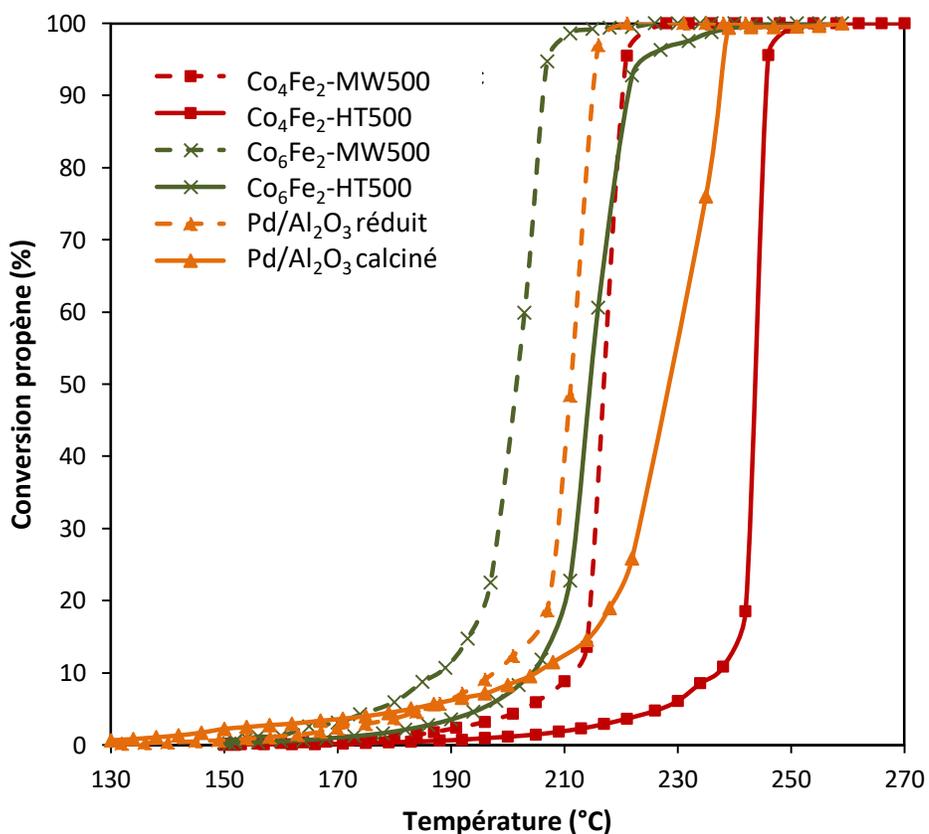


Figure 74 : Courbes de conversion du propène en fonction de la température de réaction pour Co_4Fe_2 , Co_6Fe_2 et le catalyseur commercial $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné et réduit

Le catalyseur Co_4Fe_2 -MW500 traité sous irradiations micro-ondes convertit le propène à des températures plus basses que le catalyseur commercial calciné. Le catalyseur commercial $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préalablement réduit est légèrement meilleur que le catalyseur Co_4Fe_2 -MW500. Toutefois, le catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est plus coûteux.

En outre, les études antérieures dans le laboratoire sur des matériaux hydrotalcites à base d'oxydes de cuivre et de fer avec un rapport molaire $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 2, ont montré des performances catalytiques inférieures vis-à-vis du propène par rapport à celles obtenues dans ce travail de thèse, avec les catalyseurs préparés sous micro-onde [48][107]. De ce fait, l'oxydation totale du propène peut être donc significativement améliorée, en présence des matériaux hydrotalcites soumis aux irradiations micro-ondes.

En outre, le catalyseur $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ ($T_{50} = 200$ °C) présente une activité catalytique supérieure à celle du catalyseur commercial $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préalablement réduit. Donc en utilisant les irradiations micro-ondes pour la synthèse des matériaux hydrotalcites à base de cobalt et de fer et en augmentant le rapport molaire des cations $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ à 3, un excellent catalyseur pour l'oxydation du propène est obtenu. La performance catalytique du solide $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ s'est avérée être supérieure à celle du catalyseur à base d'un métal noble cher et qui est généralement plus performant que les matériaux catalytiques à base des métaux de transition.

Il est intéressant de noter que dans la littérature, même les catalyseurs à base de métaux nobles calcinés autres que le palladium, présentent des activités inférieures vis-à-vis du propène par rapport à celles trouvées dans ce travail. En effet, une activité inférieure est obtenue avec $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{50} = 360$ °C) et $\text{Au}/x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (T_{50} entre 265 et 235 °C) [232]. Cependant, après réduction, ces catalyseurs présentent une amélioration de l'activité, comme pour le catalyseur commercial dans notre cas. Toutefois, leurs activités restent inférieures à celles obtenues avec $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ et même avec $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$. De même, Zhang et al. [233] ont également testé l'oxydation totale du propène en présence des catalyseurs à base de métaux nobles, contenant 0,5 % Ru et 0,5 % Rh supportés sur TiO_2 . Selon les valeurs de T_{50} (°C), l'activité catalytique obtenue avec 0,5 % Rh/ TiO_2 ($T_{50} = 260$ °C) est nettement inférieure à celle du catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ ($T_{50} = 214$ °C) et notamment à celle du catalyseur $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ ($T_{50} = 200$ °C). Malgré l'amélioration de cette activité en substituant le rhodium par le ruthénium avec $T_{50} = 210$ °C pour 0,5 % Ru/ TiO_2 , il convient de noter que cette activité est presque similaire à celle du catalyseur $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$.

Donc l'avantage du traitement micro-onde est non seulement l'amélioration significative de la performance catalytique mais également la réduction du temps nécessaire à la préparation de l'échantillon (de 24 h à 1 min) et donc une économie d'énergie intéressante.

IV.B.3. Tests de stabilité

Des tests de vieillissement appelés également tests de stabilité ont été effectués dans des atmosphères proches des conditions réelles sur un catalyseur dont les propriétés sont optimisées. En outre, et surtout d'un point de vue industriel, ces tests permettent de donner des informations sur la durée de vie d'un catalyseur vu que dans les applications industrielles, le catalyseur est utilisé durant des heures prolongées.

De ce fait, le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ avec le rapport 2, qui a été étudié tout au long de ce travail et qui a donné l'activité catalytique la plus élevée parmi la série $\text{M(II)}_4\text{M(III)}_2\text{-MW500}$, sera évalué par le test de stabilité et comparé avec son homologue $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$. De même, les solides $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ ayant un rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 3 seront également évalués par les tests de stabilité puisqu'ils ont montré les performances catalytiques les plus élevées pour les deux séries de catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW500}$, avec $2 \leq x \leq 8$.

Dans le but d'effectuer les tests de stabilité en régime chimique, des faibles taux de conversion ont été choisis. En effet, à des conversions initiales (15-20 %), des sous-produits peuvent se former, ce qui permet de détecter plus facilement une désactivation probable du catalyseur. Par contre, à conversion totale, la désactivation sera plus lente et plus difficile à observer.

La stabilité de ces différents catalyseurs a été évaluée en effectuant une série d'expériences qui consistent à suivre le taux de conversion du propène en fonction du temps. Ces tests sont effectués pendant 100 h à une température T_{20} fixe (test en isotherme) qui correspond à une température à laquelle 20 % du propène est converti. Les tests de stabilité ont été effectués sur les deux solides Co_4Fe_2 et Co_6Fe_2 préparés par les deux méthodes de synthèse, puisqu'ils présentent les meilleures activités catalytiques en oxydation du propène.

Premièrement, les résultats des tests de stabilité des deux solides avec un rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de 2, $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ sont regroupés dans la figure 75.

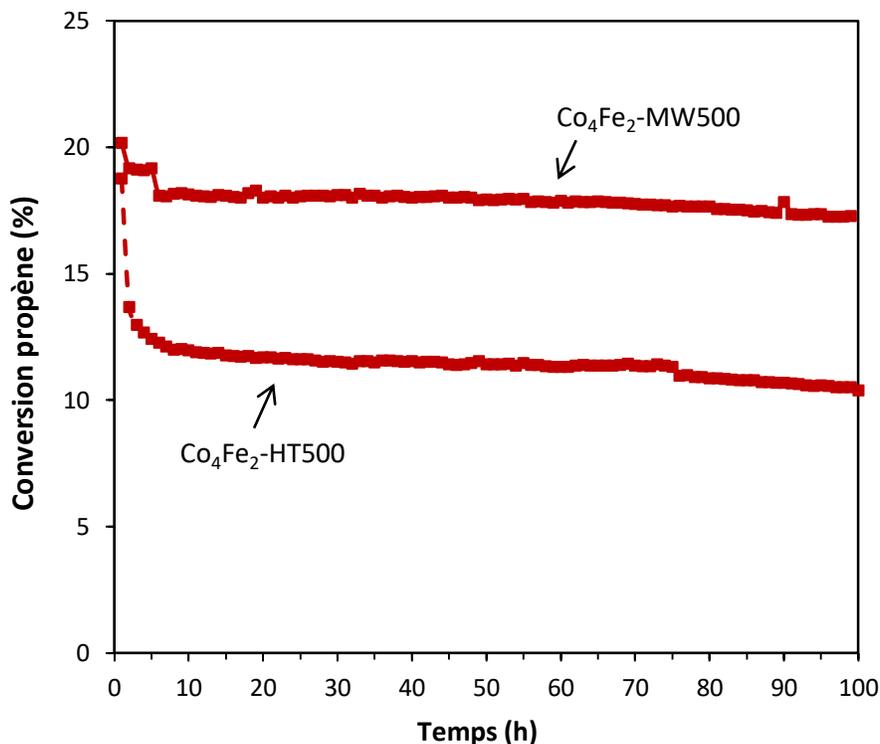


Figure 75 : Tests de stabilité des catalyseurs Co₄Fe₂-HT500 et Co₄Fe₂-MW500 en oxydation du propène

Ces tests ont été effectués à des températures de 242 °C et 212 °C correspondant à une conversion initiale d'environ 19 % et 20 % pour Co₄Fe₂-HT500 et Co₄Fe₂-MW500 respectivement. En effet, nous pouvons remarquer une chute rapide de la conversion dès les premières heures du test puis une stabilisation. Cette diminution de la conversion à 12 % est surtout remarquée pour le solide Co₄Fe₂-HT500 après 10 h sous flux. Ce dernier atteint après 100 h, 10 % de conversion du propène.

