



HAL
open science

Application de la cavitation acoustique au prétraitement de la biomasse lignocellulosique issue du lin et à l'élaboration de catalyseurs pour le reformage catalytique

Hamed Kalawoun

► To cite this version:

Hamed Kalawoun. Application de la cavitation acoustique au prétraitement de la biomasse lignocellulosique issue du lin et à l'élaboration de catalyseurs pour le reformage catalytique. Matériaux. Université du Littoral Côte d'Opale, 2023. Français. NNT : 2023DUNK0682 . tel-04524234

HAL Id: tel-04524234

<https://theses.hal.science/tel-04524234>

Submitted on 28 Mar 2024

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.



Thèse de Doctorat
Mention Chimie
Spécialité Chimie des matériaux

présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

de l'Université du Littoral Côte d'Opale

par

Hamed KALAWOUN

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Application de la cavitation acoustique au prétraitement de la biomasse lignocellulosique issue du lin et à l'élaboration de catalyseurs pour le reformage catalytique

Soutenue le 13 décembre 2023 devant le jury d'examen :

M. E. ABI-AAD, Professeur, Université du Littoral-Côte d'Opale
M^{me} C. LAMONIER, Professeur, Université de Lille
M. J.M. LÉVÊQUE, Docteur-HDR, Université Grenoble Alpes
M^{me} M. LABAKI, Professeur, Université Libanaise
M. F. DELATTRE, Professeur, Université du Littoral-Côte d'Opale
M. C. GENNEQUIN, Professeur, Université du Littoral-Côte d'Opale

Président
Rapporteuse
Rapporteur
Examinatrice
Directeur
Co-directeur



Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), sous la direction de Monsieur François DELATTRE et de Monsieur Cédric GENNEQUIN.

Je voudrais commencer par remercier Madame Carole LAMONIER, Professeur à l'Université de Lille et Monsieur Jean-Marc LÉVÊQUE, Docteur à l'Université Grenoble Alpes d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Edmond ABI-AAD, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale et Madame Madona LABAKI, Professeur à l'Université Libanaise d'avoir accepté d'être examinateurs de la thèse.

Je tiens aussi à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur François DELATTRE. Je le remercie pour sa confiance, son investissement dans ce travail, sa disponibilité durant toutes ces trois années. De plus, je le remercie pour son soutien moral et ses consignes qui m'ont beaucoup aidé à développer mes compétences de rédaction, de présentation et de discussion scientifique.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à mon co-directeur de thèse, Monsieur Cédric GENNEQUIN, pour ses conseils, son implication, ses remarques sur toutes les caractérisations des matériaux catalytiques.

Je voudrais également remercier Monsieur Stéphane SIFFERT, directeur de l'UCEIV, et Monsieur David LANDY, responsable de l'équipe Chimie Supramoléculaire de m'avoir m'accueilli au sein du laboratoire et de l'équipe.

Et j'aimerais remercier les membres de mon comité de suivi individuel (CSI), Monsieur Jaona RANDRIANALISOA, Maître de Conférences-HDR à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, Monsieur Xiajun LIU, Maître de Conférences à l'Université de technologie de Compiègne, Madame Carmen CIOTONEA, Maître de Conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale et Monsieur Bechara TAOUK, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Rouen Normandie qui m'ont aidé grâce, à leurs remarques et propositions de bien diriger mes travaux durant ma troisième année.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur Christophe POUPIN, Maître de Conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale, à Madame Lucette TIDAHY, Ingénieure

d'étude à l'Université du Littoral Côte d'Opale et à Monsieur Xavier SECORDEL, Ingénieur de Recherche à l'IRENE (Innovation Recherche en Environnement) pour toutes les analyses DRX, ATD/ATG, physisorption d'azote liquide et MEB-EDX effectués durant ces trois années. Et je remercie Madame Pardis SIMON, Ingénieure à l'Université des Sciences et Technologie de Lille, pour les analyses SPX.

Je tiens également à remercier Monsieur Steven RUELLAN, Ingénieur d'étude à l'Université du Littoral Côte d'Opale pour son aide dans la manipulation des dispositifs ultrasoniques et dans l'achat des produits et des matériels nécessaires pour réaliser un très bon travail.

J'aimerais remercier les trois stagiaires qui ont contribué dans ce travail, Stéphanie WATIN (étudiante en Master 2), Martin VANRECHEM (étudiant en Licence) et Quentin DELLYS (étudiant en école Nationale Supérieure de Chimie de Lille). Merci à Stéphanie pour avoir dirigé les travaux des deux autres stagiaires ainsi qu'aux petites escapades touristiques.

Avant d'oublier, j'adresse mes plus vifs remerciements à mes quatre collègues et amis : Muriel CHAGHOURI pour son aide dès le début de ma thèse dans la synthèse des matériaux catalytiques, dans la réalisation des tests catalytiques, dans l'organisation du travail et ses propositions pour rédiger une très bonne thèse. Michel OBEID pour tous les discussions ainsi que son très bon travail dans la rédaction de la revue que nous avons écrite ensemble. Merci à Nour JABER pour son aide au début de mon parcours afin de bien s'intégrer dans le laboratoire. Et un grand merci à Mariebelle TANNOUS, qui est un exemple de l'ami fidèle qui reste toujours à côté de toi dans les bons moments et dans ceux de doute et de faiblesse.

Je n'oublie pas de remercier les doctorants et les post-docs : Souleymane, Tarek, Rebecca, Aida, Stéphanie, Bao-Anh, Bouthayna, Bastien, Myriam, Layla, Sarah El Masri, Lilian, Madan, Sharad, Lamia, Marc, Margaux, Pedro, Abir, Hadhami, Yamina, Manon, Caroline, Thomas, Mireille, Perrine, Ali, Gauthier, Colwyne, Sarah Karneeb, Mahdi, Mamadou pour les plus beaux souvenirs.

Enfin, je ne pourrai terminer sans remercier ma famille, mes parents Mouhammad et Wassima, mes deux sœurs Bouchra et Sana et mon frère Rachid. J'espère toujours être à la hauteur de vos attentes. Je vous aime beaucoup.

Table des matières

Introduction générale	19
Partie 1 : Prétraitement ultrasonique des anas de lin en vue de sa valorisation pour la production de biogaz	28
Chapitre 1 : Etude bibliographique	29
1. La biomasse, une source d'énergie renouvelable	30
2. Le lin : une biomasse locale	31
2.1. Histoire du lin.....	31
2.2. Le secteur de lin en France.....	32
2.3. Les étapes de la culture du lin	32
3. L'anas de lin : un co-produit valorisable.....	34
3.1. Composition	35
3.2. Valorisation des anas de lin.....	36
4. Le biogaz, un carburant durable pour la chaleur, l'électricité et le transport.	36
4.1. Sources	37
4.2. Procédé de biométhanisation.....	37
4.3. Composition du biogaz.....	38
4.4. Méthodes d'épuration du biogaz	39
4.5. Stratégies d'amélioration de production du biogaz	40
4.5.1 Ajout d'additifs.....	40
4.5.2 Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique : un concept émergent de la méthanisation de deuxième génération	40
5. Généralités sur les ultrasons	47
5.1. Historique	47
5.2. Aspects généraux.....	47
5.3. Facteurs affectant l'activité ultrasonique.....	48
5.4. L'application d'ultrasons dans différents milieux et effets engendrés par le phénomène de la cavitation acoustique.....	50
5.5. En pratique, comment ça fonctionne ?	51
5.6. Les dispositifs ultrasoniques.....	52
5.7. Les applications de la sonochimie.....	53
6. Prétraitement ultrasonique de la biomasse	54
6.1. Prétraitement alcalin (NaOH) assisté par les ultrasons	57
6.2. Prétraitement oxydatif (H ₂ O ₂) assisté par les ultrasons	59
6.3. Prétraitement Fenton assisté par les ultrasons	59
7. Références bibliographiques	61

Chapitre 2 : Partie expérimentale	70
1. Matières premières	71
2. Prétraitement des anas de lin par les méthodes conventionnelles	71
2.1. Prétraitement alcalin (NaOH).....	72
2.2. Prétraitement par agent oxydant (H ₂ O ₂).....	72
2.3. Prétraitement Fenton	73
2.3.1. Le réactif Fenton.....	73
2.3.2. Mode opératoire.....	73
3. Prétraitement des anas de lin par l'assistance d'ultrasons	73
3.1. Les dispositifs ultrasoniques.....	74
3.1.1. La canalisation ultrasonique.....	74
3.1.2. La cuve multifréquences.....	75
3.2. Calibration des dispositifs ultrasoniques	75
3.3. Optimisation de la durée du prétraitement par l'eau dans la canalisation ultrasonique	77
3.4. Prétraitement alcalin (NaOH) et par agent oxydant (H ₂ O ₂) assisté par ultrasons dans la canalisation ultrasonique	78
3.5. Prétraitement alcalin (NaOH) et par agent oxydant (H ₂ O ₂) assisté par ultrasons dans la cuve multifréquence.....	78
3.6. Prétraitement Fenton assisté par ultrasons (Sono-Fenton)	79
4. Caractérisation des anas de lin après prétraitement	79
4.1. Dosages des phénols totaux par la méthode de Folin-Ciocalteu	79
4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	81
4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	81
4.4. Diffraction de Rayons X (DRX).....	81
5. Références bibliographiques	81
Chapitre 3 : Effets de la cavitation acoustique sur le prétraitement des anas de lin	83
1. Mise en place des prétraitements conventionnels.....	84
2. Caractérisation du matériel ultrasonique	86
3. Détermination de la durée optimale du prétraitement	87
4. Prétraitement alcalin (NaOH).....	89
4.1. Effet de la concentration massique de NaOH et des ultrasons sur la libération des phénols	89
4.2. Caractérisation des anas de lin prétraités à la soude.....	92
4.2.1. Diffraction de Rayons X (DRX).....	92
4.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	95
4.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	97
5. Prétraitement oxydatif (H ₂ O ₂)	103
5.1. Effet de la concentration de H ₂ O ₂ et des ultrasons sur la libération des phénols	103
5.2. Caractérisation des anas prétraités par H ₂ O ₂	107

5.2.1.	Diffraction de Rayons X (DRX).....	107
5.2.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	109
6.	Prétraitement par le réactif Fenton	111
6.1.	Effet du rapport ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et l'assistance d'ultrasons sur la libération des phénols	111
6.2.	Caractérisation des anas traités par le réactif Fenton	114
6.2.1.	Diffraction de Rayons X (DRX).....	114
6.2.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	115
7.	Conclusion.....	119
8.	Références bibliographiques	121
Annexe 1.....		126
Annexe 2.....		127
Partie 2 : Optimisation du protocole de synthèse par ultrasons d'hydrotalcite, précurseurs de catalyseurs pour une application dans le reformage à sec du méthane.....		131
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....		132
1.	Valorisation du biogaz en énergie propre.....	133
2.	Reformage à sec du méthane.....	135
2.1.	L'hydrogène : le vecteur d'énergie du futur.....	135
2.2.	Principe.....	137
2.3.	Etude thermodynamique et l'effet des conditions opératoires sur la conversion des gaz	138
2.4.	Catalyseurs du reformage à sec du méthane.....	139
2.5.	Désactivation du catalyseur.....	142
2.5.1.	Dépôt de carbone.....	142
2.5.2.	Frittage.....	143
2.5.3.	Oxydation des particules métalliques actives.....	143
3.	Stratégies d'amélioration des performances des catalyseurs appliqués au reformage à sec du méthane	144
3.1.	Catalyseurs bimétalliques.....	144
3.2.	Modification des supports	145
3.3.	Ajout des promoteurs	146
3.4.	Méthodes de synthèse.....	147
4.	Hydroxydes doubles lamellaires.....	148
4.1.	Définition et description structurale	148
4.2.	Caractéristiques et applications des HDL.....	149
4.3.	Les hydroxydes doubles lamellaires pour le reformage à sec du méthane.....	149
4.4.	Méthodes de synthèse.....	151
4.4.1.	La méthode de co-précipitation	151
4.4.2.	La méthode sol-gel	152

4.4.3. La méthode urée	152
4.4.4. La méthode hydrothermale.....	152
5. L'application des ultrasons dans la synthèse de composés HDL	153
6. Références bibliographiques.....	160
Chapitre 2 : Partie expérimentale.....	169
1. Synthèse des composés HDL par co-précipitation classique	170
2. Optimisation du protocole de synthèse des composés HDL par co-précipitation assistée par ultrasons	171
3. Synthèse des composés HDL par co-précipitation assistée par ultrasons	174
4. Caractérisations physicochimiques des solides obtenus.....	174
4.1. Diffraction de Rayons X (DRX).....	175
4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	176
4.3. Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétriques (ATG)	175
4.4. Physisorption d'azote liquide (N ₂ adsorption/désorption).....	177
4.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).....	178
4.6. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	179
5. Tests catalytiques	180
5.1. Dispositif expérimental	180
5.2. Conditions opératoires.....	181
5.3. Formules de calcul.....	182
6. Références bibliographiques.....	183
Chapitre 3 : Caractérisation physicochimique des solides et application au reformage à sec du méthane.....	184
1. Optimisation des différents paramètres des ultrasons (US) utilisés pour la synthèse du solide Ni ₂ Mg ₄ Al _{1,8} La _{0,2}	185
1.1. Effet d'ultrasons sur les étapes de précipitation et de maturation	185
1.2. Effet de la durée d'irradiation ultrasonique durant l'étape de précipitation	194
1.3. Effet de la température	198
1.4. Effet de la densité de puissance.....	200
1.5. Effet du mode de fonctionnement	202
2. Caractérisation approfondie.....	204
2.1. Microscopie Electronique à Balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX)	204
2.2. Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	206
3. Application des ultrasons pour la synthèse des solides Ni ₁ Co ₁ Mg ₄ Al _{1,8} La _{0,2} et Co ₂ Mg ₄ Al _{1,8} La _{0,2} de type hydrotalcite.....	210
3.1. Etude des solides avant traitement thermique	210
3.2. Etude des solides après traitement thermique.....	214

4. Evaluation de la performance des solides $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ dans le reformage à sec du méthane (RSM)	217
5. Caractérisation des solides $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ après reformage à sec du méthane.....	221
5.1. Analyse de la structure par Diffraction de Rayons X (DRX)	221
5.2. Etude du dépôt de carbone par Analyses Thermiques (ATD/ATG).....	225
6. Conclusion.....	229
7. Références bibliographiques	230
Annexe 1.....	236
Conclusion générale et perspectives.....	238
Résumé.....	243

Liste des abréviations et des sigles

AL : Anas de lin

ATD/ATG : Analyse Thermique Différentielle/Analyse Thermogravimétrique

COVs : Composés Organiques Volatils

Cp : co-précipitation

DRX : Diffraction de Rayons X

EDX : Energie Dispersive de rayons X

FE : Face externe

FI : Face interne

GES : Gaz à effet de serre

HDL : Hydroxydes doubles lamellaires

HT : Hydrotalcite

ICr : Indice de cristallinité

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MF : multifréquences

OM : Oxydes mixtes

RSM : Reformage à sec du méthane

S_{BET} : Surface spécifique

SPX : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

UCEIV : Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant

UE : Union Européenne

US : Ultrasons

V_p : Volume des pores

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1: Les quatre plateformes d'une bioraffinerie.	21
Figure 2: Stratégie globale de la valorisation de déchet de biomasse en énergie propre.	22
Figure 3: Cycle de valorisation des anas pour la production d'énergie propre.	23
Figure 4: Co-produits issus de la culture du lin et exemples d'applications.	24

Partie 1 : Chapitre 1

Figure 1: Evolution des surfaces françaises de lin textile et de la production de fibres longues. Source: Comité Interprofessionnel de la Production Agricole du Lin (CIPALIN) [18].	32
Figure 2: Fleuries du lin (a), arrachage (b), andains de lin en cours de rouissage au champ, lin vert après l'arrachage (c), lin en fin de rouissage (d).	33
Figure 3: Teillage des tiges de lin rouies (a), lin teillé (b).	33
Figure 4: Les anas de lin.	35
Figure 5: Etapes de production du biogaz par la biométhanisation ou par la digestion anaérobie.	37
Figure 6: Structure de la biomasse lignocellulosique et principe général d'un prétraitement adapté de [63], [64].	41
Figure 7: Méthodes conventionnelles de prétraitement.	42
Figure 8: Phénomène de la cavitation asymétrique.	50
Figure 9: Différents dispositifs ultrasoniques, a): bain, b) sonde, c) cup-horn; 1): eau, 2): solution, 3): irradiation ultrasonique, 4): générateur, 5): transducteur, 6): réacteur fermé.	52
Figure 10: Images MEB de la morphologie de surface du coque de pistache, (a) avant prétraitement et (b) après prétraitement US-NaOH [147].	57
Figure 11: Le rendement en glucose obtenus après hydrolyse enzymatique des échantillons prétraités sous différentes conditions [127].	58

Partie 1 : Chapitre 2

Figure 1: Les différents méthodes de prétraitement conventionnelles appliqués aux anas de lin.	72
Figure 2: (a) Schéma représentatif de la canalisation ultrasonique, (b) Dispositif Ultrasonic Lab750 SinapTec utilisé dans cette étude, (c) Réfrigérant et générateur Nextgen.	74
Figure 3: (a,b) La cuve multifréquence, (c) Les sondes radiales à l'intérieur de la cuve.	75
Figure 4: Montage de prétraitement des anas de lin dans la canalisation ultrasonique.	77
Figure 5: Montage de prétraitement ultrasonique des anas dans la cuve multifréquence.	78

Partie 1 : Chapitre 3

Figure 1: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la durée du prétraitement dans la canalisation.	88
Figure 2: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en NaOH. ...	89
Figure 3: Taux d'augmentation de la concentration en phénols dans les expériences menées dans la canalisation (22 kHz) et la cuve (100 kHz).	91
Figure 4: Profils DRX des anas de lin non prétraités et des anas traités par NaOH (0,3%) sans US, dans la canalisation (22 kHz) et la cuve (100 kHz).	93
Figure 5: Profil DRX des anas de lin prétraités par NaOH (0,8%) sans ultrasons.	94
Figure 6: Spectres IRTF des anas de lin non prétraités et des anas de lin prétraités par le NaOH (2%) dans la canalisation (22 kHz) et dans la cuve (100 kHz).	96

Figure 7: (a) coupe transversale d'une tige de lin, (b) schéma dessiné d'une partie de tige adaptée du référence [41].	97
Figure 8: Micrographies MEB des anas de lin non prétraités (AL-non prétraités) et des anas traités par l'eau (AL-eau) en face interne (FI) et face externe (FE).	98
Figure 9: Micrographies MEB des anas de lin prétraités à la soude (0,8%) et (2%) en face interne (FI) et face externe (FE).	99
Figure 10: Micrographie MEB des anas de lin prétraités par l'eau et par NaOH (0,8%) à 22 kHz en face interne (FI) et face externe (FE).	100
Figure 11: Micrographie MEB des anas de lin prétraités par l'eau et par NaOH (0,8%) à 100 kHz en face interne (FI) et face externe (FE).	101
Figure 12: Cartographie du sodium et d'oxygène dans les anas de lin traités par le NaOH dans la cuve (100 kHz) obtenues par la micro-analyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX).	102
Figure 13: Concentrations en phénols ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en H_2O_2 .	104
Figure 14: Taux d'augmentation de la concentration en phénols dans les expériences menées dans la canalisation (22 kHz) et la cuve (100 kHz).	106
Figure 15: Profils DRX des anas de lin non prétraités et des anas traités par H_2O_2 (1%) et (3%) sans US, dans la canalisation (22 kHz) et dans la cuve (100 kHz).	108
Figure 16: Micrographies MEB des anas de lin traités par H_2O_2 (3%) (AL- H_2O_2 -3%) en face interne (FI) et face externe (FE).	109
Figure 17: Micrographies MEB des anas de lin traités par H_2O_2 (3%) dans la cuve (AL- H_2O_2 -3% (100 kHz)) en face interne (FI) et face externe (FE).	110
Figure 18: Concentrations en phénols ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) extraits en fonction de différents rapports du réactif Fenton.	111
Figure 19: Taux d'augmentation de la concentration en phénols libérés lors des expériences sonofenton.	113
Figure 20: Profils DRX des anas de lin non prétraités et des anas traités par le réactif Fenton (7,56/330 mM) sans ultrasons et dans la canalisation (22 kHz).	114
Figure 21: Micrographies MEB des anas de lin non prétraités (AL-non prétraités) et des anas traités par le réactif Fenton (AL-Fenton-2/88 mM) en face interne (FI) et en face externe (FE).	116
Figure 22: Micrographies MEB des anas de lin prétraités par le réactif Fenton (AL-Fenton-22,22/978 mM) à 22 et à 100 kHz en face interne (FI).	117
Figure 23: Cartographie du fer, oxygène et soufre dans les anas de lin traités par le réactif fenton dans la canalisation ultrasonique obtenues par la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX).	118

Partie 2 : Chapitre 1

Figure 1: Applications du biogaz.	133
Figure 2: Matières premières et applications d'hydrogène.	136
Figure 3: (A) Equilibre thermodynamique à pression atmosphérique d'une mélange équimolaire CH_4/CO_2 , (B) Degrés de conversion de CH_4 et de CO_2 et le rapport H_2/CO correspondants adapté de la référence [19].	138
Figure 4: Représentation schématique de la structure d'un HDL.	148

Partie 2 : Chapitre 2

Figure 1: Schéma représentant la synthèse des composés HDL par la méthode classique de co-précipitation.	171
Figure 2: Montage de synthèse des composés HDL par la canalisation ultrasonique.	172

Figure 3: Montage expérimental du test catalytique en reformage à sec du méthane utilisé dans le laboratoire, (1) mélangeur de gaz, (2) ordinateur déterminant les débits, (3) four contenant le réacteur, (4) système de vannes, (5) micro-chromatographie en phase gazeuse.....	180
Figure 4: Montage du test catalytique en reformage à sec du méthane.....	181