Pour le catalyseur Co₄Fe₂-MW500, une faible baisse de conversion de 20 à 18 % après 10 h sous flux est observée. L'échantillon traité par MW possède donc une bonne stabilité sous flux, meilleure que celle du catalyseur Co₄Fe₂-HT500.

Les résultats des tests de stabilité des solides ayant un rapport molaire Co²⁺/Fe³⁺ égal à 3 sont regroupés dans la figure 76.

Pour les solides Co₆Fe₂-HT500 et Co₆Fe₂-MW500, les tests de vieillissement ont été effectués à 209 °C et 195 °C respectivement, correspondant à une conversion égale à 20 % et 21 % en propène. Après une période d'instabilité observée pendant les 10 premières heures de test sous flux, la conversion redevient stable jusqu'à la fin du test de vieillissement.

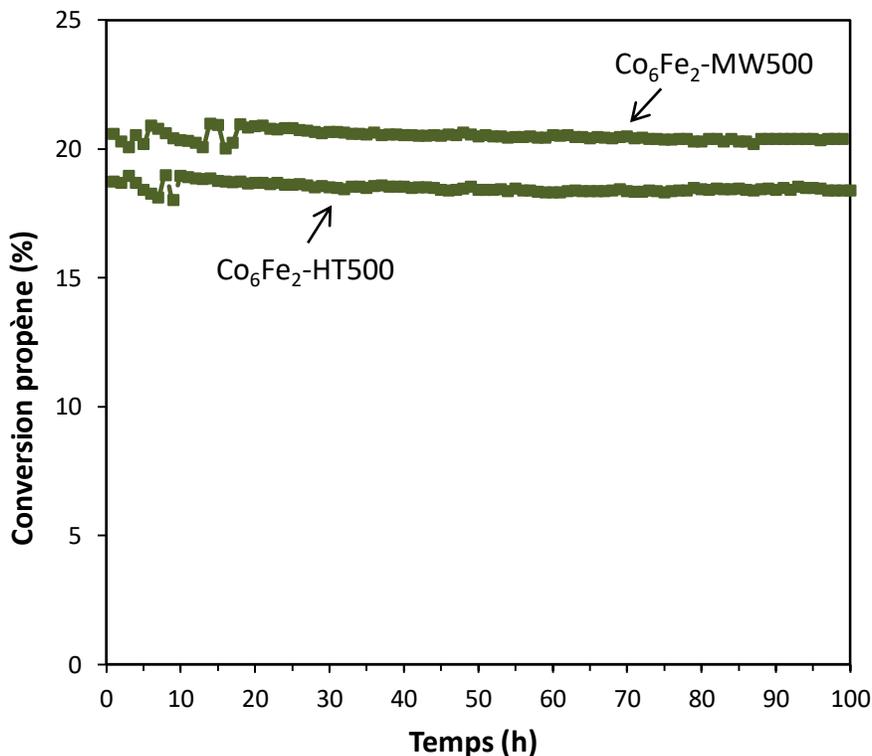


Figure 76 : Tests de stabilité des catalyseurs $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ en oxydation du propène

Pour ces solides ayant un rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 3, une stabilité en conversion du propène excellente et supérieure à celles des solides ayant un rapport molaire égal à 2 est observée. Cela indique que le rapport molaire est important pour la stabilité du matériau sous flux réactionnel. Un rapport égal à 3 conduit à une stabilité de la conversion initiale, contrairement à un rapport 2. Cependant, le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$ issu de la synthèse micro-ondes possède aussi une bonne stabilité de la conversion pour de longues durées sous flux. De ce fait, les solides $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$, et en moindre mesure le solide $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$, montrent une résistance à la désactivation jusqu'à au moins une durée de 100 h sous flux.

Puisque la présence d'un dépôt carboné peut être l'un des facteurs majeurs de vieillissement d'un catalyseur, des analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD/ATG) ont été effectuées après ces tests de stabilité. Les analyses effectuées sur les solides Co_4Fe_2 et Co_6Fe_2 sont présentées sur la figure 77.

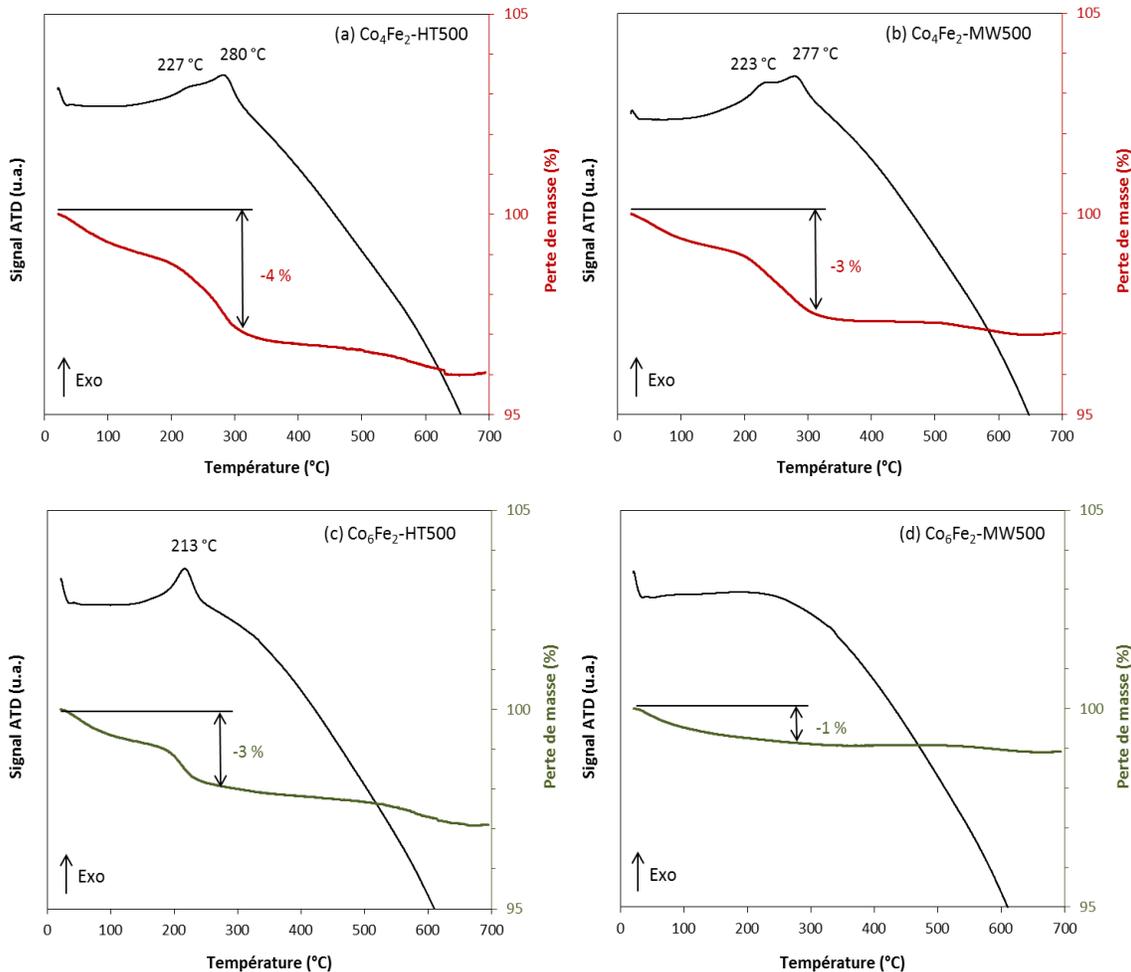
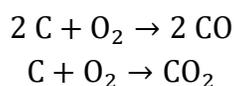


Figure 77 : Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) et gravimétriques (ATG) après tests de stabilité des solides (a) $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$, (b) $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$, (c) $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et (d) $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$

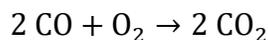
Pour les solides $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-HT500}$ et $\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{-MW500}$, deux pics sont observés à $T \leq 280^\circ\text{C}$ alors que pour le catalyseur $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ un seul pic est détecté à 213°C . Chaque pic est accompagné d'une perte de masse. D'après les études menées par Caeiro et al. sur la désactivation des zéolites H-USY [234], nous pouvons distinguer deux types de coke : « coke léger » et « coke lourd ». Le coke appelé « coke léger » est formé à température faible alors que le coke appelé « coke lourd » se forme à des températures élevées [235]. En outre, Hosseini et al. [236] ont également identifié deux pics exothermiques le premier situé à une température faible de 325°C attribué au carbone facilement oxydable « coke léger ». Cependant, le deuxième pic qui se situe à une température plus élevée de 525°C , correspond à l'oxydation du « coke lourd » qui est plus difficile à oxyder.

Dans notre cas, les pics exothermiques enregistrés indiquent que la surface de ces catalyseurs présente des résidus carbonés (coke léger) qui s'oxydent à basses températures et en particulier pour Co_6Fe_2 . Si nous considérons que les résidus carbonés sur les matériaux Co_4Fe_2 sont oxydés vers 280°C , en nous plaçant à conversion totale (vers 250°C), nous pouvons envisager un phénomène de cokage.

Plusieurs études se sont intéressées au mécanisme de combustion du coke [237][238]. A basses températures ($< 800^\circ\text{C}$), le carbone réagit avec l'oxygène pour former le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone selon les deux réactions suivantes [237][239] :



Le monoxyde de carbone formé est ensuite oxydé selon la réaction :



Si nous nous plaçons maintenant à conversion totale pour les catalyseurs Co_6Fe_2 (soit vers 230°C), les espèces carbonées relevées seraient oxydées donc ces catalyseurs sont stables et il n'y a pas de cokage observé.

IV.C. Conclusion

Des solides à base d'oxyde mixte de cobalt et de fer avec différents rapports molaires $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation en passant par la voie hydrotalcite conventionnelle $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ et en utilisant les irradiations micro-ondes $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$, avec $2 \leq x \leq 8$. Bien que le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ change, l'analyse DRX a confirmé l'obtention de la structure lamellaire caractéristique de la phase hydrotalcite pour tous les échantillons séchés $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-MW}$. La modification du rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ influe sur la stabilité thermique des solides. En augmentant le rapport molaire, la décomposition dans ce cas s'opère à des températures plus faibles. Les analyses DRX effectuées sur tous les solides, confirment la destruction complète de la phase hydrotalcite après calcination à 500°C et, par conséquent, la formation d'oxydes mixtes correspondant aux espèces de cobalt et de fer.