Partie 2 : Chapitre 3

Figure 1: Diffractogrammes de rayons X du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 22-0700), LaCO_3OH (JCPDS N° 49-0981).....	186
Figure 2: Spectres infrarouges du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques.	188
Figure 3: Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques	190
Figure 4: Diffractogrammes de rayons X des oxydes mixtes issus de la calcination des matériaux HDL à 800 °C ($1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), NiO (JCPDS N° 44-1159), MgO (JCPDS N° 43-1022), MgAl_2O_4 (JCPDS N° 21-1152), La_2O_3 (JCPDS N° 05-0602).	191
Figure 5: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des oxydes mixtes.....	192
Figure 6: Distribution du diamètre des pores des oxydes mixtes.....	193
Figure 7: Diffractogrammes de rayons X du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé à différentes durées d'irradiations ultrasonique durant l'étape de précipitation, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 22-0700).....	195
Figure 8: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des oxydes mixtes Ni-OM-45 et Ni-OM-15.	196
Figure 9: Distribution de la taille des pores des oxydes mixtes Ni-OM-45 et Ni-OM-15.	197
Figure 10: Diffractogrammes de rayons X du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé à différentes températures, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 22-0700).....	199
Figure 11: Diffractogrammes de rayons X d du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé sous différentes densités de puissance, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 22-0700).....	200
Figure 12: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différentes densités de puissance.....	201
Figure 13: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différents modes de fonctionnement.	203
Figure 14: Images MEB des matériaux HDL Ni-HT-Cp et Ni-HT-US et des oxydes mixtes correspondants Ni-OM-Cp et Ni-OM-US.	205
Figure 15: Cartographie du lanthane des oxydes mixtes Ni-OM-Cp et Ni-OM-US obtenus par la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX).	206
Figure 16: Spectres SPX des matériaux HDL Ni-HT-Cp et Ni-HT-US.....	207
Figure 17: Spectres SPX de Ni 2p et de La 3d des matériaux HDL Ni-HT-Cp et Ni-HT-US.	209
Figure 18: Diffractogrammes de rayons X des matériaux HDL préparés par voie conventionnelle (NiCo-HT-Cp et Co-HT-Cp) et sous ultrasons (NiCo-HT-US et Co-HT-US), $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 22-0700), LaCO_3OH (JCPDS N° 49-0981).	211
Figure 19: Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) des matériaux HDL ($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparés par les deux méthodes.....	213
Figure 20: Diffractogrammes de rayons X des oxydes mixtes (NiCo-OM-Cp, NiCo-OM-US, Co-OM-Cp et Co-OM-US), NiO (JCPDS N° 44-1159), Co_3O_4 (JCPDS N° 42-1467), MgO (JCPDS N° 43-1022), MgAl_2O_4 (JCPDS N° 21-1152), La_2O_3 (JCPDS N° 05-0602).	215
Figure 21: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des oxydes mixtes issus des HDL Co-HT-Cp, Co-HT-US, NiCo-HT-Cp, NiCo-HT-US préparés par les deux méthodes.....	216
Figure 22: Conversion de CH_4 des différents catalyseurs préparés par les deux méthodes.	218
Figure 23: Conversion de CO_2 des différents catalyseurs préparés par les deux méthodes.	218

Figure 24: Variation du rapport H ₂ /CO des différents catalyseurs préparés par les deux méthodes..	219
Figure 25: Diffractogrammes des catalyseurs (Ni) préparés par les deux méthodes après réduction (R800) et après test (S750), La ₂ O ₃ (JCPDS N° 05-0602), C graphite (JCPDS N° 41-1487), C cubique (JCPDS N° 80-0017), Ni ⁰ (JCPDS N° 04-0850), MgAl ₂ O ₄ (JCPDS N° 21-1152), La ₂ NiO ₄ (JCPDS N° 81-1960), MgO (JCPDS N°43-1022).....	222
Figure 26: Diffractogrammes des catalyseurs (NiCo) préparés par les deux méthodes après réduction (R800) et après test (S750), La ₂ O ₃ (JCPDS N° 05-0602), C graphite (JCPDS N° 41-1487), C cubique (JCPDS N° 80-0017), Ni ⁰ (JCPDS N° 04-0850), Co ⁰ (JCPDS N° 15-0806), MgAl ₂ O ₄ (JCPDS N° 21-1152), La ₂ NiO ₄ (JCPDS N° 81-1960), MgO (JCPDS N°43-1022).....	223
Figure 27: Profils ATD/ATG des catalyseurs après test de stabilité de RSM durant 12 h à 750 °C..	226

Liste des tableaux

Partie 1 : Chapitre 1

Tableau 1: Estimatif tonnage annuel (kt) pour une année de production moyenne [21].	34
Tableau 2: Composition des anas, fibres de lin et de plusieurs biomasses.	35
Tableau 3: Composition typique du biogaz.	39
Tableau 4: Avantages et limites des méthodes non conventionnelles de prétraitement [96].	46
Tableau 5: Bilan des publications utilisant un prétraitement ultrasonique de la biomasse.	56

Partie 1 : Chapitre 2

Tableau 1: Les concentrations des produits utilisés dans la préparation du réactif Fenton.	73
Tableau 2: Les différents paramètres liés aux dispositifs ultrasoniques.	77
Tableau 3: La gamme d'étalonnage appliquée pour le dosage de phénols par la méthode de Folin-Ciocalteu.	80

Partie 1 : Chapitre 3

Tableau 1: Résultats de la calibration des dispositifs ultrasoniques.	86
Tableau 2: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en NaOH.	90
Tableau 3: Indice de cristallinité des anas de lin non prétraités et traités par la soude à différentes concentrations, sans ultrasons et avec l'assistance d'ultrasons. (n.d : non déterminé)	94
Tableau 4: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en H_2O_2 .	104
Tableau 5: Indice de cristallinité des anas de lin non prétraités et des anas traités par H_2O_2 (1%) et (3%) sans ultrasons et par l'assistance d'ultrasons.	108
Tableau 6: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de différents rapports du réactif Fenton.	111
Tableau 7: Indice de cristallinité des anas de lin non prétraités et des anas traités par le réactif Fenton (7,56/330 mM) sans ultrasons et par l'assistance d'ultrasons.	115
Tableau 8: Concentration en phénols en fonction du prétraitement.	119

Partie 2 : Chapitre 1

Tableau 1: Comparaison de différentes méthodes de reformage du méthane.	134
Tableau 2: Les performances de différents matériaux employés comme catalyseurs dans le processus de reformage à sec du méthane.	140
Tableau 3: Composition d'HDL préparés par les ultrasons, conditions opératoires et applications.	158

Partie 2 : Chapitre 2

Tableau 1: Stratégie employée pour optimiser le protocole expérimental de synthèse de $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ par l'assistance d'ultrasons. * : Mode continu, ^ : Mode pulse, Sans US : Maturation classique par agitation durant 30 min suivie par mise dans l'étuve à 60 °C pendant 18 h.	173
---	-----

Partie 2 : Chapitre 3

Tableau 1: Paramètres de maille des matériaux HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques.	187
Tableau 2: Surfaces spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes.	194
Tableau 3: Surface spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes Ni-OM-45 et Ni-OM-15.	197
Tableau 4: Taille de cristallites des matériaux HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) et propriétés texturales des oxydes mixtes préparés à différentes températures.	199
Tableau 5: Surface spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différents densités de puissance.	201
Tableau 6: Surfaces spécifique, volume et tailles moyenne des pores des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différents modes de fonctionnement.	203
Tableau 7: Les paramètres spectraux obtenus pour Ni-HT-Cp et Ni-HT-US [43]-[45].	208
Tableau 8: Paramètres de maille des matériaux HDL ($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparées par les deux méthodes.	212
Tableau 9: Pertes de masse théorique et expérimentale des matériaux HDL($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparés par les deux méthodes.	214
Tableau 10: Surface spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes issus des HDL Co-HT-Cp, Co-HT-US, NiCo-HT-Cp, NiCo-HT-US préparés par les deux méthodes.	217
Tableau 11: Conversion de CH_4 et de CO_2 , rapport H_2/CO en présence des catalyseurs après 1 h et après 12 h à 750 °C.	220
Tableau 12: Taille moyenne de cristallites des catalyseurs après réduction et après test de stabilité.	224
Tableau 13: Quantité du carbone déposé sur les catalyseurs après test de stabilité durant 12 h à 750 °C.	227

Introduction générale

Actuellement, l'Europe est confrontée à une crise énergétique sans précédent suite à l'invasion russe en Ukraine. Cela a gravement affecté les familles et les entreprises européennes. Cette pénurie d'énergie a rappelé au monde les précédentes crises énergétiques comme celle qui a eu lieu dans les années 1970 sur le marché de l'or noir. Cependant, elle semble être plus forte et la plus dangereuse en raison de ses conséquences sur plusieurs dimensions : le transport du gaz naturel, du pétrole et du charbon, l'approvisionnement en électricité, la sécurité alimentaire et le climat [1]. Cela montre la fragilité et les fortes dépendances des sources d'énergie fossiles dans le système énergétique mis en place par les pays les plus développés.

Par ailleurs, la consommation d'énergie dans le monde conduit à de nombreux effets délétères sur l'environnement notamment le réchauffement climatique principalement dû à l'émission de gaz à effet de serre (GES) résultant de la consommation élevée d'énergie fossile. L'augmentation de la température globale de la décennie 2011-2020 est de 1,1 °C en comparaison à l'ère préindustrielle (1850-1900). Les gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC, SF₆ et NF₃) proviennent de la combustion des énergies fossiles, des procédés industriels, de la déforestation et de l'emploi excessif d'engrais dans l'agriculture. Parmi ces gaz, le dioxyde de carbone contribue le plus au réchauffement climatique depuis 1750, malgré le fait qu'il s'agisse du gaz ayant le plus petit pouvoir de réchauffement global. Les suivis de phénomènes causés par le réchauffement climatique indiquent que depuis 1979, il y a environ 70 000 km² de perte annuelle moyenne en surface dans la banquise arctique. Par conséquent, cela a entraîné une élévation du niveau moyen des mers de 9 cm entre 1993 et 2019 [2]. Au regard de ces effets sur la nature et la biodiversité, il est urgent d'améliorer l'efficacité énergétique et la mise en place des stratégies à court et à long terme pour produire de l'énergie propre afin de remplacer les sources d'énergie non renouvelables.

Dans ce contexte, l'Union Européenne a mis en place une stratégie à long terme pour décarboner son économie afin d'atteindre 80 à 95% de réduction d'émission des GES en 2050. En 2030, l'Union prévoit de réduire les émissions de 40% par rapport aux niveaux de 1990 [3]. Ce plan a pour but de minimiser l'émission de ces gaz notamment le dioxyde de carbone. Afin d'atteindre cet objectif, le développement et la mise en place des technologies avancées pour profiter des différentes sources d'énergie renouvelable est une priorité pour les gouvernements européens. Par définition, l'énergie renouvelable réfère à toute source d'énergie qui se renouvelle naturellement selon un cycle court comme l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique et la biomasse. Parmi ces sources, la

dernière est considérée comme une source d'énergie très importante grâce à sa large abondance car toute matière organique dérivée des plantes, arbres et récoltes est considérée comme biomasse. La production d'énergie en utilisant la biomasse comme matière première pour la production de chaleur, d'électricité et des biocarburants est connue sous le nom de bioénergie. Outre l'abondance, il y a plusieurs points communs avec les sources d'énergie fossiles. Premièrement, la biomasse peut être brûlée directement ou convertie en biocarburants par une série d'étapes et ils sont faciles à stocker ou transporter, ce qui est important d'un point de vue économique [4].

Parmi les enjeux actuels, l'exploitation massive de la biomasse lignocellulosique est au cœur de la stratégie européenne. Elle est constituée de trois composants majoritaires (lignine, hémicelluloses et cellulose) qui peuvent être convertis en produits chimiques, matériaux et bioénergie en utilisant une unité industrielle appelée bioraffinerie [5] qui est définie selon de Jong et al. [6] comme: « *une installation qui assure la transformation durable de la biomasse en un éventail de produits commercialisables (denrées alimentaires, aliments pour animaux, matériaux, produits chimiques) et en énergie (combustibles, électricité, chaleur), en utilisant une grande variété de technologies de conversion de manière intégrée* ». Pour la transformer, le processus se déroule en plusieurs étapes. Premièrement, comme la structure complexe de la biomasse rend difficile l'accessibilité des microorganismes, des enzymes ou des catalyseurs utilisés dans la bioraffinerie il est nécessaire de la prétraiter pour fragiliser la structure. Les méthodes de prétraitement sont divisées selon leur nature entre physique, chimique, biologique et combinaison de ces différentes méthodes [7]. Après l'étape de prétraitement, les différents composants peuvent être séparés ou convertis en produits primaires comme le biogaz, sucres fermentescibles, chaleur... selon la nature de la plateforme de conversion appliquée. Une bioraffinerie est formée de quatre plateformes de conversion (Figure 1). La différence entre ces plateformes est la nature du processus utilisé pour la production de divers produits [8]. Les produits primaires seront ensuite valorisés en biocarburants, gaz de synthèse, électricité... en appliquant les processus correspondants.

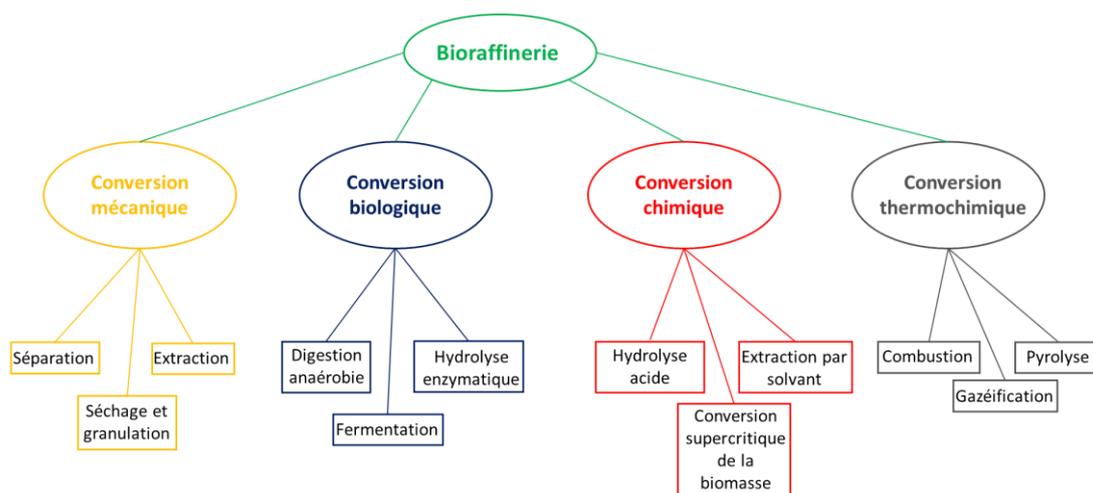


Figure 1: Les quatre plateformes d'une bioraffinerie.

La France est aujourd'hui le deuxième pays en nombre d'installations dans l'Union Européenne après l'Allemagne [9]. En 2020, l'Observatoire National des Ressources en Biomasse (ONRB) a réalisé une étude approfondie sur les différents types des cultures ayant la capacité d'intégrer les unités de production de bioénergie. Les résultats ont montré que les volumes supplémentaires disponibles de cultures annuelles seront approximativement 150 millions de tonnes par an à l'horizon 2050. Pour atteindre les objectifs de décarbonation en 2050, le taux d'utilisation de la biomasse devrait être multiplié par 2,5 par rapport à 2016, c'est-à-dire tirer parti de tous les types de biomasse disponibles [10]. Cependant, il faut trouver un équilibre entre la production et la consommation de ces différentes sources de matière première afin de maintenir la durabilité de production de la bioénergie et conserver la biodiversité. Parmi les produits primaires obtenus de la bioraffinerie, le biogaz constitué majoritairement du méthane et du dioxyde de carbone contribue aux objectifs de la transition énergétique en raison de son application dans la production d'électricité et de chaleur. En outre, le biogaz peut remplacer le gaz naturel dans les injections de pipeline et être convertie en biogaz comprimé ou liquéfié. De même, des processus catalytiques sont appliqués sur le biogaz pour le transformer en hydrogène ou en gaz de synthèse [11]. Le biogaz est obtenu par un processus biologique connu sous le nom de biométhanisation ou digestion anaérobie. En France, le nombre des unités de méthanisation a particulièrement augmenté de 90 en 2012 jusqu'à 500 en 2018 [12].

Dans le contexte de mise à profit de l'ensemble des biomasses lignocellulosiques pour la production d'énergie, l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) qui est l'un des laboratoires de recherche de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO) a proposé un sujet de thèse intitulé « Application de la cavitation acoustique au prétraitement de la biomasse lignocellulosique issue du lin et à l'élaboration de catalyseurs pour le reformage catalytique ». Le

sujet a été financé en plus de l'ULCO, par la Communauté de Communes des Hauts de Flandre (CCHF) et le Pôle Métropolitain de la Côte d'Opale (PMCO). Le sujet de thèse fait partie d'une stratégie globale visant à valoriser les déchets de biomasse en gaz de synthèse (H_2 et CO) en partenariat avec l'Université de Reims Champagne-Ardenne, le département Métiers de la Transition et de l'Efficacité Energétiques (MT2E) de l'Institut Universitaire de Technologie Littoral Côte d'Opale (IUT) et le Centre Commun de Mesures (CCM) (Figure 2).

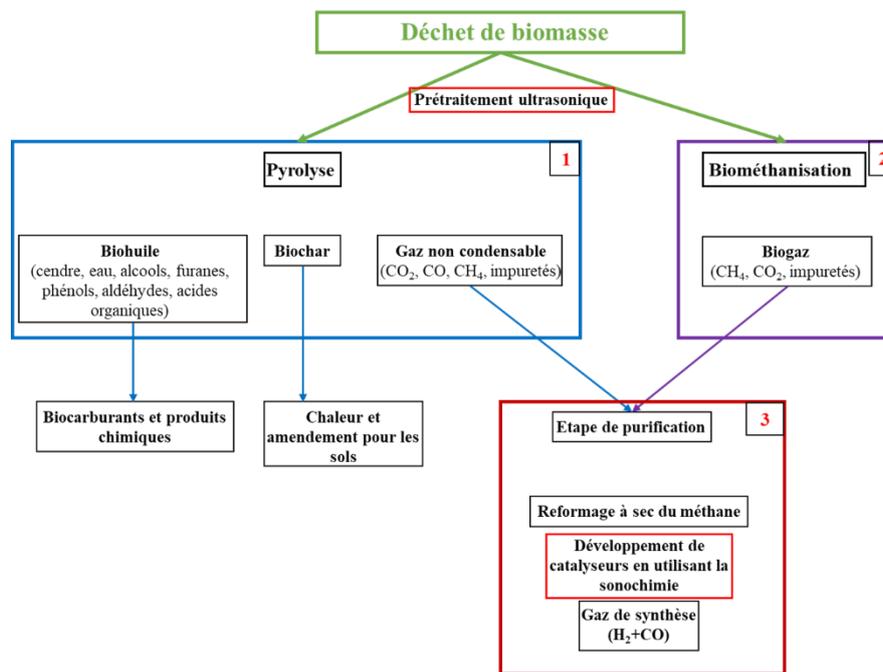


Figure 2: Stratégie globale de la valorisation de déchet de biomasse en énergie propre.

Les deux premières étapes consistent à valoriser les anas de lin en réalisant la pyrolyse et la biométhanisation afin de transformer les anas en biohuile, biochar, et biogaz [13], [14]. Nous nous intéresserons en premier temps au biogaz. Une étape de purification est requise afin d'éliminer les impuretés nuisibles aux catalyseurs appliqués dans le processus de reformage à sec du méthane. Ce procédé consiste à transformer le biogaz en gaz de synthèse (H_2 et CO) connu comme une matière première importante dans la production de plusieurs produits chimiques tels que le méthanol, le diméthyle et l'essence synthétique. Par ailleurs, l'hydrogène peut être employé comme source d'énergie propre [15]. La première étape pour atteindre notre objectif est le prétraitement des anas de lin. Beaucoup de procédés de prétraitement ont des limitations comme leur coût élevé, leur consommation d'énergie élevée et leur nuisibilité à l'environnement ce qui peut sembler paradoxale par rapport à la thématique de la biotechnologie. D'après la littérature, l'application des ultrasons

comme méthode de prétraitement a montré sa capacité dans le fractionnement de la biomasse, dans la dépolymérisation de l'hémicellulose et de la lignine et dans la conversion des glucides en composés à plus forte valeur ajoutée. En plus, l'application des irradiations ultrasoniques peut affecter le degré de polymérisation et de cristallinité de la cellulose [16]. Cela est dû aux effets chimiques et physiques entraînés par le phénomène de la cavitation acoustique. Ce phénomène se produit suite à la propagation des ondes ultrasoniques dans un milieu liquide qui entraîne la formation, la croissance et l'effondrement brutal des bulles [17]. Ces travaux de thèse s'inscrivent donc sur deux étapes du cycle de production de biogaz à partir de la biomasse lignocellulosique (Figure 3).

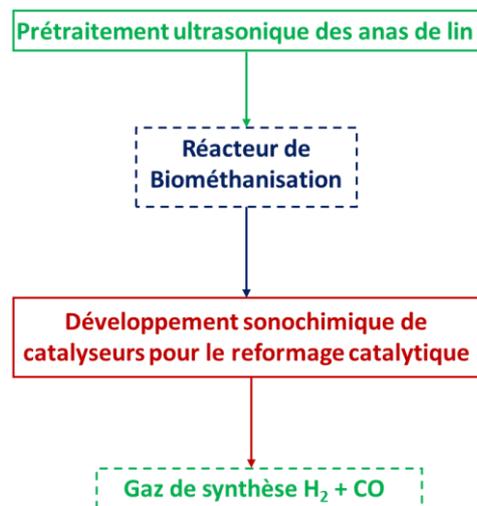


Figure 3: Cycle de valorisation des anas pour la production d'énergie propre.