Après avoir été caractérisés, les catalyseurs ont été testés vis-à-vis de l'oxydation totale du propène. Les courbes de conversion des solides $\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{-HT500}$ ont montré que l'activité catalytique est améliorée pour les solides ayant un rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} > 2$. La

meilleure performance catalytique a été attribuée à l'échantillon $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-HT500}$ avec le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 3. Les échantillons traités par MW sont plus actifs que leurs homologues HT sauf pour $\text{Co}_8\text{Fe}_2\text{-MW500}$ qui possède la plus faible réductibilité des espèces oxydes existantes dans le solide après calcination ainsi qu'une faible aire spécifique. Le matériau $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ s'est avéré être le catalyseur le plus actif parmi tous les solides des deux séries. Il possède la plus grande surface spécifique et est le plus réductible des échantillons.

En outre, les tests de vieillissement montrent que le catalyseur $\text{Co}_6\text{Fe}_2\text{-MW500}$ présente une excellente stabilité jusqu'à 100 h sous flux avec une formation de coke très faible voire absente, confirmée par les analyses ATD/ATG.

Conclusion générale

Ce travail concerne l'étude de l'élimination par oxydation catalytique des Composés Organiques Volatils (COVs) en présence de matériaux dérivés des hydrotalcites.

La première partie de ce travail avait comme objectif de développer des matériaux catalytiques à base de métaux de transition. Une série de catalyseurs Co-Mg/Al-Fe a été préparée par voie hydrotalcite conventionnelle, dont la phase de maturation dure 24 h. Les différentes caractérisations physico-chimiques ont confirmé l'obtention de la phase hydrotalcite désirée. Après traitement thermique à 500 °C, un mélange d'oxydes mixtes correspondant aux cations bivalents et trivalents utilisés a été obtenu. Ces oxydes serviront de catalyseur pour la réaction d'oxydation du propène. Ce dernier a été choisi comme molécule sonde des COVs de type alcène. Les différents tests catalytiques ont révélé une amélioration significative lorsque le cation bivalent, magnésium, est substitué par le cobalt et le cation trivalent, aluminium, est remplacé par le fer. De ce fait, le solide à base de cobalt et de fer (Co₄Fe₂-HT500) a montré la meilleure performance catalytique. Ce résultat est expliqué d'une part par la présence de l'oxyde Co₃O₄, le plus actif, et d'autre part par la synergie existante entre les oxydes de fer et de cobalt.

L'intérêt de la phase de maturation a été mis en évidence avec le solide Co₄Fe₂-OH préparé par la voie classique avec l'absence de la phase de maturation. Ce solide révèle également l'obtention d'une phase hydrotalcite mal cristallisée, d'une surface spécifique faible et d'une réductibilité des espèces oxydes plus difficile. Ces résultats obtenus peuvent être à l'origine de l'activité catalytique plus faible de Co₄Fe₂-OH500 par rapport au solide Co₄Fe₂-HT500. De même, le mélange mécanique des deux oxydes de cobalt et de fer Co₄Fe₂-MM500 montre une faible activité catalytique en oxydation totale du propène. D'où l'importance de la voie hydrotalcite pour synthétiser des catalyseurs à base d'oxydes mixtes.

L'objectif de cette étude consiste également à utiliser une nouvelle méthode de synthèse des matériaux hydrotalcites. De ce fait, dans la deuxième partie de ce travail, les irradiations micro-ondes ont été utilisées comme une méthode non-conventionnelle durant la phase de maturation de ces matériaux.

Tout d'abord, une optimisation de la méthode de traitement par micro-ondes a été effectuée sur le catalyseur Co₄Fe₂-HT, puisque ce solide a présenté la meilleure activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du propène parmi la série Co-Mg/Al-Fe. Cette optimisation a pris en considération trois paramètres :

- 1) La température du traitement par micro-ondes,
- 2) La puissance des irradiations micro-ondes durant le traitement,
- 3) La durée d'exposition du matériau sous irradiations micro-ondes.

Conclusion générale

Température (°C)	170	150	130	80	60	40
Puissance (W)	200	150	100	80	60	40
Temps (min)	60	30	15	1	45*	10*

* secondes

Les analyses DRX effectuées sur tous les solides CoFe séchés et synthétisés en présence des différents paramètres regroupés dans le tableau ci-dessus, ont montré la formation de la phase hydrotalcite désirée. De même, après calcination à 500 °C, la formation des oxydes de cobalt et de fer est observée. Après avoir balayé et testé tous les paramètres micro-ondes sur le solide Co₄Fe₂-HT500, il s'est avéré qu'un chauffage sous une température et une puissance minimales de 40 °C et 40 W respectivement pendant une durée d'une minute est suffisant pour améliorer significativement l'activité catalytique vis-à-vis du propène.

L'effet bénéfique des irradiations micro-ondes a été également montré pour tous les solides Co-Mg/Al-Fe vis-à-vis de l'oxydation catalytique du propène ainsi que du toluène. Tous les solides préparés en présence des irradiations micro-ondes présentent des activités catalytiques plus élevées que leurs homologues préparés par voie hydrotalcite conventionnelle. Cette amélioration pourrait être principalement corrélée aux surfaces spécifiques plus élevées ainsi que la meilleure réductibilité des oxydes. En effet, les propriétés redox sont influencées par le traitement micro-onde, une augmentation de la quantité d'hydrogène consommé et un début de réduction des oxydes décalé à des températures plus basses est observé. La meilleure activité pour les deux réactions d'oxydation du propène et du toluène est obtenue pour le solide Co₄Fe₂-MW500.

La troisième partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude de l'effet du rapport molaire du cation bivalent (Co²⁺) et du cation trivalent (Fe³⁺). Une série de catalyseurs Co_xFe₂, avec $2 \leq x \leq 8$ de type hydrotalcite, a été synthétisée par les deux méthodes : conventionnelle et sous micro-ondes. Les propriétés des matériaux hydrotalcites ainsi que leurs performances catalytiques dépendent à la fois de la méthode de synthèse et du rapport molaire des cations. En effet, lorsque le rapport molaire Co²⁺/Fe³⁺ augmente de 1 à 4, la composition stœchiométrique $x = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}}$ des cations en feuillet diminue, diminuant ainsi la densité de charge positive (plus de Co²⁺ et moins de Fe³⁺). De ce fait, la quantité des carbonates (anions de compensation) diminue, ce qui cause également une diminution des interactions entre les feuillets et les interfeuillets. Le solide ayant le rapport molaire Co²⁺/Fe³⁺ égal à 3, s'est avéré être le plus performant vis-à-vis de l'oxydation du propène. Ce résultat est surtout lié au profil RTP obtenu pour ce solide, qui présente des pics de réduction décalés vers les températures les plus faibles. De même, ce catalyseur présente la plus grande consommation d'hydrogène parmi toute la série Co_xFe₂-HT500.

En outre, la méthode de préparation des matériaux hydrotalcite ainsi que le rapport molaire ont une influence sur les performances catalytiques des solides. D'après les différents tests catalytiques effectués nous pouvons remarquer que pour les solides ayant le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 1, aucune différence significative n'a été observée entre les deux méthodes. En augmentant le rapport molaire à 2 et 3, la méthode micro-onde a montré un effet bénéfique sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. Par conséquent, cette méthode a permis d'avoir des catalyseurs significativement plus efficaces que leurs homologues conventionnels. Cependant, en augmentant davantage le rapport molaire $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ à 4, la préparation des matériaux sous irradiations micro-ondes a montré un résultat contraire en comparaison de ceux des rapports 2 et 3. En effet, avec le rapport molaire 4, le solide préparé par la méthode conventionnelle présente une activité significativement plus élevée que son homologue préparé par la méthode micro-onde. De ce fait, le solide Co_3Fe_2 -MW500 le plus riche en cobalt et traité sous irradiations micro-ondes révèle l'activité la plus faible vis-à-vis de l'oxydation du propène. D'après les résultats liés aux propriétés redox, ce solide possède la consommation d'hydrogène la plus faible avec une très faible surface spécifique. D'après les études menées, il convient de noter que le solide Co_6Fe_2 -MW500, donc le rapport molaire égal à 3, présente l'activité catalytique la plus élevée. Cette meilleure performance peut être corrélée à la réductibilité à plus basse température, à la meilleure mobilité des oxygènes situés en surface et à la proportion élevée des ions Co^{2+} . En outre, il faut également souligner que l'activité catalytique du solide Co_6Fe_2 -MW500 est même supérieure au catalyseur commercial $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à base d'un métal précieux. Une étude du vieillissement de ce catalyseur a également montré une bonne stabilité au cours du temps.

Afin de compléter ce travail, il est indispensable de poursuivre les études. En effet, plusieurs points sont à envisager :

- * Suite aux résultats intéressants obtenus pour le catalyseur à base de cobalt et de fer, une étude sur l'influence de l'incorporation d'autres métaux serait intéressante.
- * Pour une application industrielle, des tests de vieillissement plus approfondis devraient être menés sur nos catalyseurs, notamment pour Co_6Fe_2 -MW500.
- * Une étude cinétique de l'oxydation du propène en présence des catalyseurs préparés par la méthode micro-onde doit être effectuée afin de mieux comprendre le fonctionnement de nos catalyseurs.
- * De plus, il s'avère important de tester les performances des catalyseurs étudiés sous un mélange de plusieurs COVs (propène + toluène).

Conclusion générale

* En outre, il est également intéressant de mener des tests catalytiques d'oxydation des COVs en présence d'autres polluants tels que le CO et les NOx avec les catalyseurs préparés par la méthode micro-onde.