- *Le lin, un atout régional*

Le climat tempéré de la France est l'une des principales raisons de la richesse de ses terres agricoles, dont deux tiers sont des terres arables et un tiers de prairies permanentes [18]. Par conséquent, différents types de plantes ou des déchets provenant de la culture de ces plantes peuvent être utilisés comme matière première dans le processus de production de bioénergie. Chaque département ou région est peuplé d'une ou plusieurs espèces végétales dont une partie de l'économie régionale repose sur sa culture. Depuis longtemps, le Nord de la France se caractérise par des vastes plaines de lin (*Linum usitatissimum*). La Normandie constitue 60% de la production nationale totale de lin textile et la région Hauts-de-France 35%. Afin d'obtenir les différents co-produits tels que le lin textile, lin non-tissé et l'huile de lin, les fibres cultivées subissent différentes étapes industrielles (rouissage, teillage et peignage) pour la production des fibres [19]. Dans ce processus, il y a production d'une grande quantité d'anas et de graines ainsi que de poussières. La figure 4 montre les

co-produits issus de la culture du lin et leurs différentes applications [20]. Les anas constituent une grande catégorie de co-produits issue de l'industrie de lin où pour 6 500 kg de fibres, il y a 3 500 kg d'anas libérés. Cependant, ces anas sont utilisés dans des applications à faible valeur (paillage, panneaux). Malgré leur composition comparable à des autres ressources lignocellulosiques en cellulose (53%), hémicellulose (24%) et lignine (24%), les anas de lin figurent parmi les biomasses sous-exploitées dans le domaine de production d'énergie propre [21].



Figure 4: Co-produits issus de la culture du lin et exemples d'applications.

- *La synthèse de catalyseurs pour la production d'hydrogène*

Depuis 2009, les travaux de recherche menés au laboratoire UCEIV ont montré les bonnes performances des catalyseurs à base d'oxydes mixtes de métaux grâce à l'utilisation de précurseurs hydroxydes double lamellaires connus sous le nom d'hydrotalcite préparés par la méthode de co-précipitation dans plusieurs applications environnementales ainsi qu'un prix total bien inférieur à celui des métaux nobles [22]. Notamment, la réaction de conversion du biogaz en gaz de synthèse est généralement réalisée en présence de ce type de catalyseurs, les hydroxydes doubles lamellaires permettant en effet de combiner les éléments choisis afin d'obtenir des oxydes mixtes présentant des propriétés intéressantes pour effectuer un couplage de la production de biogaz avec des procédés catalytiques permettant de convertir celui-ci en composés chimiques de plus haute valeur ajoutée.

Cependant, l'un des principaux inconvénients de la voie de synthèse par co-précipitation est la grande difficulté à contrôler la croissance et la taille des particules qui ont tendance à s'agréger conduisant à une plus faible performance catalytique. Dans ce contexte, nous avons développé une méthode de synthèse impliquant les irradiations ultrasoniques lors de la synthèse de catalyseurs en raison que les ultrasons ont montré des effets bénéfiques dans la production des matériaux utilisés comme catalyseurs dans plusieurs applications environnementales.

Dans ce manuscrit, deux grandes parties seront détaillées :

- La première partie contient une partie bibliographique sur les anas de lin, leurs applications, les méthodes de prétraitement ainsi que des généralités sur les ultrasons. Par la suite, les techniques ultrasoniques utilisées et l'effet des différentes conditions de prétraitement ultrasonique (solvant, fréquence, durée) sur les anas de lin en étudiant les caractéristiques des anas (DRX, IRTF, MEB) et la nature des composés libérés (phénols) sont détaillés.

- La deuxième partie débute par une partie bibliographique sur le reformage à sec du méthane, les catalyseurs appliqués ainsi que l'impact des ultrasons sur les performances des matériaux à structure hydrotalcite (HDL) dans diverses applications catalytiques. Par la suite, nous parlerons en détails sur l'optimisation d'un protocole modifié en utilisant la canalisation ultrasonique pour la préparation des matériaux HDL. Pour la première fois, il y a une étude sur l'impact de différents paramètres (puissance, durée d'irradiation, mode de fonctionnement, température) sur les propriétés structurales, texturales et morphologiques de ces matériaux utilisés comme précurseurs d'oxydes mixtes. Ces oxydes sont utilisés dans le reformage à sec du méthane afin d'étudier l'impact d'ultrasons sur leur activité et stabilité catalytique.

Références

- [1] D. F. Birol, *World Energy Outlook 2022*. International Energy Agency, 2022. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>
- [2] M. Baude, A. Colin, C. Calipel, J. Duvernoy, and A. Foussard, "Chiffres clés du climat France, Europe et Monde," Ministère de la Transition Ecologique, 2022. [Online]. Available: www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr
- [3] T. Spencer, R. Pierfederici, O. Sartor, N. Berghmans, S. Samadi, M. Fishedick, K. Knoop, S. Pye, P. Criqui, S. Mathy, P. Capros, P. Fragkos, M. Bukowski, A. Śniegocki, M. Rosa Virdis, M. Gaeta, K. Pollier, and C. Cassisa, "Tracking sectoral progress in the deep decarbonisation of energy systems in Europe," *Energy Policy*, vol. 110, pp. 509–517, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.enpol.2017.08.053.
- [4] O. Ellabban, H. Abu-Rub, and F. Blaabjerg, "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 748–764, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.113.

- [5] A. Sidana and S. K. Yadav, "Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods," *J. Clean. Prod.*, vol. 335, p. 130286, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130286.
- [6] E. de Jong, A. Higson, P. Walsh, and M. Wellisch, "Bio-based Chemicals Value Added Products from Biorefineries," IEA Bioenergy-Task42 Biorefinery, 2012. [Online]. Available: <http://www.ieabioenergy.com/publications/bio-based-chemicals-value-added-products-from-biorefineries/>.
- [7] S. Haghghi Mood, A. Hossein Golfeshan, M. Tabatabaei, G. Salehi Jouzani, G.H. Najafi, M. Gholami, and M. Ardjmand, "Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 77–93, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.033.
- [8] A. T. Ubando, C. B. Felix, and W.-H. Chen, "Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review," *Bioresour. Technol.*, vol. 299, p. 122585, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122585.
- [9] European Commission. Joint Research Centre., *Distribution of the bio-based industry in the EU: database and visualisation*. LU: Publications Office, 2020. Accessed: May 04, 2023. [Online]. Available: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/745867>
- [10] "L'Observatoire National des Ressources en Biomasse," FranceAgriMer, 2020. [Online]. Available: <https://www.franceagrimer.fr/content/download/66147/document/DON-ONRB-VF4.pdf>
- [11] L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, and Y. Li, "Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 1133–1152, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.08.008.
- [12] L. Haeusler and M. Guyot, "Déchets chiffres-clés," ADEME, Agence de la Transition Ecologique, 2020. [Online]. Available: <https://librairie.ademe.fr/cadic/28/dechets-chiffrescles-edition2020-3-010692.pdf>
- [13] Q. Feng and Y. Lin, "Integrated processes of anaerobic digestion and pyrolysis for higher bioenergy recovery from lignocellulosic biomass: A brief review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, pp. 1272–1287, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.022.
- [14] S. W. Banks and A. V. Bridgwater, "Catalytic fast pyrolysis for improved liquid quality," in *Handbook of Biofuels Production*, Elsevier, 2016, pp. 391–429. doi: 10.1016/B978-0-08-100455-5.00014-X.
- [15] Z. Alipour, V. Babu Borugadda, H. Wang, and A. K. Dalai, "Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type," *Chem. Eng. J.*, vol. 452, p. 139416, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139416.
- [16] V. Z. Ong, T. Y. Wu, K. K. L. Chu, W. Y. Sun, and K. P. Y. Shak, "A combined pretreatment with ultrasound-assisted alkaline solution and aqueous deep eutectic solvent for enhancing delignification and enzymatic hydrolysis from oil palm fronds," *Ind. Crops Prod.*, vol. 160, p. 112974, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112974.
- [17] P. B. Subhedar and P. R. Gogate, "Intensification of Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulose Using Ultrasound for Efficient Bioethanol Production: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 34, pp. 11816–11828, Aug. 2013, doi: 10.1021/ie401286z.
- [18] E. Machefaux, S. Thouin, and A. El Khamlichi, "Implementation of bioenergy in France-2021 update," IEA Bioenergy Technology Collaboration Program, 2021.
- [19] M. Ramesh, "Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 102, pp. 109–166, May 2019, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.12.004.
- [20] F. Delattre, "L'économie verte Entre antagonismes et issues, une voie encore à tracer." 2022.
- [21] K. Ross and G. Mazza, "Characteristics of Lignin from Flax Shives as Affected by Extraction Conditions," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 4035–4050, Oct. 2010, doi: 10.3390/ijms11104035.
- [22] C. Gennequin, M. Safariamin, S. Siffert, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, "CO₂ reforming of CH₄ over Co–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors," *Catal. Today*, vol. 176, no. 1, pp. 139–143, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.01.029.

Partie 1

**Prétraitement ultrasonique des anas de lin
en vue de sa valorisation pour la production de biogaz**

Chapitre 1

Etude bibliographique

1. La biomasse, une source d'énergie renouvelable	30
2. Le lin : une biomasse locale	31
2.1. Histoire du lin.....	31
2.2. Le secteur de lin en France.....	32
2.3. Les étapes de la culture du lin	32
3. L'anas de lin : un co-produit valorisable.....	34
3.1. Composition	35
3.2. Valorisation des anas de lin.....	36
4. Le biogaz, un carburant durable pour la chaleur, l'électricité et le transport.	36
4.1. Sources	37
4.2. Procédé de biométhanisation.....	37
4.3. Composition du biogaz.....	38
4.4. Méthodes d'épuration du biogaz	39
4.5. Stratégies d'amélioration de production du biogaz	40
4.5.1. Ajout d'additifs.....	40
4.5.2. Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique : un concept émergent de la méthanisation de deuxième génération	40
5. Généralités sur les ultrasons	47
5.1. Historique	47
5.2. Aspects généraux.....	47
5.3. Facteurs affectant l'activité ultrasonique.....	48
5.4. L'application d'ultrasons dans différents milieux et effets engendrés par le phénomène de la cavitation acoustique	50
5.5. En pratique, comment ça fonctionne ?	51
5.6. Les dispositifs ultrasoniques.....	52
5.7. Les applications de la sonochimie.....	53
6. Prétraitement ultrasonique de la biomasse	54
6.1. Prétraitement alcalin (NaOH) assisté par les ultrasons	57
6.2. Prétraitement oxydatif (H ₂ O ₂) assisté par les ultrasons	59
6.3. Prétraitement Fenton assisté par les ultrasons	59
7. Références bibliographiques	61

1. La biomasse, une source d'énergie renouvelable

En raison des risques liés au changement climatique dû principalement à la forte consommation des ressources d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel), l'Union Européenne (UE) a mis en place une stratégie à long terme afin de développer des sources d'énergie renouvelable [1]. Parmi elles, la biomasse apparaît comme une solution prometteuse notamment de par sa large abondance et disponibilité [2]. En Europe, la biomasse est issue des cultures dédiées, cultures intermédiaires, résidus agricoles, biomasse forestière, effluents d'élevage, bio-déchets ménagers, déchets de la restauration, déchets des industries agroalimentaires et des boues de stations d'épuration. En France, elle contribue à plus de 55% de la production d'énergie finale nationale ce qui rend le pays parmi les quatre premiers pays européens en terme de consommation de bioénergie [3], [4]. Par ailleurs, au-delà de l'utilisation de la biomasse comme matière première dans les unités de méthanisation ainsi que dans la production de chaleur par combustion, la biomasse est impliquée dans la production agricole pour l'alimentation humaine et animale, le paillage, l'épandage et dans la production d'engrais. Du point de vue économique et environnemental, ces usages restent cependant modestes au regard du potentiel valorisable.

L'exploitation de la biomasse de façon large fait face aux limites écologiques de la biosphère et pose le problème de sa surexploitation. Par ailleurs, elle ne doit pas entrer en concurrence avec les applications alimentaires comme c'est le cas des biocarburants de première génération issus des unités de bio-raffinage utilisant du sucre, de l'amidon, de l'huile de maïs, de soja, ... comme matières premières. Parmi les solutions envisagées, l'utilisation de la matière lignocellulosique peut offrir l'opportunité de produire différents types de matériaux et de biocarburants secondaires comme le bioéthanol, le biogaz et le biodiesel à partir des carbohydrates obtenus par hydrolyse enzymatique, fermentation ou par digestion anaérobie. La cellulose est libérée des deux autres composants majoritaires (lignine et hémicelluloses) par une série de processus dont le nombre et la nature diffèrent selon la structure de la biomasse. La fraction de lignine récupérée sert quant à elle comme matière première pour la production de matériaux fonctionnels (émulsifiant d'asphalte, adhésive de résine, ...), de bio-huile et de composés chimiques aromatiques [5]. Les hémicelluloses peuvent être utilisées pour la synthèse des polymères cationiques, des hydrogels, des additifs alimentaires ... [6]. En France, le gouvernement vise à mieux exploiter les différents types de biomasses disponibles sur tout le territoire dans l'objectif d'atteindre la neutralité carbone en 2050 [7]. Afin de trouver le bon équilibre qui permet d'assurer la durabilité de la valorisation de ce type d'énergie renouvelable d'un côté et la durabilité de la production de différents types de

biomasses en respectant l'environnement et la biodiversité de l'autre côté, des stratégies à long-terme aux niveaux régional et national sont requises [8].

2. Le lin : une biomasse locale

Dans la région Hauts-de-France, la filière lin est en développement continu. Cette filière constitue une grande opportunité pour créer un réseau coopératif entre les communautés, les industries ainsi que les laboratoires de recherche. Cette coopération permet de contribuer à l'exploitation d'une biomasse très répandue dans cette région et ainsi de profiter de tous les sous-produits issus de l'industrie linière pour diverses applications (chaleur, énergie, panneaux d'isolation, paillage) tout en respectant l'équilibre naturel. Parmi les co-produits issus de l'industrie linière, les anas de lin en constituent la plus grande quantité. Aujourd'hui ils sont valorisés dans la production d'énergie mais non exploités dans la production des biocarburants malgré leur composition comparable à d'autres matériaux lignocellulosiques déjà largement employés. Dans notre étude, nous utilisons les anas de lin fournis par Van Robaeys Frère, entreprise de teillage de lin située à Killeme (Nord).

2.1. Histoire du lin

Le lin (*Linum usitatissimum*) est l'une des plus importantes cultures de fibres en Europe avec le chanvre [9]. C'est également l'une des plus anciennes plantes végétales exploitées par l'homme. En effet, en 2009, une équipe d'archéologues a découvert des fibres de lin datant de 36 000 ans avant notre ère dans une grotte de Dzudzuana en Géorgie [10]. 3 000 ans avant J-C, le lin était un élément majeur de l'économie pharaonique. Il a été exporté par les Phéniciens en Europe (Angleterre, Espagne, Grèce, Rome, ...) ainsi que vers l'Inde et la Chine. Ces différentes populations ont utilisé le lin majoritairement dans les applications textiles ainsi que dans la consommation des graines et de l'huile. En Europe, sa culture se développa suite à l'expansion de l'empire Romain. Ainsi, la Gaule était connue par la qualité des textiles produits dans les plaines de Flandres lors de la conquête des Gaules 50 ans avant J-C [11]. Au travers des siècles, l'industrie linière en Europe et en France est passée par des moments forts, des crises sociales, culturelles et économiques ainsi que le développement technologique [12], [13]. Aujourd'hui, l'Europe est le producteur principal du lin au monde (80% de la production mondiale de fibre longue de lin) dont la France est le premier pays en termes de culture de cette matière textile appréciée dans le monde entier [14]. Actuellement, 90% du lin est destiné au marché textile (60% à l'habillement, 15% au

linge de maison, 15% à l'ameublement et aux revêtements muraux) et 10% est exploité dans diverses applications comme l'isolation, l'éco-construction, l'industrie de l'automobile et la papeterie [15].

2.2. Le secteur de lin en France

L'Europe de l'Ouest est le berceau de la culture du lin où les champs de lin en Europe sont localisés sur l'axe Caen-Amsterdam [16]. Ceci est dû aux conditions climatiques dans cette région où la plante est adaptée aux sols limoneux et au climat océanique, tempéré et humide [17]. La France se positionne au premier rang mondial autant pour la quantité produite que pour la qualité des fibres. L'historique de la figure 1 montre que la surface de lin textile sur le territoire français a doublé entre 2011 et 2019 ce qui a entraîné une augmentation significative dans la production annuelle de fibres longues.

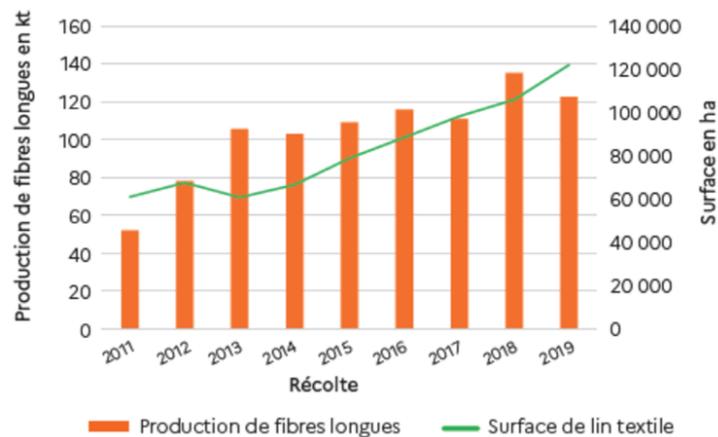


Figure 1: Evolution des surfaces françaises de lin textile et de la production de fibres longues. Source: Comité Interprofessionnel de la Production Agricole du Lin (CIPALIN) [18].

Aujourd'hui, les surfaces cultivées sont estimées de 112 600 hectares avec une production totale de fibres longues d'environ 150-160 kt par an dont 60% en Normandie et 36% dans les Hauts-de-France. Ces chiffres montrent que la France est le leader mondial de production de lin textile [18].

2.3. Les étapes de la culture du lin

Dans le but d'extraire les fibres de lin utilisés dans les textiles, les tiges de lin passent par un processus formé de plusieurs étapes (Figure 2). La récolte débute dès que la maturité est atteinte c'est-à-dire lorsqu'apparaît la couleur jaune des tiges ainsi que la chute d'une partie de feuilles.

Le rouissage

Il existe plusieurs types de rouissage dont le rouissage au champ, technique actuellement utilisée en France. Après l'arrachage, les pailles du lin sont placées en andains sur le sol (Figure 2).



Figure 2: Fleuries du lin (a), arrachage (b), andains de lin en cours de rouissage au champ, lin vert après l'arrachage (c), lin en fin de rouissage (d).

L'objectif de cette étape est de faciliter la séparation des fibres. Pendant le rouissage, des bactéries et des champignons se développent sur la plante sous l'action de l'humidité et de la chaleur et entraînent la dégradation de la paroi cellulaire polysaccharidique surtout la pectine. Ceci est dû à l'émission des enzymes responsables de l'accélération de la dégradation des polysaccharides. Afin d'homogénéiser le processus, les pailles du lin sont retournées de l'autre côté. Cette phase dure 2 à 3 semaines en fonction des conditions météorologiques. C'est une étape cruciale puisqu'elle a un grand impact sur les propriétés mécaniques et esthétiques des fibres [19].

Le teillage

C'est un processus mécanique qui consiste de séparer les fibres du lin du reste de la plante (Figure 3 (a)). Cette phase se réalise en plusieurs étapes successives d'égrainage, d'étirage de broyage et du battage (ou écançage).



Figure 3: Teillage des tiges de lin rouies (a), lin teillé (b).

Les tiges rouies sont écrasées par des cylindres cannelés, puis battues de bas en haut afin de séparer les fibres du reste des constituants de la tige (Figure 3 (b)), principalement des anas de lin ainsi que les fibres courtes appelées étoupes et de la poussière. Les anas représentent environ 50% en poids des tiges de lin rouies ce qui en fait le principal sous-produit de l'industrie du lin. L'élimination de ces anas est une étape importante car ils peuvent causer des défauts de qualité dans les processus de transformation des fibres [20].

Après ces deux principales étapes, les fibres longues (ou filasses) sont peignées pour aligner et diviser les faisceaux en vue de la filature pour des applications textiles (tissus et mailles destinées à la mode, maison, ...). Les fibres courtes ou étoupes issues de l'étape de battage sont quant à elles démêlées et nettoyées par cardage puis coupées pour être employées dans la papeterie et la corderie [17]. En plus des fibres, il y a libération des anas, de la poussière et des graines.

Le tableau 1 regroupe le tonnage annuel en kilotonnes (kt) pour une année de production moyenne dans les régions Normandie et Hauts-de-France. Ces données sont enregistrées dans l'« Evaluation des ressources agricoles et agroalimentaires disponibles en France-édition 2020 » par l'Observatoire National des Ressources en Biomasse (ONRB) [21].

Région	Fibres longues (kt)	Etoupes (kt)	Anas (kt)	Poussière/déchets de carde (kt)
Normandie	100	60	260	55
Hauts-de-France	50-60	35	140	30
Total	150-160	95	400	85

Tableau 1: *Estimatif tonnage annuel (kt) pour une année de production moyenne [21].*

D'après ces données, nous pouvons noter que les anas constituent la plus grande quantité des produits issus du traitement des tiges de lin (plus de 50% de la quantité totale de divers produits de l'industrie linière).

3. L'anas de lin : un co-produit valorisable

Durant le processus d'extraction de fibres de lin, de courtes fibres de bois sont éliminées. Ces fibres sont connues sous le nom d'anas (Figure 4). Le rendement en anas de lin est de 2,5 tonnes pour chaque tonne de fibres produits [22]. Dans les paragraphes suivants nous abordons la composition des anas de lin ainsi que leurs applications.