Références bibliographiques

- [1] “7 millions de décès prématurés sont liés à la pollution de l’air chaque année. <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/fr/>”, *Organisation Mondiale de la Santé (OMS)*. Consulté le 13 octobre 2018.
- [2] “Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths. https://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf”, *Organisation Mondiale de la Santé (OMS)*, 2013. Consulté le 13 octobre 2018.
- [3] C. Afif, “Pollution atmosphérique à Beyrouth : Source et impact”, 19èmes Journées Scientifiques de l’Environnement - Environnement : les territoires à l’épreuve de la démocratie, 2008.
- [4] A.-C. Kalogridis, “Caractérisation des composés organiques volatils en région méditerranéenne”, Thèse de doctorat de l’Université Paris-Sud, 2014.
- [5] S. Temraz, M. Charafeddine, D. Mukherji, and A. Shamseddine, “Trends in lung cancer incidence in Lebanon by gender and histological type over the period 2005–2008”, *J. Epidemiol. Glob. Health*, vol. 7, pp. 161–167, 2017.
- [6] S. H. Taylor, C. S. Heneghan, G. J. Hutchings, and I. D. Hudson, “The activity and mechanism of uranium oxide catalysts for the oxidative destruction of volatile organic compounds”, *Catal. Today*, vol. 59, pp. 249–259, 2000.
- [7] D. Delimaris and T. Ioannides, “VOC oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, pp. 295–302, 2009.
- [8] U. Menon, V. V. Galvita, and G. B. Marin, “Reaction network for the total oxidation of toluene over CuO-CeO₂/Al₂O₃”, *J. Catal.*, vol. 283, pp. 1–9, 2011.
- [9] L. F. Liotta, “Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, pp. 403–412, 2010.
- [10] M. Hosseini, S. Siffert, H. L. Tidahy, R. Cousin, J. F. Lamonier, A. Aboukaïs, A. Vantomme, M. Roussel, and B. L. Su, “Promotional effect of gold added to palladium supported on a new mesoporous TiO₂ for total oxidation of volatile organic compounds”, *Catal. Today*, vol. 122, pp. 391–396, 2007.
- [11] E. Genty, J. Brunet, C. Poupin, S. Casale, S. Capelle, P. Massiani, S. Siffert, and R. Cousin, “Co-Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation”, *Catalysts*, vol. 5, pp. 851–867, 2015.
- [12] I. S. A. Isaksen, C. Granier, G. Myhre, T. K. Berntsen, S. B. Dalsøren, M. Gauss, P. Laj, U. Lohmann, M. Maione, P. Monks, A. S. H. Prevot, F. Raes, A. Richter, P. Jo, B. Rognerud, M. Schulz, D. Shindell, D. S. Stevenson, T. Storelvmo, W. Wang, M. Van Weele, M. Wild, and D. Wuebbles, “Atmospheric composition change: Climate–Chemistry interactions”, *Atmos. Environ.*, vol. 43, pp. 5138–5192, 2009.
- [13] “www.cec.org”, Commission for Environmental Cooperation (CEC). Consulté le 13 octobre 2018.
- [14] K. H. Kim, S. A. Jahan, and E. Kabir, “A review on human health perspective of air pollution

- with respect to allergies and asthma”, *Environ. Int.*, vol. 59, pp. 41–52, 2013.
- [15] D. J. Jacob and D. A. Winner, “Effect of climate change on air quality”, *Atmos. Environ.*, vol. 43, pp. 51–63, 2009.
- [16] “Directive n° 1999/13/CE du 11/03/1999 du Conseil européen Relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l’utilisation de solvant organiques dans certaines activités et installations.”
- [17] “Directive n° 2001/81/CE du 23/10/01 fixant des plafonds d’émission nationaux pour certains polluants atmosphériques.”
- [18] ADEME, *Les composés organiques volatils – Réduction des émissions de COV dans l’industrie*, DUNOD. Paris, 2013.
- [19] R. G. Derwent, M. E. Jenkin, S. M. Saunders, and M. J. Pilling, “Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism”, *Atmos. Environ.*, vol. 32, pp. 2429–2441, 1998.
- [20] D. Grange and C. Sommen, “Les perceptions de la pollution de l’air extérieur en Ile-de-France”, <http://www.ors-idf.org/index.php/fr/publications/11-environnement-et-sante/air-exterieur/47-les-perceptions-de-la-pollution-de-l-air-exterieur-en-ile-de-france>, 2010. Consulté le 13 octobre 2018.
- [21] L. Serveau, “Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France - Séries sectorielles et analyses étendues - Format SECTEN”, *Rapp. Tech. CITEPA*, 2015.
- [22] A. Waked, C. Afif, and C. Seigneur, “An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon”, *Atmos. Environ.*, vol. 50, pp. 88–96, 2012.
- [23] A. Waked and C. Afif, “Emissions of air pollutants from road transport in Lebanon and other countries in the Middle East region”, *Atmos. Environ.*, vol. 61, pp. 446–452, 2012.
- [24] C. Chabarekh, M. Hussein, R. Cheikh, and V. Kabakian, *Etat de l’environnement et ses tendances au Liban*, ECODIT. 2010.
- [25] R. Beauchet, “Oxydation catalytique de divers composés Organiques Volatils (COV) à l’aide de catalyseurs zéolithiques”, Thèse de doctorat de l’Université de Poitiers, 2008.
- [26] T. Kondratowicz, P. Ku, and A. Rokici, “Abatement of Volatile Organic Compounds Emission as a Target for Various Human Activities Including Energy Production”, *Adv. Inorg. Chem.*, vol. 72, pp. 1–35, 2018.
- [27] F. I. Khan and A. K. Ghoshal, “Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air”, *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 13, pp. 527–545, 2000.
- [28] P. Le Cloirec, “Les composés organiques volatils, COV, dans l’environnement”, *Tec doc-Lavoisier*, 1998.
- [29] W. B. Li, J. X. Wang, and H. Gong, “Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts”, *Catal. Today*, vol. 148, pp. 81–87, 2010.

- [30] Z. Abdelouahab-reddam, R. El Mail, F. Coloma, and A. Sepúlveda-escibano, "Effect of the metal precursor on the properties of Pt/CeO₂/C catalysts for the total oxidation of ethanol", *Catal. Today*, vol. 249, pp. 109–116, 2015.
- [31] A. Aboukaïs, E. Abi-Aad, and B. Taouk, "Supported manganese oxide on TiO₂ for total oxidation of toluene and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Characterization and catalytic activity", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 142, pp. 564–571, 2013.
- [32] M. Popova, Á. Szegedi, Z. Cherkezova-Zheleva, A. Dimitrova, and I. Mitov, "Toluene oxidation on chromium- and copper-modified SiO₂ and SBA-15", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 381, pp. 26–35, 2010.
- [33] D. Mrabet, "Synthèse de matériaux nanocomposites par assemblage de nanoparticules métalliques (Au, Cu) et d'oxydes de métaux (TiO₂, ZrO₂) pour application en catalyse", Thèse de doctorat à l'Université Laval Québec, 2008.
- [34] J. Li, L. Li, W. Cheng, F. Wu, X. Lu, and Z. Li, "Controlled synthesis of diverse manganese oxide-based catalysts for complete oxidation of toluene and carbon monoxide", *Chem. Eng. J.*, vol. 244, pp. 59–67, 2014.
- [35] X. Zhang, J. Ye, J. Yuan, T. Cai, B. Xiao, Z. Liu, K. Zhao, L. Yang, and D. He, "Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co-Mn oxides for total benzene oxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 566, pp. 104–112, 2018.
- [36] S. S. T. Bastos, S. A. C. Carabineiro, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, J. J. Delgado, and J. L. Figueiredo, "Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold", *Catal. Today*, vol. 180, pp. 148–154, 2012.
- [37] T. J. Clarke, S. A. Kondrat, and S. H. Taylor, "Total oxidation of naphthalene using copper manganese oxide catalysts", *Catal. Today*, vol. 258, pp. 610–615, 2015.
- [38] N. Kamiuchi, M. Haneda, and M. Ozawa, "Propene oxidation over palladium catalysts supported on zirconium rich ceria-zirconia", *Catal. Today*, vol. 241, pp. 100–106, 2015.
- [39] F. Diehl, J. Barbier, D. Duprez, I. Guibard, and G. Mabilon, "Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al₂O₃. Influence of the structure of the molecule on its reactivity", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, pp. 217–227, 2010.
- [40] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, and C. Louis, "Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 94, pp. 117–124, 2010.
- [41] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, and B. E. Nieuwenhuys, "Alkali (earth)-doped Au/Al₂O₃ catalysts for the total oxidation of propene", *J. Catal.*, vol. 232, pp. 96–101, 2005.
- [42] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, and B. E. Nieuwenhuys, "The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria", *J. Catal.*, vol. 229, pp. 154–162, 2005.
- [43] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, and B. E. Nieuwenhuys, "Total oxidation of propene and

- propane over gold–copper oxide on alumina catalysts Comparison with Pt/Al₂O₃”, *Catal. Today*, vol. 113, pp. 178–181, 2006.
- [44] M. Labaki, S. Siffert, J. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, and A. Aboukaïs, “Total oxidation of propene and toluene in the presence of zirconia doped by copper and yttrium Role of anionic vacancies”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 43, pp. 261–271, 2003.
- [45] M. Baldi, V. S. Escribano, J. M. Gallardo Amores, F. Milella, and G. Busca, “Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 17, pp. 175–182, 1998.
- [46] L. F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, and G. Deganello, “Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄–CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 347, pp. 81–88, 2008.
- [47] S. Tanasoi, G. Mitran, N. Tanchoux, T. Cacciaguerra, F. Fajula, I. Sandulescu, D. Tichit, and I.-C. Marcu, “Transition metal-containing mixed oxides catalysts derived from LDH precursors for short-chain hydrocarbons oxidation”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 395, pp. 78–86, 2011.
- [48] R. Mrad, R. Cousin, N. A. Saliba, L. Tidahy, and S. Siffert, “Degradation of VOCs and NO_x over Mg(Cu)-AlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds”, *C. R. Chim.*, vol. 18, pp. 351–357, 2015.
- [49] A. M. Carrillo and J. G. Carriazo, “Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 443–452, 2015.
- [50] S. Xie, Y. Liu, J. Deng, J. Yang, X. Zhao, Z. Han, K. Zhang, and H. Dai, “Insights into the active sites of ordered mesoporous cobalt oxide catalysts for the total oxidation of o-xylene”, *J. Catal.*, vol. 352, pp. 282–292, 2017.
- [51] G. Bai, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, F. Wang, Z. Zhao, W. Qiu, and C. T. Au, “Porous Co₃O₄ nanowires and nanorods: Highly active catalysts for the combustion of toluene”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 450, pp. 42–49, 2013.
- [52] G. Li, C. Zhang, Z. Wang, H. Huang, H. Peng, and X. Li, “Fabrication of mesoporous Co₃O₄ oxides by acid treatment and their catalytic performances for toluene oxidation”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 550, pp. 67–76, 2018.
- [53] J. Mei, Y. Ke, Z. Yu, X. Hu, Z. Qu, and N. Yan, “Morphology-dependent properties of Co₃O₄/CeO₂ catalysts for low temperature dibromomethane (CH₂Br₂) oxidation”, *Chem. Eng. J.*, vol. 320, pp. 124–134, 2017.
- [54] G. S. P. Soylu and Z. Özc, “Total oxidation of toluene over metal oxides supported on a natural clinoptilolite-type zeolite”, *Chem. Eng. J.*, vol. 162, pp. 380–387, 2010.
- [55] M. Konsolakis, S. A. C. Carabineiro, G. E. Marnellos, M. F. Asad, O. S. G. P. Soares, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, and J. L. Figueiredo, “Effect of cobalt loading on the solid state properties and ethyl acetate oxidation performance of cobalt-cerium mixed oxides”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 496, pp. 141–149, 2017.

- [56] B. Solsona, T. E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, and S. H. Taylor, "Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 84, pp. 176–184, 2008.
- [57] Y. Luo, Y. Zheng, J. Zuo, X. Feng, X. Wang, and T. Zhang, "Insights into the high performance of Mn-Co oxides derived from metal-organic frameworks for total toluene oxidation", *J. Hazard. Mater.*, vol. 349, pp. 119–127, 2018.
- [58] T. K. Tseng and H. U. Chu, "The kinetics of catalytic incineration of styrene over a MnO/Fe₂O₃ catalyst", *Sci. Total Environ.*, vol. 275, pp. 83–93, 2001.
- [59] S. C. Kim and W. G. Shim, "Influence of physicochemical treatments on iron-based spent catalyst for catalytic oxidation of toluene", *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, pp. 310–316, 2008.
- [60] F. G. E. Nogueira, J. H. Lopes, A. C. Silva, R. M. Lago, J. D. Fabris, and L. C. A. Oliveira, "Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene", *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, pp. 385–389, 2011.
- [61] D. Li, C. Li, and K. Suzuki, "Catalytic oxidation of VOCs over Al- and Fe-pillared montmorillonite", *Appl. Clay Sci.*, vol. 77–78, pp. 56–60, 2013.
- [62] T. Barakat, V. Idakiev, R. Cousin, G. Shao, Z. Yuan, T. Tabakova, and S. Siffert, "Environmental Total oxidation of toluene over noble metal based Ce, Fe and Ni doped titanium oxides", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, pp. 138–146, 2014.
- [63] J. Hermia and S. Vigneron, "Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction", *Catal. Today*, vol. 17, pp. 349–356, 1993.
- [64] S. Benard, A. Baylet, P. Vernoux, J. Luis, and A. Giroir-fendler, "Kinetics of the propene oxidation over a Pt/alumina catalyst", *Catal. Commun.*, vol. 36, pp. 63–66, 2013.
- [65] Z. Zhang, Z. Jiang, and W. Shanguan, "Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review", *Catal. Today*, vol. 264, pp. 270–278, 2016.
- [66] Z. Yang, H. Fischer, and R. Polder, "Modified hydrotalcites as a new emerging class of smart additive of reinforced concrete for anticorrosion applications: A literature review", *Mater. Corros.*, vol. 64, pp. 1066–1074, 2013.
- [67] J. J. Spivey, "Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, pp. 2165–2180, 1987.
- [68] T. Barakat, "Oxydation des COVs en présence de catalyseurs Au et / ou Pd déposés sur TiO₂ nanostructuré dopé", Université du Littoral-Côte d'Opale, 2012.
- [69] E. Finocchio, G. Busca, V. Lorenzelli, and V. S. Escribanob, "FTIR studies on the selective oxidation and combustion of light hydrocarbons at metal oxide surfaces. Part 2.-Propane and propene oxidation on Co₃O₄", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 92, pp. 1587–1593, 1996.
- [70] E. Genty, S. Si, and R. Cousin, "Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling

- for the toluene total oxidation in presence of CoAlCe catalyst”, *Catal. Today*, vol. In press, 2018.
- [71] J. J. Spivey and J. B. Butt, “Literature review: deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds”, *Catal. Today*, vol. 11, pp. 465–500, 1992.
- [72] L. Dussault, “Etude physico-chimique d’oxydes mixtes issus d’hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone”, Thèse de doctorat de l’Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2005.
- [73] S. Komarneni, N. Kozai, and R. Roy, “Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy,” *J. Mater. Chem.*, vol. 8, pp. 1329–1331, 1998.
- [74] Z. Yang, R. Polder, and J. M. C. Mol, “Modified hydrotalcites as chloride scavengers and inhibitor release agents for improved corrosion protection of reinforced concrete”, *Heron*, vol. 62, pp. 61–84, 2017.
- [75] R. Allmann, “The crystal structure of pyroaurite”, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 24, pp. 972–977, 1968.
- [76] H. F. W. Taylor, “Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite”, *Mineral. Mag.*, vol. 37, pp. 338–342, 1969.
- [77] F. Thevenot, R. Szymanski, and P. Chaumette, “Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds”, *Clays Clay Miner.*, vol. 37, pp. 396–402, 1989.
- [78] F. Millange, R. I. Walton, L. Lei, and D. O’Hare, “Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 1990–1994, 2000.
- [79] M. C. Gastuche, G. Brown, and M. M. Mortland, “Mixed Magnesium-Aluminium Hydroxides”, *Clay Miner.*, vol. 7, pp. 177–192, 1967.
- [80] J. J. Bravo-Suárez, E. A. Páez-Mozo, and S. T. Oyama, “Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach”, *Quim. Nov.*, vol. 27, pp. 601–614, 2014.
- [81] J. Carpentier, “Synthèse et caractérisation d’oxydes mixtes à base de cuivre, de cobalt et de fer dérivés de précurseurs de type hydrotalcite destinés à l’oxydation totale du toluène”, Thèse de doctorat de l’Université du Littoral-Côte d’Opale, 2003.
- [82] R. Mrad, “Etude de la dégradation catalytique simultanée de NO_x / COV”, Thèse de doctorat de l’Université du Littoral Côte d’Opale, 2016.
- [83] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications”, *Catal. Today*, vol. 11, pp. 173–301, 1991.
- [84] S. Miyata and T. Kumura, “Synthesis of New Hydrotalcite-Like Compounds and Their Physico-Chemical Properties”, *Chem. Lett.*, vol. 2, pp. 843–848, 1973.
- [85] M. Zubair, M. Daud, G. McKay, F. Shehzad, and M. A. Al-harhi, “Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, pp. 279–292, 2017.

- [86] W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, and T. T. Tsotsis, "A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, pp. 2945–2953, 2002.
- [87] Z. P. Xu and H. C. Zeng, "A new approach for design and synthesis of Coll and Coll,III hydroxide materials", *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, pp. 187–196, 2000.
- [88] R. L. Frost, W. Martens, Z. Ding, J. T. Kloprogge, and T. E. Johnson, "The role of water in synthesised hydrotalcites of formula Mg_xZn_{6-x}Cr₂(OH)₁₆(CO₃).4H₂O and Ni_xCo_{6-x}Cr₂(OH)₁₆(CO₃).4H₂O - an infrared spectroscopic study", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 59, pp. 291–302, 2003.
- [89] Z. Meng, Y. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, and L. Liu, "Novel synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from zinc hydroxide", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 799–803, 2017.
- [90] V. Ambrogi, G. Fardella, G. Grandolini, M. Nocchetti, and L. Perioli, "Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs", *J. Pharm. Sci.*, vol. 92, pp. 1407–1418, 2003.
- [91] L. Perioli, V. Ambrogi, C. Rossi, L. Latterini, M. Nocchetti, and U. Costantino, "Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability: Hydrotalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, pp. 1079–1083, 2006.
- [92] U. Costantino, M. Nocchetti, L. Tammara, and V. Vittoria, "Modified hydrotalcite-like compounds as active fillers of biodegradable polymers for drug release and food packaging applications", *Recent Pat. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 218–230, 2012.
- [93] M. Tong, H. Chen, Z. Yang, and R. Wen, "The Effect of Zn-Al-Hydrotalcites Compositated with Calcium Stearate and β-Diketone on the Thermal Stability of PVC", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 12, pp. 1756–1766, 2011.
- [94] B. Thangaraj, C. Jayaraj, R. Srinivasan, and S. Ayyamperumal, "Diaminosilane-functionalized on silicate-stabilised hydrotalcite (MA-HTSi-DA): As potential catalyst for nitro-aldol condensation", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 409, pp. 11–18, 2015.
- [95] G. Santos, A. H. Munteer, C. Roberto, L. Miguelina, S. Henrique, B. Dias, and P. Romana, "Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent", *J. Environ. Manage.*, vol. 211, pp. 154–163, 2018.
- [96] K. Abderrazek, F. Srasra, and E. Srasra, "Synthesis and characterization of [Zn–Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity", *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 229–235, 2016.
- [97] A. Di Fronzo, C. Pirola, A. Comazzi, F. Galli, C. L. Bianchi, A. Di Michele, R. Vivani, M. Nocchetti, M. Bastianini, and D. C. Boffito, "Co-based hydrotalcites as new catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis process", *Fuel*, vol. 119, pp. 62–69, 2014.
- [98] Y. Tsai, X. Mo, A. Campos, J. G. Goodwin, and J. J. Spivey, "General Hydrotalcite supported Co catalysts for CO hydrogenation", *Appl. Catal. A Gen.* vol. 396, pp. 91–100, 2011.