Figure 4: Les anas de lin.

3.1. Composition

La composition chimique d'anas de lin en termes de pourcentage des trois constituants principaux de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses, lignine) diffère de celle des fibres. En effet, les fibres de lin sont plus riches en cellulose tandis que dans les anas, les teneurs en hémicelluloses et lignine sont plus élevées. Dans le tableau 2, les compositions des anas de plusieurs références, de fibres de lin et d'autres matières lignocellulosiques extraites de la littérature sont regroupées.

Biomasse	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Extractibles et cendre (%)	Référence
Fibres de lin	64-74	11-17	2-3	-	[23]
Anas de lin	53	23	24	-	[24]
	53	13	24	10	[22]
	53	13	24	10	[25]
Eucalyptus	38-45	12-13	25-37	-	[26]
Tige de chanvre	57	25	18	-	[27]
Bamboo	46,5	18,8	25,7	9	[28]

Tableau 2: Composition des anas, fibres de lin et de plusieurs biomasses.

Il est remarquable de noter que la composition des anas est presque semblable à des résidus forestiers ou à des résidus agricoles largement employés comme matières premières dans le bio-raffinage et la méthanisation. De plus, nous remarquons que la composition des anas varie d'une référence à l'autre car elle dépend de la variété, de la région de culture, de la maturité de la plante, de la location des anas dans la tige ainsi que de la méthodologie analytique employée [29].

3.2. Valorisation des anas de lin

Du point de vue économique, les anas de lin sont aujourd'hui relativement peu valorisés [8]. Ils sont utilisés comme litière naturelle pour les animaux en raison de leur grande capacité à absorber l'eau (deux à trois fois leur masse). La structuration des anas explique leur capacité à absorber l'humidité puisque les pores sont organisés sous forme de capillaires parallèles [30]. Ils sont également utilisés comme composants dans le mobilier ainsi que dans l'industrie papetière et l'emballage [22]. Les anas sont aussi employés comme combustible pour la production de chaleur en raison de leur grand pouvoir calorifique comparable à d'autres matériaux combustibles comme le bois. Ainsi, chaque tonne d'anas économise 0,38 tonne équivalent pétrole (TEP) et évite le rejet de 1,14 tonne de CO₂ [31].

A la fin de la dernière siècle, des travaux ont montré la capacité des anas à absorber les ions métalliques en solution aqueuse [32]. Les anas ont également montré leur efficacité en remplaçant les particules de bois dans les panneaux de particules [33]. De même, ils ont été introduits comme renfort dans les matériaux composites ce qui a permis d'améliorer les propriétés mécaniques tout en apportant une réduction de la densité, paramètre important dans le secteur automobile par exemple [34]. La composition chimique des anas semblable à d'autres matériaux lignocellulosiques exploités permet de les envisager comme une source prometteuse de bioénergie. En effet, dans plusieurs études, des processus d'extraction de lignine et d'hémicelluloses ont été appliqués sur les anas pour le bio-raffinage et la synthèse de molécules plateformes [24], [35]. Cependant, les anas de lin sont sous-exploités dans le domaine de production du bioéthanol par fermentation et du biogaz par digestion anaérobie. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de traiter les anas de lin par voie ultrasonique afin d'étudier leur potentiel pour constituer une source de biomasse pour la production de biogaz.

4. Le biogaz, un carburant durable pour la chaleur, l'électricité et le transport

Les différentes applications du biogaz en font une solution prometteuse pour limiter les émissions de gaz à effet de serre issues de la consommation des énergies fossiles ainsi que la dépendance à ces sources. Dans cette partie, nous évoquerons les sources du biogaz, sa production ainsi que les méthodes et les techniques employées pour améliorer son rendement de production.

4.1. Sources

Le biogaz est produit par décomposition anaérobie ou par fermentation de matériaux biodégradables. Une large gamme de matières premières peut servir comme source de biogaz (biomasse, eaux usées, déchets municipaux solides, déchets industriels solides, tiges, feuilles, déchets alimentaires, résidus agricoles, fumier et lisier d'animaux, micro-algues) [36]. Ces différentes matières premières peuvent être transformées en biogaz dans une unité appelée digesteur où la digestion anaérobie aura lieu. La biométhanisation est un processus biologique naturel qui transforme la matière organique en molécules simples (CH_4 , CO_2 , NH_3 , H_2 , ...) constituant le biogaz et une fraction solide et liquide nommée digestat [37]. Ce processus se produit naturellement dans les centres de stockage de déchets où une grande quantité de la matière organique se transforme en biogaz se propageant dans l'atmosphère et contribue au changement du climat causé par les gaz à effet de serre [38]. Par conséquent, certains centres de stockage ont appliqué divers procédés pour récupérer le biogaz et l'utiliser comme source d'énergie. Dans les paragraphes suivants, nous décrirons les différentes étapes de la biométhanisation.

4.2. Procédé de biométhanisation

La biométhanisation correspond à une série de réactions biochimiques ayant lieu en absence d'oxygène sous l'effet de plusieurs types de bactéries (Figure 5). Ce procédé est formé de quatre étapes successives permettant de transformer la biomasse en biogaz.

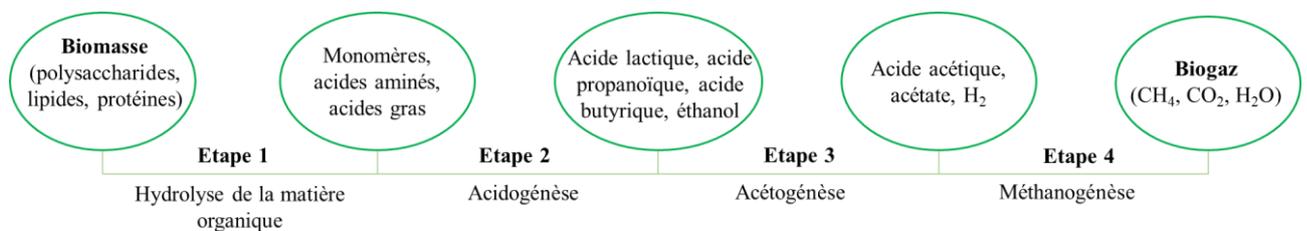


Figure 5: Etapes de production du biogaz par la biométhanisation ou par la digestion anaérobie.

- **1^{ère} étape : Hydrolyse de la matière organique**

Dans cette étape, plusieurs types de bactéries hydrolytiques (*Bacteroides*, *Lactobacillus*, *Propionibacterium*, *Sporobacterium*, ...) sécrètent des enzymes spécifiques qui entraînent la rupture de macromolécules formant la biomasse (polysaccharides, lipides, protéines) en molécules de petite taille (sucres monomères, bases azotées, acides aminés ...). L'hydrolyse est l'étape limitante du processus, puisque la biomasse est constituée d'une structure complexe [39].

- **2^{ème} étape : Acidogénèse**

Sous l'action des bactéries fermentaires (*Clostridium*, *Bacteroides*, *Bacillus*, ...), les monomères issus de la première étape sont métabolisés en acide gras volatils (acide lactique, acide propanoïque, acide butyrique), ainsi qu'en sulfure d'hydrogène (H₂S), dihydrogène (H₂), éthanol (C₂H₅OH) et dioxyde de carbone (CO₂) [40].

- **3^{ème} étape : Acétogénèse**

Durant cette étape, les bactéries syntrophiques (*Syntrobacterwolunii* et *Syntrophomonaswolfeii*) entraînent la décomposition des acides organiques et de l'éthanol en acide acétique, H₂ et CO₂ [41].

- **4^{ème} étape : Méthanogénèse**

A ce stade les bactéries méthanogènes appartenant au domaine des archées (*Methanogenium thermophilicum*, *Methanosaeta soehngeni*) utilisent les précurseurs obtenus dans l'étape précédente pour générer le méthane. Deux voies biochimiques peuvent contribuer à la production du méthane dont les réactions sont les suivantes [36] :



Ainsi, les quatre étapes conduisent à la production du biogaz ainsi qu'un digestat. Ce dernier sert comme fertilisant utilisé à améliorer la rétention des éléments nutritifs dans le sol [42]. Selon la teneur en matière sèche, nous pouvons obtenir du digestat liquide (teneur < 15%) ou du digestat solide (teneur > 15%). La qualité du digestat peut être améliorée par des processus mécanique (séparateur à presse à vis), chimique (précipitation par floculation) ou biologique (compostage) [43]. Dans ce qui suit, le biogaz est le sujet de cette étude où la composition ainsi que les stratégies employées pour améliorer le rendement en biogaz seront décrits.

4.3. Composition du biogaz

Le biogaz est constitué majoritairement de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂). Le tableau 3 regroupe la composition typique d'un biogaz. La composition dépend de plusieurs facteurs dont la nature de la biomasse ainsi que de l'activité des microorganismes impliqués dans les différentes étapes [44].

Composant	Pourcentage volumique (%)
CH ₄	50-75
CO ₂	25-50
N ₂	0-10
H ₂	0-1
H ₂ S	0-3
O ₂	0-2

Tableau 3: Composition typique du biogaz.

Les conditions de culture comme la maturité atteinte par la plante lors de la récolte ainsi que les apports d'eau et de fertilisants dans la phase de croissance ont un effet sur la teneur finale en méthane produit. De même, la location géographique des plantes a une influence sur la composition finale du biogaz. Ces conditions affectent également la composition de la biomasse en cellulose, hémicelluloses, lignine, protéines et fibres [45]. Par ailleurs, la forte concentration en lignine conduit à une faible teneur en CH₄ [46] ainsi que des quantités variables en azote (N₂), en sulfure d'hydrogène (H₂S), ainsi qu'en oxygène (O₂). L'azote provient de l'air saturé issu du digesteur tandis que l'oxygène peut être causé par des fuites [47]. L'un des plus dangereux composants identifiés dans le biogaz est le sulfure d'hydrogène connu pour sa toxicité et l'action corrosive sur les équipements. Cette molécule provient de la dégradation des protéines et autres composés contenant du soufre présents dans la matière première [48]. La nature des impuretés ainsi que leurs concentrations varient en fonction de l'unité de production (centre de décharge, digesteur d'eaux usées, ...). De plus, le type, la composition et l'âge des déchets affectent fortement la teneur en impuretés qui ont un impact négatif sur la valorisation du biogaz dans diverses applications [49]. A titre d'exemple, la présence de N₂ diminue la capacité calorifique du biogaz tandis que l'oxygène entraîne la corrosion des équipements, d'où la nécessité d'appliquer des techniques d'épuration.

4.4. Méthodes d'épuration du biogaz

La plupart des méthodes appliquées pour l'épuration du biogaz se basent sur le principe de séparation du gaz utilisé dans la purification du gaz naturel. La séparation des différents

constituants se réalise en fonction de la différence de solubilité avec un solvant comme dans la méthode de lavage à l'eau sous pression, par la différence d'adsorption par divers types d'adsorbants (charbon actif, zéolithes, gel de silice, ...) ainsi que par la différence de perméabilité à travers les membranes [50]–[52]. Il existe également des techniques basées sur la sélectivité d'absorption de CO₂ et H₂S par certains types de solvants comme l'éthanolamine, le diéthanolamine [53]. Nous trouvons d'autres techniques employées pour éliminer les impuretés comme la cryogénie ou les biofiltres.

4.5. Stratégies d'amélioration de production du biogaz

4.5.1. Ajout d'additifs

Plusieurs études ont montré l'efficacité de l'insertion d'additifs dans l'amélioration de la production du biogaz. Dans la littérature, différents types d'additifs ont été utilisés comme les éléments métalliques, les matériaux à base du carbone et les additifs biologiques. L'addition de petites quantités de métaux (Co, Ni, Mg, Zn, Mn, Nb, Ca, Cd, Fe) améliore la conversion en biogaz en stimulant les bactéries méthanogènes responsables de la production du méthane [54]. La présence de ces métaux sous plusieurs formes (sels chlorures, oxydes ou nanoparticules) favorise également le taux de décomposition de la matière organique et la stabilité du digestat [55]. Le deuxième type regroupe les matériaux à base du carbone comme le graphène, le charbon actif, le biochar... Ces matériaux constituent un environnement favorable au développement des microorganismes ce qui conduit à l'amélioration de la production du biogaz. Ceci est dû aux caractéristiques de ces matériaux qui varient entre une bonne conductivité électrique et grande surface spécifique favorisant la colonisation des microbes [56], [57]. Le principe des additifs biologiques est la modification du contenu du digesteur par l'ajout d'enzymes qui transforment les macromolécules en molécules plus petites. Ces molécules sont plus simples à digérer, ce qui améliore le rendement en biogaz. De même, des bactéries spécifiques ou des champignons anaérobies peuvent être introduits favorisant l'étape d'hydrolyse de la matière organique [58], [59].

4.5.2. Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique : un concept émergent de la méthanisation de deuxième génération

Dans le processus de la digestion anaérobie, la structure complexe de la biomasse est la barrière principale pour sa conversion en biogaz de deuxième génération [60]. Ceci est dû à la difficulté de l'accessibilité des enzymes produits par les microorganismes aux chaînes polymériques de la cellulose et d'hémicelluloses [61]. Par conséquent, une fraction importante de la biomasse sera

éliminée sans valorisation ce qui limite l'application de la digestion anaérobie de la biomasse lignocellulosique. La figure 6 montre un schéma de la structure générale d'une biomasse lignocellulosique. La lignine joue le rôle d'un mur englobant la cellulose et les hémicelluloses [62]. Dans le contexte d'améliorer le rendement en biogaz issu de la biomasse, une étape de prétraitement est requise afin de réduire les obstacles. Les différentes méthodes de prétraitement entraînent la rupture de la couche de lignine et rendent les composants dégradables plus accessibles aux bactéries entraînant une augmentation du taux de dégradation de la biomasse et par conséquent, un rendement élevé en biogaz [63].

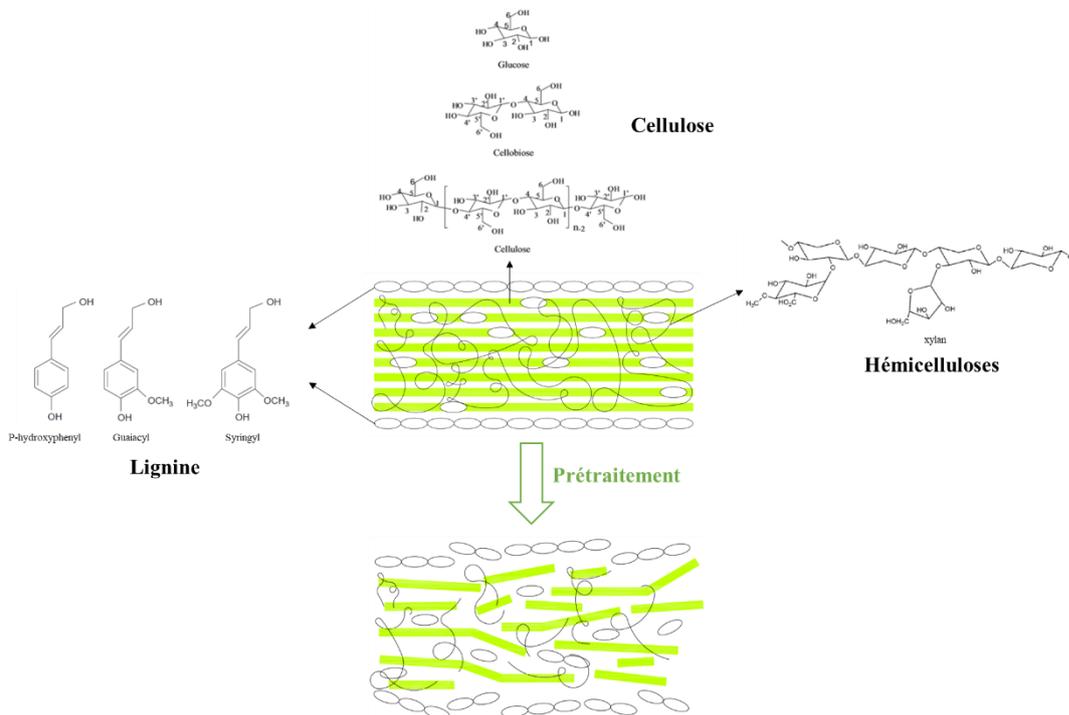


Figure 6: Structure de la biomasse lignocellulosique et principe général d'un prétraitement adapté de [63], [64].

En plus de la complexité de la structure, plusieurs facteurs affectent également la biodégradabilité de la biomasse comme le degré de cristallinité de la cellulose, la surface accessible, le degré de polymérisation de la cellulose, le teneur en lignine et en hémicelluloses ainsi que le degré d'acétylation des hémicelluloses [65]. De fait, l'étape de prétraitement est d'une grande importance dans le concept de développement des unités de biométhanisation. Plusieurs méthodes de prétraitement ont été appliquées sur divers types de biomasses lignocellulosiques et se divisent selon la nature de leur principe en méthodes physique, chimique, physicochimique, biologique et thermique [66]. La figure 7 regroupe ces différentes méthodes de prétraitements.

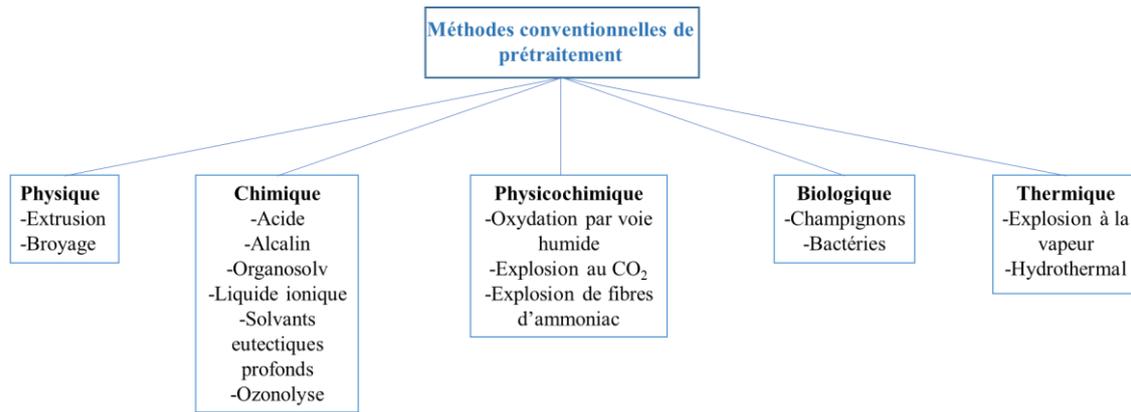


Figure 7: Méthodes conventionnelles de prétraitement.

Parmi ces différentes méthodes de prétraitement, nous allons utiliser dans cette étude, le prétraitement alcalin par la soude (NaOH), le prétraitement oxydatif par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et par le réactif Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) pour traiter les anas de lin. Ci-dessous une description du principe et des effets de chaque méthode de prétraitement sur la biomasse.

Prétraitement alcalin

Cette méthode consiste à traiter les biomasses lignocellulosiques dans des solutions aqueuses d'hydroxydes de sodium (NaOH), de potassium (KOH), d'ammonium (NH₄OH) et de calcium (Ca(OH)₂). Ces différentes solutions entraînent la rupture de plusieurs types de liaisons comme les liaisons α -éther entre la lignine et les hémicelluloses. De même, les liaisons ester liant la lignine aux hémicelluloses sont rompues sous l'action de différents produits alcalins [67]. Ces ruptures s'effectuent par des réactions de saponification et de solvation qui perturbent la structure complexe de la lignine. De même, l'élimination des groupements acétyles et uroniques dans les hémicelluloses s'effectue sous l'action de ces hydroxydes [68]. De plus, le prétraitement alcalin conduit au gonflement de la cellulose qui favorise la porosité de la biomasse en raison de la perturbation des liaisons croisées entre la cellulose et les hémicelluloses-lignine [69]. Ces effets rendent la cellulose plus accessible aux enzymes et aux micro-organismes pour la valorisation des biomasses en biocarburants [66]. L'efficacité du prétraitement alcalin est mise en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB) où la destruction et la perforation de la surface lisse de la biomasse peuvent être visualisées [70].

En général, les expériences de prétraitement alcalin s'effectuent à température ambiante mais dans une longue durée (de quelques heures à quelques jours) [71]. Afin de diminuer la durée requise, plusieurs auteurs ont combiné le prétraitement alcalin aux hautes températures.

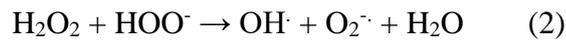
Hernández-Mendoza et al. ont trouvé que la plus grande teneur en cellulose est observée en traitant la coque de la cabosse du cacao durant 30 min à 120 °C par la soude [72]. Le prétraitement alcalin est également plus efficace sur les résidus agricoles que sur les matériaux à base de bois [73]. Globalement, en comparaison avec les autres méthodes de prétraitement chimique (acide, agents oxydants), le prétraitement alcalin est le plus efficace en termes de rupture des liaisons ester entre la lignine et les deux autres composants de la biomasse (hémicelluloses et la cellulose). Par ailleurs, cette technique de traitement empêche la fragmentation des polymères formant la fraction d'hémicelluloses [74].

L'hydroxyde de sodium est l'alcalin le plus utilisé dans le prétraitement de plusieurs types de biomasses comme la paille de riz, canne de maïs, bois, boues de papier/pulpe, ... dans l'objectif d'améliorer la digestibilité enzymatique du substrat pour la production du bioéthanol ainsi que la production du biométhane par digestion anaérobie [75]–[78]. L'avantage de la soude est son coût faible et son emploi sécurisé [79]. Cependant, la concentration élevée de NaOH (> 4%) appliquée dans la plupart des expériences constitue un inconvénient majeur du prétraitement par la soude. Une quantité excessive de la soude peut jouer le rôle d'un inhibiteur dans les processus ultérieurs appliqués pour la conversion de la cellulose en bioénergie. Cela pose le problème de la nécessité d'effectuer une étape de lavage, ce qui entraîne une augmentation du coût global (économique et environnemental) du procédé [80].

Prétraitement oxydatif

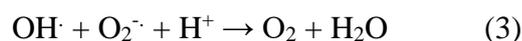
Les agents oxydatifs majoritairement utilisés dans ce type de prétraitement sont : l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Cependant, dans les revues publiées sur les diverses méthodes de prétraitements appliqués à la biomasse lignocellulosique, il existe une différence dans la classification de ces agents. L'application de l'ozone (O₃) est connue sous le terme « ozonolyse » [81]. De même, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) appartient à la famille des prétraitements acides et dans d'autres revues aux prétraitements oxydatifs [68], [82]. Dans cette étude nous utiliserons H₂O₂ comme agent oxydant dans le traitement des anas de lin.

L'activité du peroxyde d'hydrogène est attribuée aux radicaux hydroxyles (OH·) formés dans le milieu. Le H₂O₂ se décompose selon la réaction (1) en H⁺ et HOO⁻. La décomposition du peroxyde dépend fortement de la nature du milieu où la vitesse de décomposition s'accélère plus rapidement dans un milieu alcalin que dans un milieu acide ou neutre [83]. Les anions hydroperoxydes (HOO⁻) réagissent avec le peroxyde dans le milieu pour donner des radicaux à base d'oxygène très actifs (réaction (2)).



Les anions HOO^- ont une action majoritaire sur les groupements éthylène et carbonyle, éliminant ensuite les groupes chromophores de la lignine. La solubilisation des hémicelluloses et la délignification s'effectuent sous l'action des radicaux (OH^\cdot). Ces radicaux entraînent l'effondrement partiel de la lignine (rupture des liaisons α -O-4 et β -O-4) et des hémicelluloses, ce qui rend la fraction cellulose plus accessible à l'action des microorganismes [84]. En comparaison à d'autres méthodes de prétraitement, le traitement par H_2O_2 ne nécessite pas de conditions opératoires sévères. Les expériences s'effectuent sous pression atmosphérique, à des températures faibles et en utilisant des concentrations relativement faibles en peroxyde [85].

L'inconvénient majeur de ce type de prétraitement est l'accumulation des acides gras volatils dans le milieu du traitement. La formation de ces acides due à l'oxydation des hémicelluloses inhibe l'action des bactéries anaérobies dans le processus de méthanisation. Cela exige un nettoyage intense de la biomasse traitée pour éliminer tous les composés nuisibles avant le processus de la digestion anaérobie [86]. De plus, le caractère corrosif du H_2O_2 exige l'utilisation d'un réacteur formé d'un matériel plus résistant, ce qui augmente le coût total du processus de la valorisation des biomasses [87]. Dans le traitement par le peroxyde, il faut optimiser la concentration afin d'empêcher des effets inhibiteurs sur le processus de valorisation des biomasses. A titre d'exemple, Song et al. ont trouvé qu'une concentration en H_2O_2 supérieure à 4% inhibe l'action des bactéries méthanogènes durant le processus de la méthanisation de la paille de riz à cause de la production excessive des radicaux hydroxyles [88]. En plus de la concentration en H_2O_2 et du pH du milieu, l'efficacité de cette méthode de prétraitement dépend fortement de la durée et de la température. La longue durée réduit d'une façon significative l'efficacité de l'oxydation chimique. Ceci est dû au fait que les produits secondaires générés par l'oxydation de la biomasse subissent une minéralisation. Par conséquent, la quantité de H_2O_2 diminue et les radicaux présents se recombinent selon la réaction (3). Cela entraîne la terminaison de ce processus.

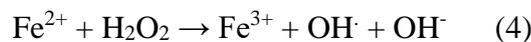


Par ailleurs, l'augmentation de la température accélère fortement la décomposition du peroxyde et par conséquent limite sa participation à la réaction (2). Cela réduit la production des radicaux responsables de la dégradation de la biomasse [84], [89]. Alors, afin d'obtenir la meilleure

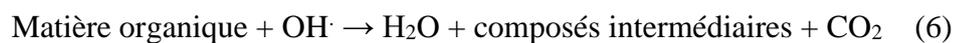
efficacité de ce type de prétraitement, il faut bien optimiser les conditions opératoires (durée, concentration, température, pH) en fonction de la biomasse traitée.

Prétraitement Fenton

D'après la littérature, le prétraitement par le réactif Fenton ne figure pas dans la classification des méthodes de prétraitement des biomasses lignocellulosiques car certains auteurs le considèrent comme une modification du prétraitement par le peroxyde d'hydrogène. Le réactif Fenton est une solution constituée de l'ion ferreux (Fe^{2+}) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ce processus est largement employé dans la dégradation de polluants détectés dans l'eau comme des antibiotiques et des composés phénoliques [90], [91]. Sous conditions acides, le Fe^{2+} joue le rôle d'un catalyseur et réagit avec le peroxyde pour donner l'ion ferrique (Fe^{3+}) et les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) (réaction (4)). Le Fe^{3+} formé réagit avec le H_2O_2 pour donner de nouveau Fe^{2+} et dans le cas où il y a assez de peroxyde, la réaction (4) se réalise plusieurs fois. Les radicaux $\text{OH}\cdot$ réagissent également avec le peroxyde pour produire un autre type de radicaux ($\text{HOO}\cdot$) moins actifs (réaction (5)). De plus, plusieurs réactions entre les radicaux et les ions de fer ont lieu également pouvant générer de nouveaux cycles de deux types des ions fer [92].



Les radicaux $\text{OH}\cdot$ entraînent la décomposition de la matière organique en composés intermédiaires tout en libérant de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone (réaction (6)) [93].



En raison de l'efficacité de la dégradation des composés organiques par le réactif Fenton, plusieurs auteurs ont réalisé le prétraitement des biomasses lignocellulosiques sous l'action de ce produit. Les résultats obtenus ont montré que le traitement par le réactif Fenton a une action sur la dégradation de la fraction lignine par l'action des radicaux hydroxyles. Cependant, le rendement de délignification est faible en comparaison avec d'autres méthodes de prétraitement (alcalin, acide, ...) [94], d'où la nécessité de combiner le réactif Fenton à d'autres méthodes de prétraitement pour améliorer l'efficacité globale [95]. En général, le mécanisme Fenton est simple, disponible et à faible coût mais nécessite de mieux appréhender l'effet du réactif sur la structure du substrat. En effet, différents facteurs peuvent affecter l'efficacité de cette méthode comme la température, le rapport des constituants ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et la durée.

Plusieurs limites rendent ces techniques difficiles à intégrer dans une unité de biométhanisation comme la longue durée, la nécessité de températures et pressions élevées ainsi que les grandes quantités des produits chimiques requises dans la plupart de ces méthodes de prétraitement qui sont nuisibles à l'environnement. Ces facteurs entraînent une augmentation significative du coût total de production du biogaz. Par ailleurs, la pollution environnementale causée par l'utilisation de produits chimiques rend une partie de ces méthodes inadaptées au procédé de valorisation durable de la biomasse. Plusieurs inhibiteurs perturbant l'action de microorganismes sont générés par un certain nombre de ces méthodes comme l'explosion à la vapeur, le traitement acide et alcalin d'où la nécessité de développer et d'appliquer de nouvelles approches dans le prétraitement de la biomasse lignocellulosique [96]. Les avantages et les limites de ces méthodes alternatives sont regroupés dans le tableau 4.

Méthode	Avantages	Limites
Ultrasons	Durée courte, sévérité faible et processus respectueux de l'environnement	Consommateur d'énergie, nécessité de réduire la taille de la biomasse et faible quantité de solide prétraité à la fois
Plasma	Durée courte, non polluant, sévérité moyenne, pas de traitement d'eau et récupération de produits chimiques	Equipement spécial
Cavitation hydrodynamique	Faible consommation d'énergie, montée en échelle facile	Pas convenable à tous les types de biomasse
Homogénéisation sous pression élevée	Pas de produits chimiques, durée courte, et processus respectueux de l'environnement	Consommateur d'énergie et nécessité de réduire la taille de la biomasse
Pression hydrostatique élevée	Durée courte et ne nécessite pas la réduction de la taille de la biomasse	Consommateur d'énergie et faible rendement en sucres
Champ électrique pulse	Economique, rapide et sévérité moyenne	Consommateur d'énergie et pas convenable à tous les types de biomasse
Irradiation par faisceau d'électrons	Faible quantité de produits chimiques	Consommateur d'énergie et pas convenable à tous les types de la biomasse
Irradiation gamma	Durée courte, faible coût de fonctionnement	Risque d'accidents d'exposition aux radiations
Micro-ondes	Durée courte, non polluant et faible coût de fonctionnement	Génération des inhibiteurs

Tableau 4: Avantages et limites des méthodes non conventionnelles de prétraitement [96].

Parmi ces méthodes, nous avons choisi d'appliquer les ultrasons dans le prétraitement des anas de lin puisque la technique ultrasonique est considérée comme une technologie verte en raison de

sa capacité à réduire la durée totale du processus et de diminuer la quantité d'intrants chimiques à utiliser [97].

Dans les sections suivantes, nous allons décrire le principe de la cavitation acoustique, les facteurs affectant son efficacité, les dispositifs ultrasoniques ainsi que leurs apports sur le prétraitement de la biomasse lignocellulosique.

5. Généralités sur les ultrasons

5.1. Historique

En 1794, le biologiste Italien Lazzaro Spallanzini a découvert les ondes ultrasonores en étudiant la navigation des chauves-souris. Il a conclu que ces animaux utilisaient un son imperceptible aux humains dans leur mouvement permettant d'éviter les obstacles [98]. En 1883, le physiologiste Français Francis Galton fabrique le premier sifflet d'ultrasons [99], [100]. Par la suite, la découverte de l'effet piézoélectrique par Jacques-Paul et Pierre Curie a facilité l'usage des ultrasons [101]. La première application industrielle des ultrasons date de 1917 pour la détection sous-marine [102]. Avant la seconde guerre mondiale, les ultrasons ont été étudiés dans l'émulsification et dans le nettoyage des surfaces. Dans les années 1960, les ultrasons de puissance ont été appliqués dans le nettoyage et dans la soudure plastique. De nos jours, les laboratoires de recherche et les industries utilisent les ultrasons dans plusieurs domaines : électrochimie, synthèse chimique, extraction de matériaux, technologie alimentaire, prétraitement des différents types de biomasse lignocellulosique, nanotechnologie, traitements de boues et de l'eau, nettoyage des surfaces, ... [103].

5.2. Aspects généraux

Un son est une onde qui se transmet par le couple élasticité/atténuation du milieu considéré (gaz, liquide et solide). L'atténuation dépend du coefficient de l'absorption du milieu et de la distance par rapport à la source. Il existe une large gamme des fréquences pour le son allant de 20 Hz jusqu'à 100 GHz, divisée en infrasons (< 20 Hz), audition des humains (20 Hz → 20 kHz), ultrasons (20 kHz → 100 MHz) et les hyper sons (> 100 MHz). Dans un milieu liquide, le son introduit un phénomène appelé « cavitation acoustique ». Les ultrasons sont les plus utilisés pour créer ce phénomène puisque la cavitation la plus énergétique nécessite des fréquences supérieures à l'audition des humains. Ce phénomène de cavitation entraîne des modifications mécaniques ou chimiques qui dépendent de la fréquence appliquée.

Les ultrasons sont divisés en plusieurs catégories [104] :

- Ultrasons à basse fréquence (20 → 100 kHz) : effets physiques prédominants.
- Ultrasons à haute fréquence (200 kHz → 2 MHz) : effets chimiques prédominants.
- Ultrasons à très haute fréquence (2 → 100 MHz) : diagnostic médical (thérapie médicale non destructive)

Ainsi, la sonochimie est la science exploitant les ultrasons pour introduire des changements et des effets chimiques et mécaniques sur la matière [105]. La sonochimie est due aux conditions extrêmes induites par les ultrasons via les points chauds qui se caractérisent par des températures au-delà de 5000 K, des pressions de 1000 atm et des vitesses de chauffage et de refroidissement de 10^{10} K.s^{-1} [106]. Plusieurs théories ont été émises afin d'identifier et d'expliquer les effets de l'effondrement de bulles sur un système. En général, la théorie du point chaud est la plus acceptée et peut être expliquée de la manière suivante :

- Chaque bulle peut être considérée comme un micro-réacteur (« point chaud ») où les effets mécaniques et chimiques auront lieu ;
- Dans ce micro-réacteur, la température atteint de 5.10^3 à 6.10^3 K ainsi que la pression augmente jusqu'à 2.10^3 bar [107].

L'action d'une irradiation ultrasonique sur un système dépend de différents facteurs liés à l'onde ultrasonique et à la nature du milieu irradié.

5.3. Facteurs affectant l'activité ultrasonique

L'intensité acoustique

L'intensité (ou amplitude) de l'onde sonore est définie comme la puissance transportée au milieu irradié. Elle est souvent rapportée à la surface émettrice ou au volume irradié. Elle correspond respectivement à l'intensité ultrasonore (W.m^{-2}) et à la densité de puissance ou puissance volumique (W.m^{-3}). Il existe une limite d'intensité à partir de laquelle la cavitation se produit. Cette limite est appelée seuil de cavitation. Dans la littérature, les chercheurs utilisent la puissance acoustique libérée dans le milieu liquide par les dispositifs ultrasoniques pour donner une idée sur l'intensité ultrasonore.

La fréquence

C'est le nombre de périodes par unité de temps, où la période est la durée entre deux vibrations identiques d'une onde acoustique. La fréquence ultrasonique détermine le comportement dynamique des bulles et en conséquence le type de cavitation. La fréquence d'application a un effet remarquable sur les effets chimiques et physiques. A des fréquences élevées, une diminution de la durée des phases de raréfaction et de compression nuit aux effets physiques de la cavitation. Cependant, en accélérant le cycle de vie des bulles, nous observons une libération de davantage de radicaux favorisant ensuite les effets chimiques [108]. En outre, à des hautes valeurs de fréquence, le seuil de cavitation augmente et par conséquent une puissance élevée est requise pour induire l'activation [109].

Les propriétés du milieu

Les propriétés des solvants telles que : la viscosité, la pression de vapeur et la tension de surface affectent la cavitation acoustique. Un liquide ayant une viscosité élevée rend difficile la formation des bulles de cavitation. Par ailleurs, la pression de vapeur est préférée faible, tandis que la tension de surface doit être élevée [110]. De plus, la température a un effet remarquable sur la dynamique des bulles puisque les propriétés des solvants (viscosité, volatilité et densité) dépendent de la température du milieu.

Les gaz dissous

Plusieurs gaz dissous sont utilisés dont les gaz monoatomiques (argon (Ar), hélium (He), néon (Ne)) et les gaz diatomiques (azote (N₂), hydrogène (H₂), oxygène (O₂), ...). Ces gaz modifient plusieurs paramètres notamment la tension de surface du liquide. De plus, les gaz dissous entraînent la diminution du seuil de cavitation. En général, les gaz monoatomiques sont appliqués préférentiellement aux gaz diatomiques. Ceci est dû au fait que la température et la pression atteintes dans les bulles au moment de leur implosion seront plus importantes dans le cas des gaz monoatomiques. Par ailleurs, les gaz diatomiques peuvent également être impliqués dans les réactions chimiques en réagissant avec les radicaux générés ou en se dissociant dans les bulles de cavitation pour donner naissance à d'autres espèces réactives. Lorsque la quantité de gaz dans le liquide augmente, le taux de formation des bulles augmente [111].

5.4. L'application d'ultrasons dans différents milieux et effets engendrés par le phénomène de la cavitation acoustique

Afin de mieux appréhender l'effet de la cavitation sur les processus étudiés, il est nécessaire de considérer les effets induits par ce phénomène sur les différents types de milieu. Dans un milieu liquide homogène, l'effondrement soudain des bulles génère un flux de liquide agissant comme transfert de masse. Ce phénomène provoque la production des forces de cisaillement au sein du milieu. Sous ces conditions extrêmes, l'implosion des bulles de cavitation provoque la fragmentation des molécules et la génération des radicaux à réactivité élevée [100], [112]. Dans un système hétérogène liquide-solide, l'effondrement des bulles entraîne des défauts structuraux et mécaniques à la surface des matériaux. Lorsque ce phénomène se produit à l'interface liquide-solide, les bulles de cavitation implosent d'une manière asymétrique [108]. Avant l'implosion des bulles, la pression du liquide à l'interface solide-liquide devient beaucoup plus petite que la pression du côté opposé de la bulle. Comme nous l'observons sur la figure 8, cette asymétrie entraîne une pénétration d'un jet de liquide vers la surface du solide. Ceci induit la formation d'un micro-jet de haute vitesse qui endommage la surface du solide [113]. Ce phénomène est notamment exploité pour le nettoyage des surfaces, la destruction des couches limites et l'amélioration des transferts de masse et de chaleur [112].

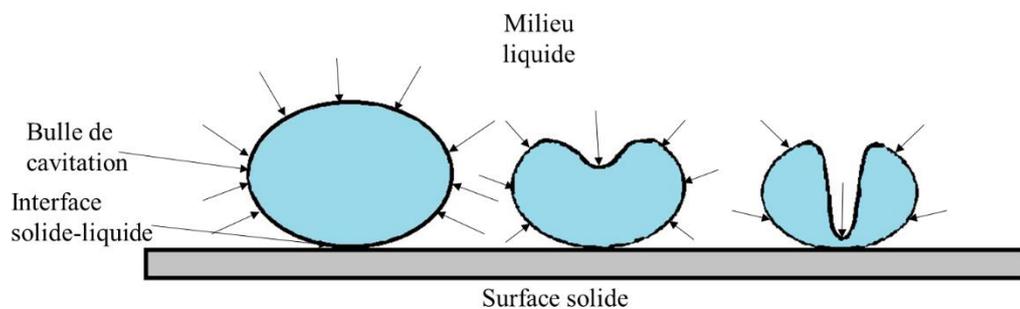
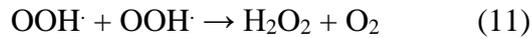
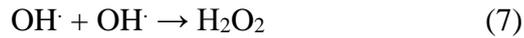
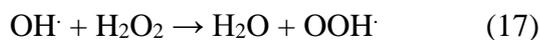


Figure 8: Phénomène de la cavitation asymétrique.

Les effets chimiques ne proviennent pas directement de l'interaction des irradiations ultrasoniques avec la matière mais plutôt des points chauds issus de l'implosion des bulles de cavitation qui provoque la thermolyse des molécules d'eau (réaction (6)) et la formation des radicaux hydroxyles hautement réactifs [104]. En raison de leur instabilité, ces radicaux se recombinent au cours d'une série de réactions (7), (8) et (9) [114]. Dans le cas d'une solution saturée d'air, le dioxygène (O_2) contenu dans les bulles actives, favorise la formation de radicaux selon les réactions (10), (11), (12), (13) et (14) [115].



Les radicaux ont une activité oxydante et suite à leur diffusion de la bulle au milieu liquide réagissent avec les molécules de soluté. Ces réactions sont nommées réactions sonochimiques [113]. La formation d'états excités est confirmée expérimentalement par le phénomène de la sonoluminescence qui correspond au rayonnement lumineux obtenu lors de l'irradiation ultrasonique d'un liquide. L'analyse de cette émission permet d'identifier les états excités du liquide, des gaz dissous ainsi que des espèces dissoutes [102]. De même, l'irradiation ultrasonique de l'eau entraîne la formation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ceci est dû à la combinaison des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) ou des radicaux hydroperoxydes ($\text{OOH}\cdot$) (réactions (2) et (6)) [116]. La combinaison ultrason- H_2O_2 est appliquée dans différents domaines (dégradation des composés phénoliques, traitement des boues, prétraitement des biomasses lignocellulosiques, ...) [117]–[119]. Ainsi, sous l'action des ultrasons, nous observons une série de réactions. Premièrement, le peroxyde se décompose en radicaux hydroxyles (réaction (15)). Par la suite, d'autres réactions interviennent conduisant à la production de radicaux moins actifs (réactions (16) et (17)) [120], [121].



5.5. En pratique, comment ça fonctionne ?

Les systèmes de production d'ondes ultrasoniques sont formés de trois parties : un générateur d'impulsions électriques, des transducteurs électromécaniques et un milieu de propagation où l'énergie acoustique est appliquée [122]. Le rôle de générateur est de transformer le voltage de secteur en un voltage alternatif. Le transducteur est la plus importante partie d'un dispositif ultrasonique et est constitué d'une céramique piézoélectrique à base généralement de quartz cristallisé, de titanate de baryum ou de titane-zirconate de plomb [123]. L'effet piézoélectrique est défini comme la génération d'une polarisation électrique suite à l'application d'une force

mécanique sur un cristal. Dans un dispositif ultrasonique, le phénomène opposé est utilisé puisque l'application d'un champ électrique conduit à une contrainte mécanique [124]. Ainsi le transducteur piézoélectrique est formé de deux électrodes métalliques et suite à l'application du voltage électrique, le matériau se dilate ou se comprime suivant l'orientation du voltage par rapport à la polarisation du matériau céramique. Cette contrainte mécanique est générée dans le milieu sous forme d'une onde ultrasonore. Chaque matériau céramique est caractérisé par une fréquence déterminée, à partir de laquelle il y aura génération d'une vibration. Cette fréquence est nommée fréquence de résonance et dépend de la forme (épaisseur, diamètre) des céramiques piézoélectriques [104]. Les transducteurs sont séparés du milieu liquide par du métal ou du verre.

5.6. Les dispositifs ultrasoniques

Il existe trois types principaux de dispositifs ultrasoniques, le bain ultrasonique, la sonde immergée dans un liquide et le cup-horn (Figure 9). Même s'il est largement utilisé en recherche, le bain est un dispositif principalement dédié au nettoyage et au dégazage de solvants. Les transducteurs sont localisés dans le fond d'un réservoir ce qui peut limiter l'activité cavitationnelle. Par ailleurs, ce type d'équipement ne conduit pas à la génération d'un champ acoustique homogène [104], [125]. La densité de puissance générée par un bain est relativement faible ce qui limite leur utilisation dans les processus impliquant des effets physiques d'ultrasons tels que la génération des émulsions, l'accélération de la dissolution des solides et l'activation des métaux à réactivité élevée [126].