- [99] P. Marocco, E. Alexandru, E. Giglio, D. Ferrero, C. Mebrahtu, A. Lanzini, S. Abate, S. Bensaid, S. Perathoner, M. Santarelli, and G. Centi, "CO₂ methanation over Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst: Experimental characterization and kinetic study", *Fuel*, vol. 225, pp. 230–242, 2018.
- [100] D. Wierzbicki, R. Baran, M. Motak, M. Elena, T. Grzybek, P. Da, and P. Glatzel, "Examination of the influence of La promotion on Ni state in hydrotalcite-derived catalysts under CO₂ methanation reaction conditions: Operando X-ray absorption and emission spectroscopy investigation", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, pp. 409–419, 2018.
- [101] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, and H. Wang, "Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 761–780, 2018.
- [102] T. Qi, Y. Yang, Y. Wu, J. Wang, P. Li, and J. Yu, "Sorption-enhanced methanol steam reforming for hydrogen production by combined copper-based catalysts with hydrotalcites", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 127, pp. 72–82, 2018.
- [103] S. Bepari, S. Basu, N. C. Pradhan, and A. K. Dalai, "Steam reforming of ethanol over cerium-promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite catalysts", *Catal. Today*, vol. 291, pp. 47–57, 2017.
- [104] D. Y. Kalai, K. Stangeland, H. Li, and Z. Yu, "The effect of La on the hydrotalcite derived Ni catalysts for dry reforming of methane", *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 3721–3726, 2017.
- [105] H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. Da, and M. Elena, "La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures", *Fuel*, vol. 182, pp. 8–16, 2016.
- [106] F. Kovanda and K. Jiráková, "Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds", *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, pp. 305–316, 2011.
- [107] R. Mrad, R. Cousin, C. Poupin, A. Aboukaïs, and S. Siffert, "Propene oxidation and NO reduction over MgCu-Al(Fe) mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds", *Catal. Today*, vol. 257, pp. 98–103, 2015.
- [108] A. E. Palomares, J. M. Lopez-Nieto, F. J. Lazaro, A. Lopez, and A. Corma, "Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 20, pp. 257–266, 1999.
- [109] K. Goh, T. Lim, and Z. Dong, "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review", *Water Res.*, vol. 42, pp. 1343–1368, 2008.
- [110] E. Genty, R. Cousin, S. Capelle, C. Gennequin, and S. Siffert, "Catalytic oxidation of toluene and CO over nanocatalysts derived from hydrotalcite-like compounds (X₆²⁺ Al₂³⁺): Effect of the bivalent cation", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 16, pp. 2802–2811, 2012.
- [111] E. Genty, "Synthèse par méthodes conventionnelles ou non d'oxydes mixtes par voie hydrotalcite : Application pour l'oxydation des COV et du CO", Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale, 2014.

- [112] E. Genty, J. Brunet, R. Pequeux, S. Capelle, S. Siffert, and R. Cousin, "Effect of Ce substituted hydrotalcite-derived mixed oxides on total catalytic oxidation of air pollutant", *Mater. Today Proc.*, vol. 3, pp. 277–281, 2016.
- [113] C. Gennequin, R. Cousin, J.-F. Lamonier, S. Siffert, and A. Aboukaïs, "Toluene total oxidation over Co supported catalysts synthesised using " memory effect " of Mg–Al hydrotalcite", *Catal. Commun.*, vol. 9, pp. 1639–1643, 2008.
- [114] A. Białas, M. Mazur, P. Natka, B. Dudek, M. Kozak, A. Wach, and P. Ku, "Hydrotalcite-derived cobalt – aluminum mixed oxide catalysts for toluene combustion", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 297–303, 2016.
- [115] A. Pérez, R. Molina, and S. Moreno, "General Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA precursors", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 477, pp. 109–116, 2014.
- [116] C. Gennequin, S. Kouassi, L. Tidahy, R. Cousin, J.F. Lamonier, G. Garçon, P. Shirali, F. Cazier, A. Aboukaïs, S. Siffert, "Co–Mg–Al oxides issued of hydrotalcite precursors for total oxidation of volatile organic compounds. Identification and toxicological impact of the by-products", *C. R. Chim.*, vol. 13, pp. 494–501, 2010.
- [117] D. A. Aguilera, A. Perez, R. Molina, and S. Moreno, "Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, pp. 144–150, 2011.
- [118] D. Li, Y. Ding, X. Wei, Y. Xiao, and L. Jiang, "Cobalt-aluminum mixed oxides prepared from layered double hydroxides for the total oxidation of benzene", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 507, pp. 130–138, 2015.
- [119] N. T. Thao and H. H. Trung, "Selective oxidation of styrene over Mg–Co–Al hydrotalcite like-catalysts using air as oxidant", *Catal. Commun.*, vol. 45, pp. 153–157, 2014.
- [120] E. Conterosito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, and M. Milanesio, "Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques", *Inorganica Chim. Acta*, vol. 470, pp. 36–50, 2018.
- [121] U. Sikander, S. Sufian, and M. A. Salam, "A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 19851–19868, 2017.
- [122] J. T. Klopogge and R. L. Frost, "Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites", *J. Solid State Chem.*, vol. 146, pp. 506–515, 1999.
- [123] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, and H. He, "Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio", *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 708–715, 2006.
- [124] O. Lorret, "Synthesis and characterization of Pt/Mg(Al)O catalysts obtained from layered double hydroxides by different routes", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 103, pp. 48–56, 2007.

- [125] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Gra, and D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, pp. 229–247, 2000.
- [126] V. Borau, R. Ruiz, and F. J. Urbano, "Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the Sol-Gel Method", *J. Solid State Chem.*, vol. 168, pp. 156–161, 2002.
- [127] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, and F. Figueras, "Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture", *Langmuir*, vol. 12, pp. 189–192, 1996.
- [128] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, "New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds—Characterisation and Properties of the Obtained Materials", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1998, pp. 1439–1446, 1998.
- [129] M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalakshmi, V. S. Jaya, and B. Sridhar, "Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis", *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, pp. 347–359, 2005.
- [130] M. Espitia-Sibaja, M. Munoz, S. Moreno, and R. Molina, "Effects of the cobalt content of catalysts prepared from hydrotalcites synthesized by ultrasound-assisted coprecipitation on hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol (OSRE)", *Fuel*, vol. 194, pp. 7–16, 2017.
- [131] Y. Zhong, Q. Yang, K. Luo, X. Wu, X. Li, Y. Liu, and W. Tang, "Fe (II)– Al (III) layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromate", *J. Hazard. Mater.*, vol. 250–251, pp. 345–353, 2013.
- [132] M. Muñoz, S. Moreno, and R. Molina, "Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo–MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 12284–12294, 2017.
- [133] P. Benito, F. M. Labajos, J. Rocha, and V. Rives, "Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds : Influence of the composition and the irradiation conditions", *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, pp. 292–302, 2008.
- [134] S. Azalim, "Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de zirconium, cérium et manganèse, massiques ou supportés sur monolithe, destinés à l'oxydation catalytique totale du 1-butanol", Thèse de doctorat de l'Université Lille 1, 2011.
- [135] P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Próchniak, R. Bicki, and P. Wiercioch, "General Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor — In situ XRD studies", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 464–465, pp. 339–347, 2013.
- [136] K. Takehira, "Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application", *Appl. Clay Sci.*, vol. 136, pp. 112–141, 2017.
- [137] S. Miyata, "Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds", *Clays Clay Miner.*, vol. 31, pp. 305–311, 1983.

- [138] P. Benito, F. M. Labajos, and V. Rives, "Microwaves and layered double hydroxides : A smooth understanding", *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, pp. 1459–1471, 2009.
- [139] G. Fetter, F. Hernandez, A. M. Maubert, V. Lara, and P. Bosch, "Microwave Irradiation Effect on Hydrotalcite Synthesis", *J. porous Mater.*, vol. 4, pp. 27–30, 1997.
- [140] Z. Jubri, M. Z. Hussein, A. Yahaya, and Z. Zainal, "The effect of microwave-assisted synthesis on the physico-chemical properties of pamoate-intercalated layered double hydroxide", *Nanosci. methods*, vol. 1, pp. 152–163, 2012.
- [141] S. A. Galema, "Microwave chemistry", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, pp. 233–238, 1997.
- [142] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, and P. A. Ramakrishnan, "Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves", *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 882–895, 1999.
- [143] N. Lingaiah, P. S. S. Prasad, P. K. Rao, L. E. Smart, and F. J. Berry, "Studies on magnesia supported mono- and bimetallic Pd-Fe catalysts prepared by microwave irradiation method", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 213, pp. 189–196, 2001.
- [144] C. Rougier, "Etude des interactions entre la bactérie *Escherichia coli* et les micro-ondes appliquées en mode discontinu dans des conditions faiblement thermiques", Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2003.
- [145] D. Grossin, "Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières", Thèse de doctorat de l'Université de Caen, 2006.
- [146] J. Croquesel, "Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma", Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, 2015.
- [147] T. Durka, "Microwave effects in heterogeneous catalysis : Application to gas-solid reactions for hydrogen production", Mémoire de master de Warsaw University of Technology, 2013.
- [148] L. Hanna-wakim, "Effet d'un chauffage micro-ondes et conventionnel sur la thermorésistance d'une *Salmonelle* traitée dans un produit à basse activité d'eau. Conséquences sur la qualité du produit", Thèse de doctorat de l'Ecole nationale supérieure d'industries agricoles et alimentaires (ENSIA), 2008.
- [149] G.-A. Stefanoiu, E. E. Tanase, A. C. Mitelut, and M. Elena Popa, "Unconventional treatments of food: Microwave vs. Radiofrequency", *Agric. Agric. Sci. Procedia*, vol. 10, pp. 503–510, 2016.
- [150] Y. Zhu and F. Chen, "Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase", *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 6462–6555, 2014.
- [151] A. Ayala, G. Fetter, E. Palomares, and P. Bosch, "CuNi/Al hydrotalcites synthesized in presence of microwave irradiation", *Mater. Lett.*, vol. 65, pp. 1663–1665, 2011.
- [152] O. Bergadà, I. Vicente, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J. E. Sueiras, and O. Bergada, "Microwave effect during aging on the porosity and basic properties of hydrotalcites",

- Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 101, pp. 363–373, 2007.
- [153] J. A. Rivera, G. Fetter, and P. Bosch, “Microwave power effect on hydrotalcite synthesis”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 89, pp. 306–314, 2006.
- [154] Z. Zhang and X. Mei, “Preparation of PO_4^{3-} $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ anion pillared nanocrystalline Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides in microwave field”, *Chinese Chem. Lett.*, vol. 15, pp. 867–870, 2004.
- [155] A. Vaccari, “Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays”, *Catal. Today*, vol. 41, pp. 53–71, 1998.
- [156] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, internet Version 2005*, <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC PRESS, 2005. Consulté le 13 octobre 2018.
- [157] M. Mokhtar, A. Inayat, J. Ofili, and W. Schwieger, “Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, pp. 176–181, 2010.
- [158] S. Ribet, D. Tichit, B. Coq, B. Ducourant, and F. Morato, “Synthesis and Activation of Co-Mg-Al Layered Double Hydroxides”, *J. Solid State Chem.*, vol. 142, pp. 382–392, 1999.
- [159] M. Gabrovska, R. Edreva-Kardjieva, K. Tenchev, P. Tzvetkov, A. Spojakina, and L. Petrov, “Effect of Co-content on the structure and activity of Co-Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 399, pp. 242–251, 2011.
- [160] A. Pérez, J. F. Lamonier, J. M. Giraudon, R. Molina, and S. Moreno, “Catalytic activity of Co-Mg mixed oxides in the VOC oxidation: Effects of ultrasonic assisted in the synthesis”, *Catal. Today*, vol. 176, pp. 286–291, 2011.
- [161] S. Kannan and C. S. Swamy, “Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites”, *Catal. Today*, vol. 53, pp. 725–737, 1999.
- [162] L. Chmielarz and A. We, “Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Hydrotalcite Originated Mg–Cu–Fe Mixed Metal Oxides”, *Catal. Letters*, vol. 141, pp. 1345–1354, 2011.
- [163] Q. Tao, B. J. Reddy, H. He, R. L. Frost, P. Yuan, and J. Zhu, “Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, pp. 869–875, 2008.
- [164] J. Fahel, “Intercalation de dicarboxylates et d’acides aminés dans des hydroxydes doubles lamellaires : relation composition-structure”, Thèse de doctorat de l’Université de Lorraine, 2016.
- [165] K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, “An Acidic Layered Clay Is Combined with A Basic Layered Clay for One-Pot Sequential Reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 9674–9675, 2005.
- [166] Y. Xu, Z. Wang, L. Tan, Y. Hong Yan, U. Zhao, H. Duan, and Y.-F. Song, “Interface Engineering of High-Energy Faceted $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Heterostructured Catalysts Derived from Layered

- Double Hydroxide Nanosheets”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, pp. 5259–5267, 2018.
- [167] P. Li, C. He, J. Cheng, C. Y. Ma, B. J. Dou, and Z. P. Hao, “Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, pp. 570–579, 2011.
- [168] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, and A. Auroux, “Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, pp. 590–599, 2011.
- [169] T. S. Stanimirova, N. Piperov, N. Petrova, and G. Kirov, “Thermal Evolution of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcites”, *Clay Miner.*, vol. 39, pp. 177–191, 2004.
- [170] J. Pérez-Ramírez and S. Abelló, “Thermal decomposition of hydrotalcite-like compounds studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM). Comparison with TGA and DTA”, *Thermochim. Acta*, vol. 444, pp. 75–82, 2006.
- [171] L. Q. Qwabe, H. B. Friedrich, and S. Singh, “Preferential oxidation of CO in a hydrogen rich feed stream using Co–Fe mixed metal oxide catalysts prepared from hydrotalcite precursors”, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 404–405, pp. 167–177, 2015.
- [172] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, “Recommendations for the characterization of porous solids”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, pp. 1739–1758, 1994.
- [173] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”, *Vol. Area Distrib. Porous Subst.*, vol. 73, pp. 373–380, 1951.
- [174] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Iewellyn and G. Maurin, "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principle, Methodology and Applications", 2nd Edition, Academic Press, New York, 2013.
- [175] O. D. Pavel, D. Tichit, and I. C. Marcu, “Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides”, *Appl. Clay Sci.*, vol. 61, pp. 52–58, 2012.
- [176] T. Lopez, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gmez, and E. Ramos, “DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties”, *Mater. Lett.*, vol. 31, pp. 311–316, 1997.
- [177] J. Theo Klopogge and R. L. Frost, “Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 184, pp. 61–71, 1999.
- [178] C. W. Tang, C. Bin Wang, and S. H. Chien, “Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS”, *Thermochim. Acta*, vol. 473, pp. 68–73, 2008.
- [179] M. Jabłońska, L. Chmielarz, A. Wegrzyn, K. Guzik, Z. Piwowarska, S. Witkowski, R. I. Walton, P. W. Dunne, and F. Kovanda, “Thermal transformations of Cu-Mg (Zn)-Al(Fe) hydrotalcite-like materials into metal oxide systems and their catalytic activity in selective oxidation of

- ammonia to dinitrogen”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, pp. 731–747, 2013.
- [180] E. Amini, M. Rezaei, and M. Sadeghinia, “Low temperature CO oxidation over mesoporous CuFe_2O_4 nanopowders synthesized by a novel sol-gel method”, *Chinese J. Catal.*, vol. 34, pp. 1762–1767, 2013.
- [181] Y. Ji, Z. Zhao, A. Duan, G. Jiang, and J. Liu, “Comparative Study on the Formation and Reduction of Bulk and Al_2O_3 -Supported Cobalt Oxides by H_2 -TPR Technique”, *J. Phys. Chem.*, vol. 113, pp. 7186–7199, 2009.
- [182] M. Zawadzki and J. Okal, “Effect of Co and Fe substitution on catalytic VOCs removal on zinc aluminate”, *Catal. Today*, vol. 257, pp. 136–143, 2015.
- [183] F. L. Zan, Y. Q. Ma, Q. Ma, G. H. Zheng, Z. X. Dai, M. Z. Wu, G. Li, Z. Q. Sun, and X. S. Chen, “One-step hydrothermal synthesis and characterization of high magnetization $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ nanocomposite permanent magnets”, *J. Alloys Compd.*, vol. 553, pp. 79–85, 2013.
- [184] W. B. Li, W. B. Chu, M. Zhuang, and J. Hua, “Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions”, *Catal. Today*, vol. 93–95, pp. 205–209, 2004.
- [185] C. Liu, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, “Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, pp. 37–45, 2000.
- [186] K. Yan, X. Wu, X. An, and X. Xie, “Facile synthesis and catalytic property of spinel ferrites by a template method”, *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 405–408, 2013.
- [187] J. Carpentier, “Synthèse et caractérisation d’oxydes mixtes à base de cuivre, de cobalt et de fer dérivés de précurseurs de type hydrotalcite destinés à l’oxydation totale du toluène”, Thèse de doctorat de l’Université du Littoral Côte d’Opale, 2003.
- [188] D. M. P. Mingos and D. R. Baghurst, “Application of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 20, pp. 1–47, 1991.
- [189] Biotage, “Initiator Getting Started Guide”, 2005.
- [190] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Velty, “Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures”, *J. Catal.*, vol. 225, pp. 316–326, 2004.
- [191] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, and J. E. Sueiras, “Preparation and Activity of Cu–Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions”, *J. Catal.*, vol. 324, pp. 311–324, 1999.
- [192] H. Wang, X. Xiang, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, “Investigation of the structure and surface characteristics of Cu–Ni–M(III) mixed oxides (M Al, Cr and In) prepared from layered double hydroxide precursors”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 6945–6952, 2009.
- [193] S. G. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva, and D. Mehandjiev, “Preparation and

- characterization of a higher cobalt oxide”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 60, pp. 39–43, 1999.
- [194] K. Parida, L. Mohapatra, and N. Baliarsingh, “Effect of Co^{2+} substitution in the framework of carbonate intercalated Cu/Cr LDH on structural, electronic, optical, and photocatalytic properties”, *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 22417–22424, 2012.
- [195] V. Rives, A. Dubey, and S. Kannan, “Synthesis, characterization and catalytic hydroxylation of phenol over CuCoAl ternary hydrotalcites”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, pp. 4826–4836, 2001.
- [196] O. Bergadà, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, and J. E. Sueiras, “Effective catalysts, prepared from several hydrotalcites aged with and without microwaves, for the clean obtention of 2-phenylethanol”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 331, pp. 19–25, 2007.
- [197] M. Herrero, P. Benito, F. M. Labajos, and V. Rives, “Nanosize cobalt oxide-containing catalysts obtained through microwave-assisted methods”, *Catal. Today*, vol. 128, pp. 129–137, 2007.
- [198] P. Benito, F. M. Labajos, J. Rocha, and V. Rives, “Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 94, pp. 148–158, 2006.
- [199] F. M. Labajos, V. Rives, and M. A. A. Ulibarri, “Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials”, *J. Mater. Sci.*, vol. 27, pp. 1546–1552, 1992.
- [200] A. H. Z. Yu, D. Chen, M. Rønning, T. Vrålstad, E. Ochoa-Fernández, “Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni-Fe-Al hydrotalcite derived catalysts”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 338, pp. 136–146, 2008.
- [201] J. Jacob, L. H. L. L. Chia, and F. Y. C. C. Boey, “Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials”, *J. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 5321–5327, 1995.
- [202] D. Tichit, A. Rolland, F. Prinetto, G. Fetter, M. De Jesus, A. Valenzuela, P. Bosch, C. Ifm, and V. P. Giuria, “Comparison of the structural and acid – base properties of Ga- and Al-containing layered double hydroxides obtained by microwave irradiation and conventional ageing of synthesis gels”, *J. Mater. Chem.*, vol. 12, pp. 3832–3838, 2002.
- [203] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, pp. 1051–1069, 2015.
- [204] N. Bonnard, M. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, D. Lafon, B. La Rocca, and U. Tilisations, “DANGER”, *inrs*, 2012. .
- [205] M. Ousmane, L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, G. Deganello, L. Retailleau, A. Boreave, and A. Giroir-fendler, “Supported Au catalysts for low-temperature abatement of propene and toluene , as model VOCs: Support effect”, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, pp. 629–637, 2011.