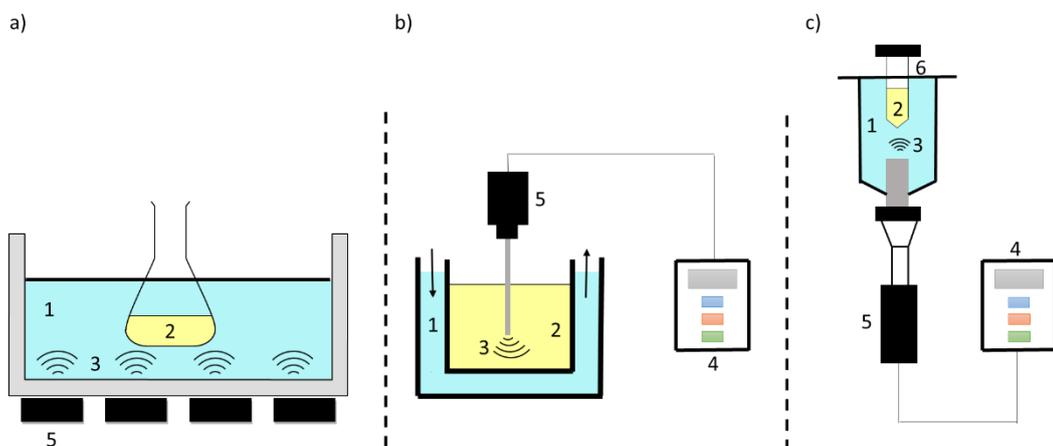


Figure 9: Différents dispositifs ultrasoniques, a): bain, b) sonde, c) cup-horn; 1): eau, 2): solution, 3): irradiation ultrasonique, 4): générateur, 5): transducteur, 6): réacteur fermé.

Les sondes (ou sonotrodes) sont largement utilisées dans de nombreuses applications car elles ont la capacité de produire une grande quantité de puissance à partir d'une petite surface de transducteur dans un petit volume au voisinage de la sonde. La partie amplificatrice et émettrice de la sonde doit être constituée d'un matériau caractérisé par une résistance mécanique et être stable vis-à-vis de l'érosion causée par la cavitation. En général, elle est constituée d'alliages de titane ou d'acier inoxydable. Cependant, une maintenance de la partie émettrice est requise au fil du temps en raison des dégâts causés par le temps et l'utilisation. Ceci est important afin d'empêcher la pollution du milieu irradié par des particules métalliques nuisibles aux processus effectués par l'emploi de la sonde. Suite à cela, le cup-horn a été développé et a pour avantage d'entraîner une dispersion homogène de l'intensité acoustique à la cible [104], [127]. De plus, le cup-horn est un réacteur qui permet une irradiation intense et directe du milieu. Ce dispositif conduit à une répartition plus homogène du champ ultrasonique qu'un bain ultrasonique.

5.7. Les applications de la sonochimie

La sonochimie est largement utilisée en synthèses organique, inorganique et hybride ainsi que pour l'extraction de composés naturels, le prétraitement de la biomasse lignocellulosique ou la préparation des nanomatériaux. Les travaux menés montrent que l'assistance d'ultrasons permet de réduire l'énergie consommée, d'améliorer la sélectivité et le rendement ainsi que la réduction de la durée des processus mis en jeu [128]–[130]. Les ultrasons permettent d'accélérer la vitesse des mécanismes d'extraction tout en réduisant la quantité requise de solvant organique et en empêchant l'occurrence des dégradations ou des changements chimiques qui se produisent par les techniques d'extraction classiques [131]–[133].

La cavitation acoustique est également utilisée dans la synthèse de différents types de nanomatériaux (nanoparticules, nanocomposites, nanotubes de carbone...) [134], [135]. Les ultrasons sont également largement employés dans la cristallisation des solides appliqués dans différents secteurs (chimique, pharmacologique, minéral). Les irradiations ultrasoniques accélèrent le taux de nucléation et de croissance, réduisent la taille des cristaux et conduisent à une distribution de taille plus étroite [136]. L'un des plus importants champs dans lequel les ultrasons sont appliqués est l'industrie alimentaire. A titre d'exemple, l'irradiation ultrasonique peut être associée aux autres techniques de séchage comme le vide et le séchage par convection des aliments. Le bénéfice de l'utilisation d'ultrasons dans ces processus est l'accélération du processus de séchage sans entraîner une augmentation significative de la température des aliments. De plus,

l'assistance d'ultrasons améliore l'émulsification en réduisant la taille des globules gras sur les produits laitiers. De même, ils peuvent être utilisés pour l'inactivation des microbes et la détection des corps étrangers dans les aliments [137], [138].

Un autre champ de recherche important dans lequel les ultrasons sont appliqués est la production des biocarburants [139]. L'étape de prétraitement constitue la phase la plus importante due au fait qu'elle entraîne la rupture de la matrice des hémicelluloses et de la lignine. L'assistance des ondes ultrasonores durant le prétraitement augmente la porosité et la surface spécifique de la cellulose pour l'hydrolyse enzymatique [63]. La technique ultrasonique est considérée comme une méthode de prétraitement physicochimique qui améliore le rendement en biocarburants [140], [141]. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'application des ultrasons dans le prétraitement des anas de lin dans l'objectif de valoriser ces déchets agricoles en biogaz.

6. Prétraitement ultrasonique de la biomasse

La recherche bibliographique montre que l'application d'ultrasons comme méthode de prétraitement a augmenté d'une façon significative durant la dernière décennie. Ceci est dû à la réduction significative dans la durée totale de prétraitement ainsi qu'à la diminution de la sévérité du processus. Ces deux points sont d'une grande importance dans le concept de développement des unités de bio-raffinage à faible consommation d'énergie et respectueux de l'environnement. L'avantage de l'application des ultrasons est attribué aux effets chimiques et physiques générés par la cavitation acoustique. Les radicaux oxydants ($H\cdot$ et $OH\cdot$) issus de la décomposition des molécules d'eau entraînent la rupture des liaisons glycosidiques présentes dans la structure de la biomasse [142], [143]. De plus, les ondes de choc ainsi que les micro-jets conduisent à une rupture de la structure des particules de la biomasse surtout au niveau de la barrière de lignine ce qui rend les polysaccharides plus accessibles aux enzymes. Dans l'objectif de surmonter les inconvénients des méthodes de prétraitement chimique (concentration élevée en intrants chimiques, longues durées de prétraitement, consommation énergétique élevée), il a été démontré que la cavitation acoustique associée aux traitements conventionnels permettait dans de nombreux cas d'obtenir un effet synergique [97]. En général, les ultrasons sont appliqués dans le but d'améliorer l'accessibilité des enzymes et des microorganismes aux celluloses pour la production du bioéthanol et du biogaz.

Le tableau 5 regroupe certaines publications publiées durant la dernière décennie sur l'emploi des ultrasons dans le traitement de biomasses lignocellulosiques.

Prétraite- -ment	Biomasse	Application	Dispositif et conditions	Apport des ultrasons	Réf.
US	Déchets solides de mil d'olive	Production du biogaz	-Sonde (24 kHz, 200 W) -20, 40, 60, 90, 120, 180 min	Augmentation de la vitesse de production du méthane de 12%	[144]
US	Paille de maïs	Production du biogaz	-Bain (50 kHz, 250 W) -20, 30, 40 min	Augmentation de 69,6% du rendement en biogaz	[145]
US	<i>Sida hermaphrodita</i>	Production du biogaz	-Sonde (25 kHz, 300 W)	Augmentation de 157% du rendement en biogaz	[146]
US-NaOH	Bagasse de canne à sucre	Production des sucres fermentables	-Sonde (24 kHz, 400 W) -NaOH (0,25-2,5%) -5, 50 min -30, 50 °C	-Augmentation de 35,82% en délignification -Augmentation de 20% en sucres -Réduction de la durée totale de 13 min	[142]
US-NaOH	-Coque d'arachide -Noix de coco -Coque de pistache	Production des sucres fermentables	-Sonde (20 kHz, 100 W) -70 min -NaOH (1 N)	-Augmentation de 90% en délignification -Augmentation de plus de 100% du rendement des sucres réducteurs	[147]
US-NaOH	Paille de riz	Production des sucres fermentables	-Sonde (22 kHz, 300 W) -60 min -NaOH (0,4; 0,6; 0,8%; 1%)	Augmentation de 3,5 fois du rendement en sucres réducteurs	[148]
US-NaOH	<i>Parthenium hysterophorus</i> (herbe de carotte)	Production du bioéthanol	-Sonde (20 kHz, 150 W) -NaOH (1,5%)	Doublement de la vitesse de délignification	[149]
US-NaOH-SEP (Solvant Eutectique Profond)	Feuilles de palmier à huile	Production du bioéthanol	-Cup-horn (20 kHz) -10, 20, 30, 40, 50 min -NaOH-SEP (2,5%)	-Augmentation de 16,08% en délignification -Rendement de 90,12% en glucose	[127]
US-NaOH	Tiges de riz	Production du biogaz	-30 kHz, 400 W -60 min -NaOH (2%)	-Dégradation de 41% de la lignine	[150]

				-Augmentation de 35-48% du rendement en biogaz -Réduction de la durée totale de 24 h à 60 min	
US-NaOH	Tiges de maïs	Production du biogaz	-Dispositif spécial formé d'une sonde et de 8 transducteurs (20, 57 kHz, 800 W) -NaOH (2%) -10, 30, 50 min	Augmentation de 28,2% du rendement en biogaz	[151]

Tableau 5: Bilan des publications utilisant un prétraitement ultrasonique de la biomasse.

L'apport des ultrasons pour les trois premiers articles (Tableau 5) sur le rendement en biogaz est comparé aux résultats obtenus par la digestion anaérobie des solides non traités. En général, l'implication des ondes ultrasonores améliore le rendement en biogaz issu de la biométhanisation des différents types des biomasses. Rincón et al. ont étudié l'effet des ultrasons sur la digestion anaérobie de déchets solides de mil d'olives à deux phases et ont observé une augmentation de la quantité de méthane libérée de 12% par rapport à celui correspondant à la biomasse non prétraitée suite à la transformation de la partie particulaire du substrat en substances plus solubles par l'action des ultrasons [144]. Zou et al. ont étudié le prétraitement ultrasonique d'un mélange de paille de maïs et de fumier de laiterie. Les résultats montrent que la morphologie de ces deux déchets est perturbée par les micro-jets issus de la cavitation acoustique, ce qui augmente la surface accessible aux microorganismes. La dissolution des sucres réducteurs et des acides gras accélère la consommation d'oxygène par les bactéries, ce qui améliore la vitalité des méthanogènes et par conséquent provoque une augmentation significative de 69,6% du rendement en biogaz [145]. De même, Marta et al. ont travaillé sur le prétraitement ultrasonique d'une biomasse appartenant à la famille de cultures herbacées vivaces (*Sida hermaphrodita*). Les résultats montrent une augmentation significative dans la production du biogaz (157%). Ceci est attribué aux effets de la cavitation acoustique sur la fragilisation de la structure rigide de la biomasse et sur le transfert de matière organique du matériau en produit plus soluble [146].

D'après la littérature, les ultrasons sont combinés dans la plupart des cas à d'autres méthodes de prétraitement notamment les techniques chimiques. Ces procédés consistent à traiter les biomasses par différents produits chimiques (NaOH, KOH, NH₄OH, liquide ionique, solvant eutectique profond (mélange des donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène qui forment un mélange eutectique ayant une température de fusion plus basse), H₂O₂, acide dilué...). Dans cette

étude, nous nous intéressons à l'association de la cavitation acoustique au prétraitement par la soude, par le peroxyde d'hydrogène ainsi qu'au prétraitement par le réactif Fenton.

6.1. Prétraitement alcalin (NaOH) assisté par les ultrasons

Le tableau 5 montre que la plupart des travaux impliquant les ultrasons dans le prétraitement de la biomasse associent les ondes ultrasonores à la soude. Singh et al. se sont focalisés sur l'effet de la cavitation acoustique sur l'amplification de l'effet de NaOH sur la délignification d'herbes de carotte. Ils ont observé que les ondes de choc entraînent la dépolymérisation de la lignine par la rupture de liaisons phényl éther α -O-4 et β -O-4. Les radicaux générés par l'effondrement de bulles attaquent les chaînes latérales de la matrice lignine et conduisent à la formation de dimères ainsi qu'à l'oxydation d'aldéhydes aromatiques en acides carboxyliques [149]. Dans une étude réalisée sur la coque d'arachide, la noix de coco et la coque de pistache, Subhedar et al. ont analysé l'intensification du prétraitement alcalin (NaOH) par l'application d'ultrasons. Les résultats montrent une augmentation de 80 à 100% du degré de délignification et une augmentation significative de 110% en sucres réducteurs libérés. Ceci est attribué à l'augmentation du transfert de masse issue de la cavitation ainsi qu'aux effets de cisaillements ce qui conduit à des modifications significatives de la surface de la biomasse. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) confirment l'effet des irradiations ultrasoniques sur la morphologie des biomasses. La figure 10 montre les clichés MEB de la coque de pistache avant et après prétraitement.

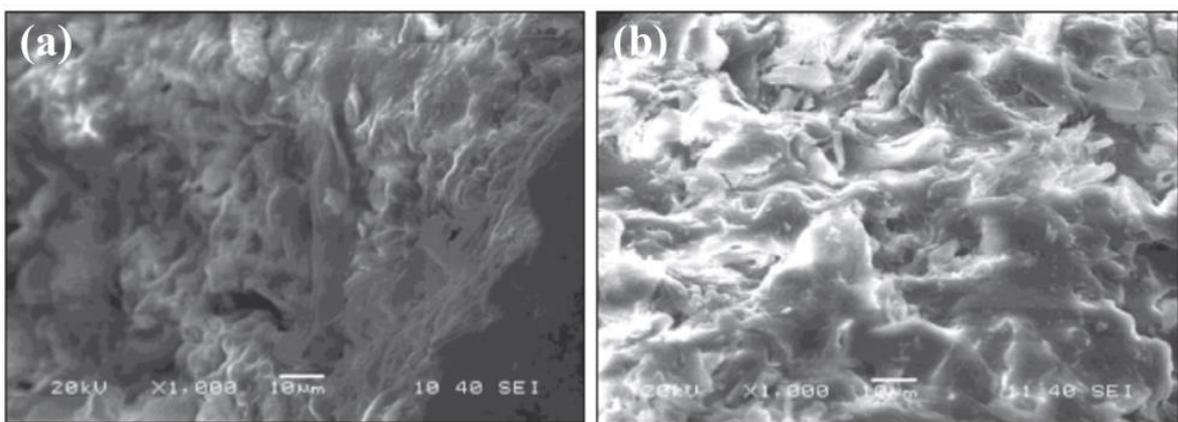


Figure 10: Images MEB de la morphologie de surface de la coque de pistache, (a) avant prétraitement et (b) après prétraitement US-NaOH [147].

Avant prétraitement, nous pouvons observer que la surface de la biomasse est lisse (Figure 10 (a)) tandis qu'après prétraitement alcalin assisté par les ultrasons nous observons un étirement et

une déformation significative de la surface de la matière (Figure 10 (b)). Ceci indique la dépolymérisation de la lignine qui rend la cellulose mieux exposée aux enzymes [147].

Ong et al. ont étudié le prétraitement des feuilles de palmier à huile en combinant le prétraitement alcalin avec un solvant eutectique profond avec des irradiations ultrasoniques dans le but d'améliorer l'hydrolyse enzymatique des sucres générés. Ils ont observé que l'application d'ultrasons améliore le taux de délignification et par voie de conséquence l'efficacité de l'hydrolyse enzymatique (Figure 11).

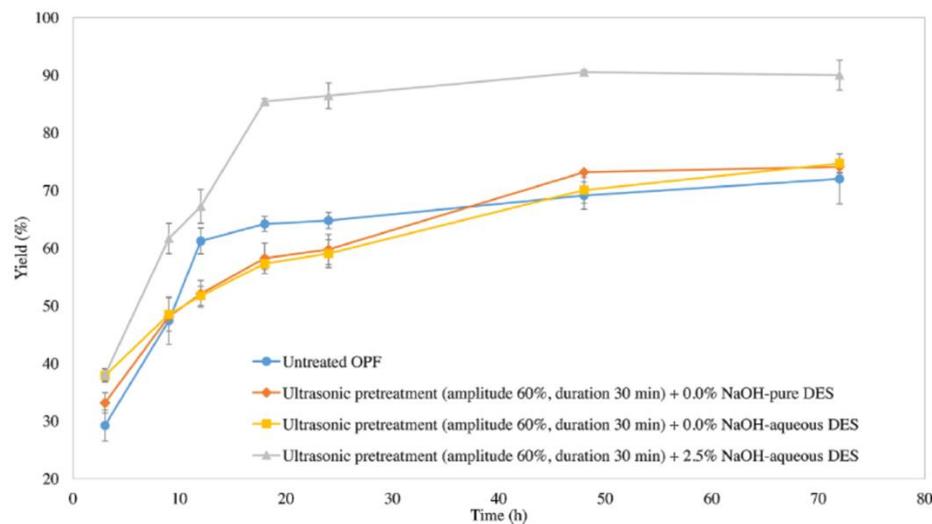


Figure 11: Le rendement en glucose obtenus après hydrolyse enzymatique des échantillons prétraités sous différentes conditions [127].

Les résultats montrent que le rendement le plus élevé (90%) est obtenu après combinaison des irradiations ultrasoniques avec des SEP (solvant eutectique profond) et de la soude. Ceci est attribué aux micro-jets générés par les ultrasons qui entraînent la perturbation de la surface du matériau lignocellulosique et par conséquent une augmentation dans le taux d'élimination de la lignine est détectée [127]. D'après le tableau 5, nous remarquons que deux travaux mentionnent la production du biogaz suite à un prétraitement US-NaOH. L'un d'eux est celui mené par Dong et al. sur l'amélioration du rendement en biogaz issu de la digestion anaérobie des tiges de maïs. Ils ont observé une augmentation de 28,2% en biogaz en comparaison avec la quantité libérée de l'échantillon traité seulement par le NaOH. De plus, la cavitation acoustique entraîne une réduction des forces de connexion entre les composants de la paroi cellulaire. Par conséquent, de larges pores sont formés, ce qui améliore l'accès des microorganismes anaérobies par l'augmentation de la surface de contact entre la soude et les tiges [151].

6.2. Prétraitement oxydatif (H_2O_2) assisté par les ultrasons

Dans l'objectif d'améliorer la dégradation sonochimique des composés organiques, plusieurs études ont montré l'atout d'ajouter du peroxyde d'hydrogène sur les processus sonochimiques. Cela est dû au fait que sous l'action des ondes ultrasonores, le peroxyde se décompose en radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$). En d'autres termes, le peroxyde constitue une source secondaire de radicaux responsables de la dégradation des composés organiques sous l'action des ultrasons [152]. De plus, le peroxyde d'hydrogène est l'un des produits chimiques utilisés dans le prétraitement de différents types de biomasses lignocellulosiques (voir paragraphe 4.5.2 page 43). En raison de l'efficacité de la combinaison US- H_2O_2 dans la dégradation des polluants détectés dans les eaux usées, quelques auteurs ont tenté de prétraiter des biomasses par cette méthode.

Dans la littérature, peu de travaux sur le prétraitement par H_2O_2 assisté par les ultrasons ont été publiés. A titre d'exemple, Deveci et al. ont étudié l'apport de l'assistance des ultrasons sur le prétraitement H_2O_2 d'un déchet agroindustriel (paille d'orge). Ils ont observé que l'application de la cavitation acoustique améliore le rendement final en sucres réducteurs en minimisant la quantité requise de peroxyde et en réduisant la durée totale du prétraitement de 120 min à 5 min. Cette étude montre que la combinaison H_2O_2 -ultrasons a un grand potentiel pour être employée comme méthode de prétraitement propre [118].

Un article écrit par Ramadoss et Muthukumar donne une idée sur l'impact des ultrasons sur le traitement par H_2O_2 . Dans ce travail, les deux auteurs ont étudié le prétraitement de bagasse de canne à sucre par le H_2O_2 avec de l'oxyde de titane (TiO_2) et sous l'action des irradiations ultrasoniques. Ils ont attribué la délignification de la biomasse et la récupération de la fraction holocellulose aux effets combinés de ces trois composants (H_2O_2 , TiO_2 et ultrasons). Le rôle de la cavitation acoustique est dû au fait que les ondes ultrasonores catalysent la dissociation du peroxyde en radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) par une série de réactions. Le fort caractère oxydatif de ces radicaux les rend des agents de délignification. Cela déclenche la dégradation de la lignine au travers des réactions de ces radicaux avec les complexes propyl-phényl des chaînes de lignine pour les transformer en phénols simples [153].

6.3. Prétraitement Fenton assisté par les ultrasons

Comme mentionné ci-dessus, le prétraitement par le réactif Fenton est en cours de développement, l'assistance des ultrasons à cette méthode connue sous le nom « sono-Fenton » est également dans l'étape d'essai. Ninomiya et al. ont montré que la dégradation de la lignine atteint

60% en combinant les ultrasons au réactif Fenton en présence d'un catalyseur (TiO_2). Le taux de fermentation de la cellulose augmente de 14% en appliquant cette méthode comme prétraitement. Cela est attribué majoritairement à l'augmentation de production des radicaux hydroxyles car la sonolyse de la solution aqueuse libère des radicaux $\text{OH}\cdot$ [154]. Un autre travail combinant les ultrasons au réactif Fenton a été mené par Zhang et al. sur le prétraitement de la cellulose microcristalline. Les résultats montrent que le réactif Fenton diminue la cristallinité de la cellulose tandis que les ultrasons ont une action majoritaire sur la réduction du degré de polymérisation de la cellulose. Alors, la combinaison US-Fenton a amélioré le rendement final en sucres réducteurs [155]. De même, Xiong et al. ont observé que l'association des ultrasons au réactif Fenton conduit à l'augmentation de la digestibilité enzymatique de la paille de riz. Ceci est dû à la dégradation simultanée des trois composants (cellulose, lignine, hémicelluloses) et à l'augmentation de la surface de contact due aux micro-jets générés par la cavitation acoustique ainsi qu'à la diminution du degré de polymérisation par l'action des radicaux hydroxyles [156].

Ces différents travaux montrent les apports d'ultrasons au prétraitement de biomasses lignocellulosiques. Les effets chimiques et physiques créés par la cavitation acoustique dépendent fortement de la fréquence, la densité de puissance ainsi que la durée d'irradiation ultrasonique. Le choix de ces paramètres varie en fonction de l'objectif du prétraitement ainsi que de la nature de la biomasse. Dans la plupart des travaux étudiant le prétraitement ultrasonique des biomasses, la fréquence employée varie entre 20 et 50 kHz car dans cette gamme de faible fréquence, il y aura occurrence des effets physiques intenses de la cavitation acoustique comme les micro-jets, les ondes de choc, la turbulence requises dans le processus du prétraitement des biomasses. De même, l'application de très hautes fréquences (> 500 kHz) n'apporte rien sur les propriétés structurales et morphologiques de la biomasse [157]. Concernant l'effet de la puissance, il est difficile de comparer les résultats en raison de la différence dans la puissance dissipée en fonction de la qualité du dispositif ultrasonique employé ainsi que sa structure et le nombre de transducteurs. De plus, l'application des ultrasons diminue la sévérité du processus surtout en l'appliquant aux techniques de prétraitement chimique. Ceci est montré par les faibles concentrations massiques de produits chimiques utilisés. Un autre facteur important de point de vue économique est la durée totale de l'étape de prétraitement. D'après le tableau 5, la durée totale ne dépasse une heure que dans deux travaux.

Dans ce travail, nous nous intéressons à combiner les ultrasons à trois méthodes de prétraitement (alcalin (NaOH), oxydatif (H_2O_2) et Fenton) pour prétraiter les anas de lin dans l'objectif de l'utiliser ultérieurement comme source de biogaz. Dans les chapitres suivants, nous

décrivons les deux dispositifs ultrasoniques (canalisation et cuve multifréquences) utilisés pour la première fois dans le prétraitement des anas. Les anas seront traités sous deux valeurs de fréquence (22 et 100 kHz) afin d'évaluer l'effet des ultrasons sur l'efficacité de chaque méthode de prétraitement. Les différentes fractions solides et liquides générées seront analysées par plusieurs méthodes et techniques de caractérisation (dosage de phénols, IRTF, DRX, MEB) afin de choisir les meilleurs substrats pour la production de biogaz par digestion anaérobie.

7. Références bibliographiques

- [1] N. Bentsen and C. Felby, "Biomass for energy in the European Union - a review of bioenergy resource assessments," *Biotechnol. Biofuels*, vol. 5, no. 1, p. 25, 2012, doi: 10.1186/1754-6834-5-25.
- [2] J. Eguienta and C. Phan, "Chiffes clés des énergies renouvelables," Ministère de la Transition Energétique, 2022.
- [3] "Brief on biomass for energy in the European Union," Joint Research Centre, The European Commission's knowledge Centre for Bioeconomy, 2019. [Online]. Available: doi: 10.2760/546943
- [4] "Biomasse énergie," Ministère de la Transition Ecologique et de la Cohésion des Territoires Ministère de la transition énergétique, 2020. [Online]. Available: <https://www.ecologie.gouv.fr/biomasse-energie>
- [5] H. Yao, Y. Wang, J. Liu, M. Xu, P. Ma, J. Ji, and Z. You, "Review on Applications of Lignin in Pavement Engineering: A Recent Survey," *Front. Mater.*, vol. 8, p. 803524, Jan. 2022, doi: 10.3389/fmats.2021.803524.
- [6] J. Rao, Z. Lv, G. Chen, and F. Peng, "Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 140, p. 101675, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2023.101675.
- [7] I. Mourjane and J. Fosse, "Biomasse agricole : quelles ressources pour quel potentiel ?," France Stratégie, 2021. [Online]. Available: https://www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/fs-ns_-_biomasse_agricole_-_quelles_ressources_pour_quel_potentiel_-_29-07-21.pdf
- [8] F. Delattre, "La biomasse comme moteur de l'économie verte : l'exemple de la filière lin en Flandre maritime," *ISTE Open Science*, 2022.
- [9] M. Karus and D. Vogt, "European hemp industry: Cultivation, processing and product lines," *Euphytica*, vol. 140, pp. 7-12, Jan. 2004, doi: 10.1007/s10681-004-4810-7.
- [10] E. Kvavadze, O. Bar-Yosef, A. Belfer-Cohen, E. Boaretto, N. Jakeli, Z. Matskevich, and T. Meshveliani, "30,000-Year-Old Wild Flax Fibers," *Science*, vol. 325, no. 5946, pp. 1359-1359, Sep. 2009, doi: 10.1126/science.1175404.
- [11] S. T. Andresen and S. Karg, "Retting pits for textile fibre plants at Danish prehistoric sites dated between 800 b.c. and a.d. 1050," *Veg. Hist. Archaeobotany*, vol. 20, no. 6, pp. 517-526, Nov. 2011, doi: 10.1007/s00334-011-0324-0.
- [12] V. Prévot, "Une grande industrie d'exportation. L'industrie linière dans le Nord de la France sous l'Ancien Régime," *Rev. Nord*, vol. 39, no. 156, pp. 205-226, 1957, doi: 10.3406/rnord.1957.2244.
- [13] E. Gubin and P. Scholliers, "La crise linière des Flandres. Ouvriers à domicile et prolétariat urbain (1840-1900)," *Rev. Belge Philol. Hist.*, vol. 74, no. 2, pp. 365-401, 1996, doi: 10.3406/rbph.1996.4110.
- [14] "Le lin et le chanvre européens." [Online]. Available: news.europeanflax.com/lin/
- [15] "La filière industrie du lin en Seine-Maritime," Seine-Maritime EXPANSION, 2015.
- [16] "Le lin en Normandie," Observatoires agriscope, 2022.

- [17] “Analyse de cycle de vie de la fibre de lin teillé européen flax®,” Confédération Européenne du Lin et du Chanvre, 2022.
- [18] “Lin textile Fiche filière,” FranceAgriMer, 2019
<https://www.franceagrimer.fr/fam/content/download/66422/document/FICHE%20FILIERE%20LIN%202021.pdf?version=2>.
- [19] M. Ramesh, “Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 102, pp. 109–166, May 2019, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.12.004.
- [20] L. Nuez, J. Beaugrand, D. U. Shah, C. Mayer-Laigle, A. Bourmaud, P. D'Arras and C. Baley, “The potential of flax shives as reinforcements for injection moulded polypropylene composites,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 148, p. 112324, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112324.
- [21] “L’Observatoire National des Ressources en Biomasse Evaluation des ressources agricoles et agroalimentaires disponibles en France-édition 2020,” France AgriMer, 2020
<https://www.franceagrimer.fr/Actualite/Filieres/Bioeconomie/2021/Bioeconomie-Rapport-2020-de-l-Observatoire-National-des-Ressources-en-Biomasse-ONRB>.
- [22] M. Czemplik, U. Korzun-Chłopicka, M. Szatkowski, M. Działo, J. Szopa, and A. Kulma, “Optimization of Phenolic Compounds Extraction from Flax Shives and Their Effect on Human Fibroblasts,” *Evid. Based Complement. Alternat. Med.*, vol. 2017, pp. 1–15, Oct. 2017, doi: 10.1155/2017/3526392.
- [23] C. Baley, F. Busnel, Y. Grohens, and O. Sire, “Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, no. 10, pp. 1626–1637, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.10.014.
- [24] K. Ross and G. Mazza, “Characteristics of Lignin from Flax Shives as Affected by Extraction Conditions,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 4035–4050, Oct. 2010, doi: 10.3390/ijms11104035.
- [25] J.-W. Kim and G. Mazza, “Optimization of Extraction of Phenolic Compounds from Flax Shives by Pressurized Low-Polarity Water,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 20, pp. 7575–7584, Oct. 2006, doi: 10.1021/jf0608221.
- [26] O. P. Karthikeyan and C. Visvanathan, “Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 12, no. 3, pp. 257–284, Sep. 2013, doi: 10.1007/s11157-012-9304-9.
- [27] H. Kim, Y. Ahn, and S.-Y. Kwak, “Comparing the influence of acetate and chloride anions on the structure of ionic liquid pretreated lignocellulosic biomass,” *Biomass Bioenergy*, vol. 93, pp. 243–253, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.07.022.
- [28] W. Chen, Y. Chen, H. Yang, M. Xia, K. Li, X. Chen, and H. Chen, “Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: Products characteristics and interaction effect,” *Bioresour. Technol.*, vol. 245, pp. 860–868, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.022.
- [29] L. Nuez, A. Magueresse, P. Lu, A. Day, T. Boursat, P. D'Arras, P. Perré, A. Bourmaud, and C. Baley, “Flax xylem as composite material reinforcement: Microstructure and mechanical properties,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 149, p. 106550, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2021.106550.
- [30] M. Rahim, O. Douzane, A.D. Tran Le, G. Promis, B. Laidoudi, A. crigny, B. Dupre, T. Langlet, “Characterization of flax lime and hemp lime concretes: Hygric properties and moisture buffer capacity,” *Energy Build.*, vol. 88, pp. 91-99, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.enbuild.2014.11.043.
- [31] S. Essid, “Sandwiches à fibres de lin et anas de lin: optimisation structure-imprégnation-propriétés,” Normandie Université, NNT : 2020NORMLH0.
- [32] M. Cox, E. EI-Shafey, A. Pichugin, and Q. Appleton, “Preparation and characterisation of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulfuric acid,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, pp. 1019-1029, Nov. 1999 doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199911)74:11%3C1019::AID-JCTB152%3E3.0.CO;2-N.
- [33] S. Essid, V. J. Hegde, A. Mahieu, L. Bizet, N. Leblanc, and A. Saouab, “Comparison of the properties of flax shives based particleboards prepared using binders of bio-based lignin and partially bio-based epoxy resin,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 109, p. 102915, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2021.102915.

- [34] F. Benmahiddine, R. Cherif, F. Bennai, R. Belarbi, A. Tahakourt, and K. Abahri, "Effect of flax shives content and size on the hygrothermal and mechanical properties of flax concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 262, p. 120077, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120077.
- [35] A. U. Buranov and G. Mazza, "Extraction and characterization of hemicelluloses from flax shives by different methods," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 1, pp. 17–25, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.06.014.
- [36] I. Korbag, S. Mohamed Saleh Omer, H. Boghazala, and M. Ahmeedah Aboubakr Abusasiyah, "Recent Advances of Biogas Production and Future Perspective," in *Biogas - Recent Advances and Integrated Approaches*, A. El-Fatah Abomohra, M. Elsayed, Z. Qin, H. Ji, and Z. Liu, Eds., IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.93231.
- [37] T. Al Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Köttner, T. Finsterwalder, S. Volk, and R. Janssen, *biogas handbook*. Oct. 2008, <http://lemvigbiogas.com/>.
- [38] S. Shen, Y. Chen, L. Zhan, H. Xie, A. Bouazza, F. He, and X. Zuo, "Methane hotspot localization and visualization at a large-scale Xi'an landfill in China: Effective tool for landfill gas management," *J. Environ. Manage.*, vol. 225, pp. 232–241, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.08.012.
- [39] R. Escudie and R. Cresson, "Méthanisation de la biomasse," *Techniques de l'ingénieur*, Oct. 2017, doi: 10.51257/a-v2-bio5100.
- [40] J. Kainthola, A. S. Kalamdhad, and V. V. Goud, "A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques," *Process Biochem.*, vol. 84, pp. 81–90, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.procbio.2019.05.023.
- [41] S. Prasad, D. Rathore, and A. Singh, "Recent Advances in Biogas Production," *Chem. Eng. Process. Tech.*, vol. 3, pp. 1038-1046, July. 2017, https://www.researchgate.net/publication/320196911_Recent_Advances_in_Biogas_Production.
- [42] I. Sárvári Horváth, M. Tabatabaei, K. Karimi, and R. Kumar, "Recent updates on biogas production - a review," *Biofuel Res. J.*, vol. 3, no. 2, pp. 394–402, Jun. 2016, doi: 10.18331/BRJ2016.3.2.4.
- [43] M. Lisowyj and M. M. Wright, "A review of biogas and an assessment of its economic impact and future role as a renewable energy source," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 36, no. 3, pp. 401–421, Apr. 2020, doi: 10.1515/revce-2017-0103.
- [44] E. Martínez-Gutiérrez, "Biogas production from different lignocellulosic biomass sources: advances and perspectives," *3 Biotech*, vol. 8, no. 5, p. 233, May 2018, doi: 10.1007/s13205-018-1257-4.
- [45] T. Amon, B. Amon, V. Kryvoruchko, W. Zollitsch, K. Mayer, and L. Gruber, "Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield," *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 118, no. 1–4, pp. 173–182, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.agee.2006.05.007.
- [46] C. Sawatdeenarunat, K. C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, and S. K. Khanal, "Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities," *Bioresour. Technol.*, vol. 178, pp. 178–186, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.103.
- [47] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel and P.G. Kougias, "Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives," *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- [48] R. Singh and S. K. Mandal, "Microbial Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas," *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 34, no. 4, pp. 306–315, Dec. 2011, doi: 10.1080/15567030903330686.
- [49] I. Bragança, F. Sánchez-Soberón, G. F. Pantuzza, A. Alves, and N. Ratola, "Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies," *Biomass Bioenergy*, vol. 143, p. 105878, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105878.
- [50] T. Patterson, S. Esteves, R. Dinsdale, and A. Guwy, "An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK," *Energy Policy*, vol. 39, no. 3, pp. 1806–1816, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.enpol.2011.01.017.
- [51] R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, and E. P. Fisher, "Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites," *Energy Fuels*, vol. 17, no. 3, pp. 571–576, May 2003, doi: 10.1021/ef020135l.
- [52] J. A. Lie, T. Vassbotn, M.-B. Hägg, D. Grainger, T.-J. Kim, and T. Mejdell, "Optimization of a membrane process for CO₂ capture in the steelmaking industry," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 1, no. 3, pp. 309–317, Jul. 2007, doi: 10.1016/S1750-5836(07)00069-2.

- [53] S. Krumdieck, J. Wallace, and O. Curnow, "Compact, low energy CO₂ management using amine solution in a packed bubble column," *Chem. Eng. J.*, vol. 135, no. 1–2, pp. 3–9, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.01.002.
- [54] O. Hijazi, E. Abdelsalam, M. Samer, B.M.A. Amer, I.H. Yacoub, M.A. Moselhy, Y.A. Attia, H. Bernhardt, "Environmental impacts concerning the addition of trace metals in the process of biogas production from anaerobic digestion of slurry," *J. Clean. Prod.*, vol. 243, p. 118593, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118593.
- [55] M. Liu, Y. Wei, and X. Leng, "Improving biogas production using additives in anaerobic digestion: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 297, p. 126666, May 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126666.
- [56] H. Peng, Y. Zhang, D. Tan, Z. Zhao, H. Zhao, and X. Quan, "Roles of magnetite and granular activated carbon in improvement of anaerobic sludge digestion," *Bioresour. Technol.*, vol. 249, pp. 666–672, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.047.
- [57] T. Tian, S. Qiao, X. Li, M. Zhang, and J. Zhou, "Nano-graphene induced positive effects on methanogenesis in anaerobic digestion," *Bioresour. Technol.*, vol. 224, pp. 41–47, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.058.
- [58] H. M. El-Mashad, "Biomethane and ethanol production potential of *Spirulina platensis* algae and enzymatically saccharified switchgrass," *Biochem. Eng. J.*, vol. 93, pp. 119–127, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.bej.2014.09.009.
- [59] S. Aydin, E. Yıldırım, O. Ince, and B. Ince, "Rumen anaerobic fungi create new opportunities for enhanced methane production from microalgae biomass," *Algal Res.*, vol. 23, pp. 150–160, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.algal.2016.12.016.
- [60] M. U. Khan, M. Usman, M.A. Ashraf, N. Dutta, G. Luo, and S. Zhang, "A review of recent advancements in pretreatment techniques of lignocellulosic materials for biogas production: Opportunities and Limitations," *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 10, pp. 100263, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.100263.
- [61] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, and Y. Li, "Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 42, pp. 35–53, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.peccs.2014.01.001.
- [62] C. Conde-Mejía, A. Jiménez-Gutiérrez, and M. El-Halwagi, "A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 90, no. 3, pp. 189–202, May 2012, doi: 10.1016/j.psep.2011.08.004.
- [63] S. Haghighi Mood, A. Hossein Golfeshan, M. Tabatabaei, G. Salehi Jouzani, G. Hassan Najafi, M. Gholami, and M. Ardmand, "Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 77–93, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.033.
- [64] M. V. Rodionova, A. M. Bozieva, S. K. Zharmukhamedov, Y. K. Leong, J. Chi-Wein Lan, A. Veziroglu, T. N. Veziroglu, T. Tomo, J. S. Chang, and S. I. Allakhverdiev, "A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 47, no. 3, pp. 1481–1498, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.122.
- [65] S. Kim and M. T. Holtzaple, "Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 4, pp. 583–591, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.03.040.
- [66] W. Y. Cheah, R. Sankaran, P. L. Show, Tg. Ibrahim, K. W. Chew, A. Culaba, and J. S. Chang, "Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges and future prospects," *Biofuel Res. J.*, vol. 7, no. 1, pp. 1115–1127, Mar. 2020, doi: 10.18331/BRJ2020.7.1.4.
- [67] J. W. Lee, J. Y. Kim, H. M. Jang, M. W. Lee, and J. M. Park, "Sequential dilute acid and alkali pretreatment of corn stover: Sugar recovery efficiency and structural characterization," *Bioresour. Technol.*, vol. 182, pp. 296–301, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.biortech.2015.01.116.
- [68] B. Kumar, N. Bhardwaj, K. Agrawal, V. Chaturvedi, and P. Verma, "Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept," *Fuel Process. Technol.*, vol. 199, p. 106244, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106244.
- [69] Z. Wen, M. Wu, Y. Lin, L. Yang, J. Lin, and P. Cen, "Artificial symbiosis for acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation from alkali extracted deshelled corn cobs by co-culture of *Clostridium beijerinckii* and *Clostridium cellulovorans*," *Microbial Cell Factories*, vol. 13, p. 11, Jul. 2014, doi: 10.1186/s12934-014-0092-5.

- [70] A. T. W. M. Hendriks and G. Zeeman, "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 1, pp. 10–18, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.05.027.
- [71] C. Wan, Y. Zhou, and Y. Li, "Liquid hot water and alkaline pretreatment of soybean straw for improving cellulose digestibility," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 6254–6259, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.02.075.
- [72] A. G. Hernández-Mendoza, S. Saldaña-Trinidad, S. Martínez-Hernández, B. Y. Pérez-Sariñana, and M. Láinez, "Optimization of alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis of cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.) for ethanol production," *Biomass Bioenergy*, vol. 154, p. 106268, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106268.
- [73] E. Tomás-Pejó, P. Alvira, M. Ballesteros, and M. J. Negro, "Pretreatment Technologies for Lignocellulose-to-Bioethanol Conversion," in *Biofuels*, Elsevier, 2011, pp. 149–176. doi: 10.1016/B978-0-12-385099-7.00007-3.
- [74] M. Gaspar, G. Kalman, and K. Reczey, "Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production," *Process Biochem.*, vol. 42, pp. 1135–1139, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.procbio.2007.04.003.
- [75] Y. He, Y. Pang, Y. Liu, X. Li, and K. Wang, "Physicochemical Characterization of Rice Straw Pretreated with Sodium Hydroxide in the Solid State for Enhancing Biogas Production," *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 2775–2781, Mar. 2008, doi: 10.1021/ef8000967.
- [76] J. Zhu, C. Wan, and Y. Li, "Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 7523–7528, May. 2010, doi: 10.1016/J.biortech.2010.04.060.
- [77] C. Zhang, J. Li, C. Liu, X. Liu, J. Wang, S. Li, G. Fan, and L. Zhang, "Alkaline pretreatment for enhancement of biogas production from banana stem and swine manure by anaerobic codigestion," *Bioresour. Technol.*, vol. 149, pp. 353–358, Sept. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.070.
- [78] L. Yunqin, W. Dehan, W. Shaoquan, and W. Chunmin, "Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, pp. 366–373, May. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.086.
- [79] J.-K. Xu and R.-C. Sun, "Chapter 19 - Recent Advances in Alkaline Pretreatment of Lignocellulosic Biomass," in *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock based Biorefinery*, 2016.
- [80] R. Chandra, H. Takeuchi, and T. Hasegawa "Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, pp. 1462–1476, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.11.035.
- [81] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, and M. J. Negro, "Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 4851–4861, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.093.
- [82] Y. Cai, Z. Zheng, F. Schäfer, W. Stinner, X. Yuan, H. Wang, Z. Cui, and X. Wang, "A review about pretreatment of lignocellulosic biomass in anaerobic digestion: Achievement and challenge in Germany and China," *J. Clean. Prod.*, vol. 299, pp. 126885, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126885.
- [83] J. M. Gould, "Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 26, no. 1, pp. 46–52, Jan. 1984, doi: 10.1002/bit.260260110.
- [84] K. Michalska and S. Ledakowicz, "Alkaline Peroxide Pretreatment for an Effective Biomass Degradation," in *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, pp. 483–498, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-802323-5.00021-9.
- [85] K. Michalska and S. Ledakowicz, "Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of energy crops for biogas production," *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 7, Jan. 2014, doi: 10.2478/s11696-013-0531-5.
- [86] I. Siegert and C. Banks, "The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors," *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 3412–3418, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.procbio.2005.01.025.
- [87] M. C. Ho, V. Z. Ong, and T. Y. Wu, "Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization – A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 112, pp. 75–86, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.082.