- [206] A. H. Iglesias, O. P. Ferreira, D. X. Gouveia, A. G. Souza, and A. C. De Paiva, "Structural and thermal properties of Co–Cu–Fe hydrotalcite-like compounds", *J. Solid State Chem.*, vol. 178, pp. 142–152, 2005.
- [207] M. E. Pérez Bernal, R. J. R. Casero, and V. Rives, "Preparation and properties of Co-Fe mixed oxides obtained by calcination of layered double hydroxides", *Ceramics-Silikaty*, vol. 48, pp. 145–154, 2004.
- [208] S. Kannan, S. Velu, V. Ramkumar, and C. S. Swamy, "Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites", *J. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 1462–1468, 1995.
- [209] F. Leroux, E. M. Moujahid, C. Taviot-Guého, and J.-P. Besse, "Effect of layer charge modification for Co-Al layered double hydroxides: Study by X-ray absorption spectroscopy", *Solid State Sci.*, vol. 3, pp. 81–92, 2001.
- [210] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Gazzano, and D. Tonelli, "Electrochimica Acta Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition", *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 1027–1033, 2009.
- [211] P. B. Gregoire, "Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire", Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, 2012.
- [212] A. Biabani-Ravandi and M. Rezaei, "Low temperature CO oxidation over Fe-Co mixed oxide nanocatalysts", *Chem. Eng. J.*, vol. 184, pp. 141–146, 2012.
- [213] D. C. Carvalho, N. A. Ferreira, J. M. Filho, O. P. Ferreira, J. M. Soares, and A. C. Oliveira, "Ni–Fe and Co–Fe binary oxides derived from layered double hydroxides and their catalytic evaluation for hydrogen production", *Catal. Today*, vol. 250, pp. 155–165, 2015.
- [214] M. Thommes and K. A. Cychosz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials : progress and challenges", *Adsorption*, vol. 20, pp. 233–250, 2014.
- [215] F. Li, L. Zhang, D. G. Evans, and X. Duan, "Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 244, pp. 169–177, 2004.
- [216] W. Xie, H. Peng, and L. Chen, "Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 246, pp. 24–32, 2006.
- [217] R. Benoit, "Technique d'analyse XPS", www.sciencefrance.com/techniques/xps/XPS.html. Consulté le 13 octobre 2018.
- [218] A. Rokici, P. Natka, B. Dudek, M. Drozdek, L. Lity, and P. Ku, "Co₃O₄-pillared montmorillonite catalysts synthesized by hydrogel-assisted route for total oxidation of toluene", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 195, pp. 59–68, 2016.
- [219] D. Sharma, V. Ganesh, and A. Sakthivel, "Rhodium incorporated monometallic cobalt hydrotalcite-type materials: Preparation and its applications for the hydroformylation of alkenes", *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 555, pp. 155–160, 2018.

- [220] V. A. Online, "Silicate anion intercalated cobalt-aluminium hydrotalcite (CoAl-HT-Si): a potential catalyst for alcohol oxidation", *R. Soc. Chem.*, vol. 4, pp. 11188–11196, 2014.
- [221] L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, and G. Deganello, "Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, pp. 217–227, 2006.
- [222] Z. Boukha, J. González-prior, B. De Rivas, J. R. González-velasco, R. López-fonseca, and J. I. Gutiérrez-ortiz, "Synthesis, characterisation and behaviour of Co/hydroxyapatite catalysts in the oxidation of 1,2- dichloroethane", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 190, pp. 125–136, 2016.
- [223] J.-M. Lee, J.-W. Kim, J.-S. Lim, T.-J. Kim, S.-D. Kim, S.-J. Park, and Y.-S. Lee, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Cobalt Supported Multi-walled Carbon Nanotubes Prepared by Different Precursors", *Carbon Lett.*, vol. 8, pp. 120–126, 2007.
- [224] Z. Zhu, G. Lu, Z. Zhang, Y. Guo, Y. Guo, and Y. Wang, "Highly active and stable Co₃O₄/ZSM-5 catalyst for propane oxidation: Effect of the preparation method", *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 1154–1164, 2013.
- [225] A. Griboval-Constant, A. Butel, V. V. Ordonsky, P. A. Chernavskii, and A. Y. Khodakov, "Cobalt and iron species in alumina supported bimetallic catalysts for Fischer-Tropsch reaction", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 481, pp. 116–126, 2014.
- [226] S. J. Gerber and E. Erasmus, "Electronic effects of metal hexacyanoferrates: An XPS and FTIR study", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 203, pp. 73–81, 2018.
- [227] D. Klissurski, E. Uzunova, and K. Ivanov, "Binary spinel cobaltites of nickel, copper and zinc as precursors of catalysts for carbon oxides methanation", *Catal. Letters*, vol. 15, pp. 385–391, 1992.
- [228] M. Arco, R. Trujillano, and V. Rives, "Cobalt-iron hydroxycarbonates and their evolution to mixed oxides with spinel structure", *J. Mater. Chem.*, vol. 8, pp. 761–767, 1998.
- [229] Y. Hammiche-Bellal, N. Zouaoui-Mahzoul, and I. Lounas, "Cobalt and cobalt-iron spinel oxides as bulk and silica supported catalysts in the ethanol combustion reaction", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 426, pp. 97–106, 2017.
- [230] E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournès, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, and L. Petrov, "Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 300, pp. 170–180, 2006.
- [231] F. Kovanda, T. Rojka, J. Dobesova, V. Machovicb, P. Bezdickac, L. Obalovad, K. Jiratovae, and T. Grygarc, "Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic properties", *J. Solid State Chem.*, vol. 179, pp. 812–823, 2006.
- [232] P. Lakshmanan, L. Delannoy, V. Richard, C. Méthivier, C. Potvin, and C. Louis, "Total oxidation of propene over Au/xCeO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the CeO₂ loading and the activation treatment", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 96, pp. 117–125, 2010.

- [233] Z. Zhang, M. Chen, and W. Shangguan, "Low-temperature SCR of NO with propylene in excess oxygen over the Pt/TiO₂ catalyst", *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 1330–1333, 2009.
- [234] G. Caeiro, J. M. Lopes, P. Magnoux, P. Ayrault, and F. R. Ribeiro, "A FT-IR study of deactivation phenomena during methylcyclohexane transformation on H-USY zeolites: Nitrogen poisoning, coke formation, and acidity–activity correlations", *J. Catal.*, vol. 249, pp. 234–243, 2007.
- [235] M. Guisnet and P. Magnoux, "Organic chemistry of coke formation", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, pp. 83–96, 2001.
- [236] M. Hosseini, S. Siffert, R. Cousin, A. Aboukaïs, Z. Hadj-Sadok, and B.-L. Su, "Total oxidation of VOCs on Pd and/or Au supported on TiO₂/ZrO₂ followed by "operando" "DRIFT", *C. R. Chim.*, vol. 12, pp. 654–659, 2009.
- [237] P. Basu, J. Broughton, and D. E. Elliott, "Combustion of single coal particles in fluidised beds", *Inst. Fuel Symp. Ser.*, vol. 1, p. A3, 1975.
- [238] M. M. Avedesian and J. F. Davidson, "Combustion of carbon particles in a fluidized bed", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, vol. 51, no. 1973, pp. 121, 1973.
- [239] S. Slaoui and T. Bounahmidi, "Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion du coke", *C. R. Chim.*, vol. 7, pp. 547–557, 2004.

Activités scientifiques

Ce travail de thèse a fait l'objet de différentes activités scientifiques et a été valorisé sous forme de publications, de communications orales et de communications par affiches.

Publications

- **Ultraquick synthesis of hydrotalcite-like compounds as efficient catalysts for the oxidation of volatile organic compounds**

Cynthia Abou Serhal, Isabelle Mallard, Christophe Poupin, Madona Labaki, Stéphane Siffert, Renaud Cousin

Comptes Rendus Chimie, vol. 21, pp. 993–1000, 2018

DOI: 10.1016/j.crci.2018.09.012

- **Nanocatalysts issued from Hydrotalcite precursors for toluene and CO total oxidation: comparison of preparation method**

Eric Genty, Cynthia Abou Serhal, Rebecca Al Khawaja, Hadi Dib, Madonna Labaki, Isabelle Mallard, Christophe Poupin, Stéphane Siffert and Renaud Cousin

Journal of Nanoscience and Nanotechnology – Special Issue: "Hierarchical Nanostructured Materials for Sustainable Catalysis, 2019

- **Effect of microwave irradiations parameters on Co/Fe hydrotalcite nanocatalysts for the total oxidation of VOCs**

Cynthia Abou Serhal, Isabelle Mallard, Christophe Poupin, Madona Labaki, Stéphane Siffert, Renaud Cousin

Accepted in European Journal of Inorganic Chemistry

DOI: 10.1002/ejic.201801528R1

Communications orales

- **Propene total oxidation over Co-Mg/Al-Fe mixed oxides synthesized via hydrotalcite route**

Cynthia Abou Serhal, Isabelle Mallard, Madona Labaki, Renaud Cousin, Stéphane Siffert
8th World Congress in Oxidation Catalysis (WCOC), Krakow (Pologne), 3-8 septembre 2017

- **Catalyseurs à base d'oxydes de cobalt et de fer préparés par la méthode micro-ondes : application à l'oxydation totale du propène**

Cynthia Abou Serhal, Isabelle Mallard, Christophe Poupin, Madona Labaki, Renaud Cousin, Stéphane Siffert

3^{ème} Colloque International Francophone Environnement et Santé (CES), Dunkerque (France), 23-25 octobre 2017

- **Non-conventional preparation of efficient metal oxides for VOCs oxidation**

Cynthia Abou Serhal, Isabelle Mallard, Christophe Poupin, Madona Labaki, Renaud Cousin, Stéphane Siffert

Fourth International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN),
Namur (Belgique), 16-20 juillet 2018

Communications par affiches

- **Oxydation totale du propène sur des catalyseurs à base de métaux de transition préparés par la voie hydrotalcite**

Cynthia Abou Serhal, Madona Labaki, Renaud Cousin, Stéphane Siffert

23rd International Scientific Conference: Research and Science in the Service of Humanity - The Lebanese Association for the Advancement of Science (LAAS), Beyrouth (Liban), 6-7 avril 2017

- **Effect of microwave irradiations on the catalytic activity of Co-Mg/Al-Fe hydrotalcite like compounds for the total oxidation of VOCs**

Cynthia Abou Serhal, Isabelle Mallard, Christophe Poupin, Madona Labaki, Stéphane Siffert, Renaud Cousin

24th Scientific International Conference: Sciences, Social Equity and Sustainable Development- The Lebanese Association for the Advancement of Science (LAAS), Beyrouth (Liban), 25-26 avril 2018

- **Effet des irradiations micro-ondes sur l'activité catalytique des oxydes Co-Mg/Al-Fe de type hydrotalcite, comme précurseurs pour l'oxydation des COV**

Cynthia Abou Serhal, Isabelle Mallard, Christophe Poupin, Madona Labaki, Stéphane Siffert, Renaud Cousin

Groupe d'Etude en Catalyse (GECat), Trégunc (France), 22-25 mai 2018