- [88] Z. Song, G. Yang, Y. Guo, and T. Zhang, "Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion," *BioResources*, vol. 7, pp. 3223-3236, 2012, doi: 10.15376/biores.7.3.3223-3236.
- [89] H. H. B. Lee, A. H. Park, and C. Oloman, "Stability of Hydrogen Peroxide in Sodium Carbonate Solutions," *Tappi Journal*, Aug. 2000.
- [90] S. Dehghani, A. J. Jafari, M. Farzadkia, and M. Gholami, "Sulfonamide antibiotic reduction in aquatic environment by application of fenton oxidation process," *Ira. J. of Env. Health. Sci. & Eng.*, vol. 10, p. 5, 2013, doi: 10.1186/1735-2746-10-29.
- [91] N. Zhang, C. Xue, K. Wang, and Z. Fang, "Efficient oxidative degradation of fluconazole by a heterogeneous Fenton process with Cu-V bimetallic catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 380, p. 122516, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122516.
- [92] J. De Laat and H. Gallard, "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling," *Env. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 2726-2732, Feb. 1999, doi: 10.1021/es981171v.
- [93] Y. Jiang, J. Ran, K. Mao, X. Yang, L. Zhong, C. Yang, X. Feng, and H. Zhang, "Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 236, p. 113464, May 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113464.
- [94] K. Michalska, K. Miazek, L. Krzystek, and S. Ledakowicz, "Influence of pretreatment with Fenton's reagent on biogas production and methane yield from lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 119, pp. 72-78, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.105.
- [95] S.-Y. Jeong and J.-W. Lee, "Sequential Fenton oxidation and hydrothermal treatment to improve the effect of pretreatment and enzymatic hydrolysis on mixed hardwood," *Bioresour. Technol.*, vol. 200, pp. 121-127, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.015.
- [96] A. Sidana and S. K. Yadav, "Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods," *J. Clean. Prod.*, vol. 335, p. 130286, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130286.
- [97] M. J. Bussemaker and D. Zhang, "Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 10, pp. 3563-3580, Mar. 2013, doi: 10.1021/ie3022785.
- [98] R. Galambos, "The Avoidance of Obstacles by Flying Bats: Spallanzani's Ideas (1794) and Later Theories," *Isis*, vol. 34, no. 2, pp. 132-140, Oct. 1942, doi: 10.1086/347764.
- [99] F. Galton, "Inquiries into human faculty," p. 305, 2004.
- [100] T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [101] J. Curie and P. Curie, "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdres à faces inclinées," *Bull. Société Minéralogique Fr.*, vol. 3, no. 4, pp. 90-93, 1880, doi: 10.3406/bulmi.1880.1564.
- [102] C. Pétrier, N. Gondrexon, and P. Boldo, "Ultrasons et sonochimie," *Chim. Verte*, p. 18, Aug. 2015, doi: 10.51257/a-v1-af6310.
- [103] T. J. Mason, "Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 10, no. 4-5, pp. 175-179, Jul. 2003, doi: 10.1016/S1350-4177(03)00086-5.
- [104] J.-M. Lévêque, G. Cravotto, F. Delattre, and P. Cintas, *Organic Sonochemistry: Challenges and Perspectives for the 21st Century*. in SpringerBriefs in Molecular Science. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-98554-1.
- [105] K. S. Suslick, "Sonochemistry," *Science*, vol. 247, pp. 1439-1445, Mar. 1990, www.jstor.com/stable/2874223.
- [106] N. Sharma, H. Ojha, A. Bharadwaj, D. P. Pathak, and R. K. Sharma, "Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 66, pp. 53381-53403, 2015, doi: 10.1039/C5RA06778B.
- [107] L. A. Crum, T. J. Mason, J. L. Reisse, and K. S. Suslick, "Sonochemistry and Sonoluminescence," vol. 524. in Mathematical and Physical Sciences, no. C, vol. 524. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Sonochemistry and Sonoluminescence Leavenworth, Washington, U.S.A. 18--29 August 1997: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1999.

- [108] L. A. Crum, "Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 2, no. 2, pp. S147–S152, 1995, doi: 10.1016/1350-4177(95)00018-2.
- [109] R. J. Wood, J. Lee, and M. J. Bussemaker, "A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 351–370, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.03.030.
- [110] P. R. Gogate, V. S. Sutkar, and A. B. Pandit, "Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 3, pp. 1066–1082, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.11.069.
- [111] J. Rooze, E. V. Rebrov, J. C. Schouten, and J. T. F. Keurentjes, "Dissolved gas and ultrasonic cavitation – A review," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.04.013.
- [112] P. R. Gogate, "Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, no. 4, pp. 515–527, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.cep.2007.09.014.
- [113] K. Yasui, "*Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics*," Springer Briefs in Molecular Science Ultrasound and Sonochemistry, 2018.
- [114] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, and M. Sivakumar, "Sonochemistry and its dosimetry," *Microchem. J.*, vol. 80, no. 2, pp. 159–164, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.microc.2004.07.016.
- [115] K. Al-Zaydi, C. Petrier, S. Mousally, S. Arab, and M. Refat, "Sonochemical Degradation of Benzothiophene (BT) in Deionized Water, Natural Water and Sea Water," *Molecules*, vol. 24, no. 2, p. 257, Jan. 2019, doi: 10.3390/molecules24020257.
- [116] J. K. Kim, F. Martinez, and I. S. Metcalfe, "The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol," *Catal. Today*, vol. 124, pp. 224–231, May. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.03.040.
- [117] M. Lim, Y. Son, and J. Khim, "The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, pp. 1976–1981, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.03.021.
- [118] E. Ü. Deveci, Ç. Gönen, and C. Akarsu, "Pre-treatment optimization of barley straw as agro-industrial waste via alkaline peroxide and ultrasound for soluble sugar production and degradation," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 11, no. 5, pp. 2167–2175, Oct. 2021, doi: 10.1007/s13399-020-00879-8.
- [119] D. Yuan, X. Zhou, W. Jin, W. Han, H. Chi, W. Ding, Y. Huang, Z. He; S. Gao, and Q. Wang, "Effects of the Combined Utilization of Ultrasonic/Hydrogen Peroxide on Excess Sludge Destruction," *Water*, vol. 266, p. 13, Jan. 2021, doi: 10.3390/w13030266.
- [120] R. Chand, N. H. Ince, P. R. Gogate, and D. H. Bremner, "Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals," *Sep. Purification Technol.*, vol. 67, pp. 103–109, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.seppur.2009.03.035.
- [121] T. V. Nguyen, T. P. H. Nguyen, H. C. Le, "The effects of hydrogen peroxide solution and ultrasound on the dissolution of electrodeposited uranium oxide," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 319, pp. 1321–1329, Oct. 2019, doi: 10.1007/s10967-018-6271-9.
- [122] B. Dubus and P. Mosbah, "Modeling of power ultrasonic transducers," in *Power Ultrasonics*, Elsevier, 2015, pp. 219–239. doi: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00009-0.
- [123] K. F. Graff, "Power ultrasonic transducers," in *Power Ultrasonics*, Elsevier, 2015, pp. 127–158. doi: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00006-5.
- [124] L. Pardo, "Piezoelectric ceramic materials for power ultrasonic transducers," in *Power Ultrasonics*, Elsevier, 2015, pp. 101–125. doi: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00005-3.
- [125] K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, and H. Matsumoto, "Sonochemical Preparation and Catalytic Behavior of Highly Dispersed Palladium Nanoparticles on Alumina," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 3006–3011, Oct. 2000, doi: 10.1021/cm0001915.
- [126] H. Xu, B. W. Zeiger, and K. S. Suslick, "Sonochemical synthesis of nanomaterials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, pp. 2555–2567, 2013, doi: 10.1039/C2CS35282F.
- [127] V. Z. Ong, T. Y. Wu, K. K. L. Chu, W. Y. Sun, and K. P. Y. Shak, "A combined pretreatment with ultrasound-assisted alkaline solution and aqueous deep eutectic solvent for enhancing delignification and enzymatic hydrolysis from oil palm fronds," *Ind. Crops Prod.*, vol. 160, p. 112974, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112974.

- [128] A. N. Dadhania, V. K. Patel, and D. K. Raval, “Catalyst-free sonochemical synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene derivatives in carboxy functionalized ionic liquid,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 15, no. 5, pp. 378–383, May 2012, doi: 10.1016/j.crci.2012.01.006.
- [129] P.-E. Danjou, D. Wallyn, F. Cazier-Dennin, and F. Delattre, “Ultrasound-promoted tosylation of oligo(ethylene glycols),” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1201–1204, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.04.010.
- [130] I. M. Walton, J. M. Cox, C. A. Benson, D. (Dan) G. Patel, Y.-S. Chen, and J. B. Benedict, “The role of atropisomers on the photo-reactivity and fatigue of diarylethene-based metal–organic frameworks,” *New J. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 101–106, 2016, doi: 10.1039/C5NJ01718A.
- [131] G. Cravotto, L. Boffa, S. Mantegna, P. Perego, M. Avogadro, and P. Cintas, “Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 5, pp. 898–902, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.ultsonch.2007.10.009.
- [132] M. A. Rostagno, M. Palma, and C. G. Barroso, “Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavonesq,” *J. Chromatogr. A.*, vol. 1012, pp. 119–128, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)01184-1.
- [133] K. Vilku, R. Mawson, L. Simons, and D. Bates, “Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry — A review,” *Innov. Food. Sci. Emerg. Tech.*, vol. 9, pp. 161–169, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.ifset.2007.04.014.
- [134] J. H. Bang and K. S. Suslick, “Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 10, pp. 1039–1059, Feb. 2010, doi: 10.1002/adma.200904093.
- [135] S.-H. Jeong, J.-H. Ko, J.-B. Park, and W. Park, “A Sonochemical Route to Single-Walled Carbon Nanotubes under Ambient Conditions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 49, pp. 15982–15983, Dec. 2004, doi: 10.1021/ja0451867.
- [136] F. Baillon, F. Espitalier, C. Cogné, R. Peczkalski, and O. Louisnard, “Crystallization and freezing processes assisted by power ultrasound,” in *Power Ultrasonics*, Elsevier, 2015, pp. 845–874. doi: 10.1016/B978-1-78242-028-6.00028-4.
- [137] S. Natarajan and V. Ponnusamy, “A review on the applications of ultrasound in food processing,” *Mater. Today Proc.*, p. S2214785320372321, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.516.
- [138] Y. Yao, Y. Pan, and S. Liu, “Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 62, p. 104722, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104722.
- [139] P. B. Subhedar and P. R. Gogate, “Intensification of Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulose Using Ultrasound for Efficient Bioethanol Production: A Review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 34, pp. 11816–11828, Aug. 2013, doi: 10.1021/ie401286z.
- [140] M. Kandasamy, I. Hamawand, L. Bowtell, S. Seneweera, S. Chakrabarty, T. Yusaf, Z. Shakoor, S. Algayyim, and F. Eberhard, “Investigation of Ethanol Production Potential from Lignocellulosic Material without Enzymatic Hydrolysis Using the Ultrasound Technique,” *Energies*, vol. 10, no. 1, p. 62, Jan. 2017, doi: 10.3390/en10010062.
- [141] J. Yu, J. Zhang, J. He, Z. Liu, and Z. Yu, “Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 2, pp. 903–908, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.07.025.
- [142] R. Velmurugan and K. Muthukumar, “Ultrasound-assisted alkaline pretreatment of sugarcane bagasse for fermentable sugar production: Optimization through response surface methodology,” *Bioresour. Technol.*, vol. 112, pp. 293–299, May 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.168.
- [143] J. Luo, Z. Fang, and R. L. Smith, “Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 41, pp. 56–93, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.pecs.2013.11.001.
- [144] B. Rincón, L. Bujalance, F. G. Feroso, A. Martín, and R. Borja, “Effect of Ultrasonic Pretreatment on Biomethane Potential of Two-Phase Olive Mill Solid Waste: Kinetic Approach and Process Performance,” *Sci. World J.*, vol. 2014, pp. 1–9, Aug. 2014, doi: 10.1155/2014/648624.
- [145] S. Zou, X. Wang, Y. Chen, H. Wan, and Y. Feng, “Enhancement of biogas production in anaerobic co-digestion by ultrasonic pretreatment,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 112, pp. 226–235, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2015.12.087.
- [146] K. Marta, R. Paulina, D. Magda, N. Anna, K. Aleksandra, D. Marcin, J. Kazimierowicz, and Z. Marcin, “Evaluation of Ultrasound Pretreatment for Enhanced Anaerobic Digestion of *Sida hermaphrodita*,” *BioEnergy Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 824–832, Sep. 2020, doi: 10.1007/s12155-020-10108-9.

- [147] P. B. Subhedar, P. Ray, and P. R. Gogate, "Intensification of delignification and subsequent hydrolysis for the fermentable sugar production from lignocellulosic biomass using ultrasonic irradiation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, pp. 140–150, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.01.030.
- [148] H. Wu, X. Dai, S. L. Zhou, Y. Y. gan, Z. Y. Xiong, Y. H. Qin, J. Ma, L. Yang, Z. K. Wu, T. L. Wang, W. G. Wang, and C. W. Wang, "Ultrasound-assisted alkaline pretreatment for enhancing the enzymatic hydrolysis of rice straw by using the heat energy dissipated from ultrasonication," *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 70–74, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.090.
- [149] S. Singh, S. T. P. Bharadwaja, P. K. Yadav, V. S. Moholkar, and A. Goyal, "Mechanistic Investigation in Ultrasound-Assisted (Alkaline) Delignification of *Parthenium hysterophorus* Biomass," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 37, pp. 14241–14252, Sep. 2014, doi: 10.1021/ie502339q.
- [150] W. Yong-ze, C. Xiong, W. Zhi, Z. Jin-Fang, F. Ting-ting, L. Dong-sheng, and W. Jin-hua, "Effect of low concentration alkali and ultrasound combination pretreatment on biogas production by stalk," *Adv. Mater. Res.*, vol. 383–390, pp. 3434–3437, Nov. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.383-390.3434.
- [151] C. Dong, J. Chen, R. Guan, X. Li, and Y. Xin, "Dual-frequency ultrasound combined with alkali pretreatment of corn stalk for enhanced biogas production," *Renew. Energy*, vol. 127, pp. 444–451, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.03.088.
- [152] H. Shemer and N. Narkis, "Trihalomethanes aqueous solutions sono-oxidation," *Water Res.*, vol. 39, pp. 2704–2710, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.waters.2005.04.043.
- [153] G. Ramadoss and K. Muthukumar, "Mechanistic study on ultrasound assisted pretreatment of sugarcane bagasse using metal salt with hydrogen peroxide for bioethanol production," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 28, pp. 207–217, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.07.006.
- [154] K. Ninomiya, H. Takamatsu, A. Onishi, K. Takahashi, and N. Shimizu, "Sonocatalytic–Fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1092–1097, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.01.007.
- [155] M. F. Zhang, Y. H. Qin, J. Y. Ma, L. Yang, Z. K. Wu, T. L. Wang, W. G. Wang, and C. W. Wang, "Depolymerization of microcrystalline cellulose by the combination of ultrasound and Fenton reagent," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 31, pp. 404–408, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.027.
- [156] Z. Y. Xiong, Y. H. Qin, J. Y. Ma, L. Yang, Z. K. Wu, T. L. Wang, W. G. Wang, and C. W. Wang, "Pretreatment of rice straw by ultrasound-assisted Fenton process," *Bioresour. Technol.*, vol. 227, pp. 408–411, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.105.
- [157] P. B. Subhedar, "Chapter 6 - Use of Ultrasound for Pretreatment of Biomass and Subsequent Hydrolysis and Fermentation," 2016, doi: 10.1016/B978-0-126802323-5.00006-2.

Partie 1

Chapitre 2 : Partie expérimentale

1. Matières premières.....	71
2. Prétraitement des anas de lin par les méthodes conventionnelles.....	71
2.1. Prétraitement alcalin (NaOH)	72
2.2. Prétraitement par agent oxydant (H ₂ O ₂)	72
2.3. Prétraitement Fenton.....	73
2.3.1. Le réactif Fenton	73
2.3.2. Mode opératoire	73
3. Prétraitement des anas de lin par l'assistance d'ultrasons	73
3.1. Les dispositifs ultrasoniques	74
3.1.1. La canalisation ultrasonique.....	74
3.1.2. La cuve multifréquence.....	75
3.2. Calibration des dispositifs ultrasoniques.....	75
3.3. Optimisation de la durée du prétraitement par l'eau dans la canalisation ultrasonique	77
3.4. Prétraitement alcalin (NaOH) et par agent oxydant (H ₂ O ₂) assisté par ultrasons dans la canalisation ultrasonique.....	78
3.5. Prétraitement alcalin (NaOH) et par agent oxydant (H ₂ O ₂) assisté par ultrasons dans la cuve multifréquence	78
3.6. Prétraitement Fenton assisté par ultrasons (Sono-Fenton).....	79
4. Caractérisation des anas de lin après prétraitement	79
4.1. Dosages des phénols totaux par la méthode de Folin-Ciocalteu.....	79
4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	81
4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	81
4.4. Diffraction de Rayons X (DRX)	81
5. Références bibliographiques	81

Dans ce chapitre, nous présentons la partie méthode des différents procédés de prétraitement conventionnels appliqués aux anas de lin. Les dispositifs ultrasoniques (réacteur de laboratoire en forme de canalisation et cuve multifréquences (semi-pilote)) utilisés dans l'objectif de combiner ces méthodes de prétraitement aux irradiations ultrasoniques sont également décrits en détail. En outre, les conditions opératoires des techniques de caractérisation employées pour étudier l'effet des conditions variables de prétraitement sur la structure des anas de lin ainsi que sur la composition de la phase liquide issue sont également données.

1. Matières premières

Les anas de lin proviennent de l'entreprise Van Robaeys Frères située à Killem, dans le département du Nord, en Flandre maritime. Avant chaque prétraitement, les anas sont séchés dans une étuve à 60 °C durant 48 h.

2. Prétraitement des anas de lin par les méthodes conventionnelles

Dans cette étude, les anas de lin ont été soumis à différentes méthodes de prétraitement (NaOH, H₂O₂, Fenton). Le prétraitement par la soude figure parmi les techniques de prétraitement alcalin qui constitue un sous-groupe parmi les méthodes de prétraitement chimique. Le prétraitement par le peroxyde d'hydrogène appartient au sous-groupe d'agents oxydants. Récemment, la méthode Fenton a montré des résultats prometteurs dans le traitement des biomasses lignocellulosiques à cause des espèces oxydantes libérées dans le milieu. La figure 1 montre les différentes concentrations en produits appliquées pour chaque méthode.

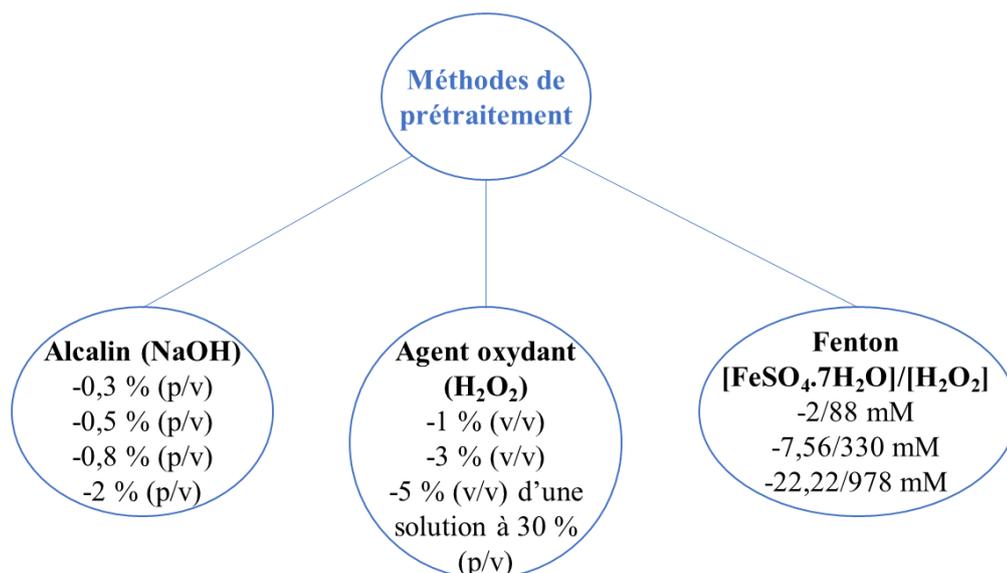


Figure 1: Les différentes méthodes de prétraitement conventionnelles appliquées aux anas de lin.

2.1. Prétraitement alcalin (NaOH)

Dans un bécher de 1 000 mL, un volume de 700 mL d'une solution aqueuse de NaOH (Sigma Aldrich, pureté 98%) à différentes concentrations massiques (0,3 ; 0,5 ; 0,8 et 2% (p/v)) a été ajouté. 6 g d'anas sont ensuite ajoutés avec une agitation sur plaque magnétique à 400 rpm durant 45 min. La durée a été choisie en fonction des expériences réalisées pour le prétraitement ultrasonique. Toutes les expériences ont été réalisées en triplicata.

2.2. Prétraitement par agent oxydant (H₂O₂)

Le prétraitement par le peroxyde d'hydrogène a été réalisé dans de petites ogives. L'ogive est un réacteur en verre de 12 cm de longueur et de 4 cm de diamètre. Ce réacteur se caractérise par un bout en forme ovale et en face opposé par un bout fermé par un bouchon. Différentes concentrations en H₂O₂ ont été préparées (1%, 3%, 5% v/v d'une solution à 30% p/v, Chem-Lab). Pour chaque concentration, 90 mL de H₂O₂ est ajouté à 771 mg d'anas dans une ogive. Le pH est ajusté à 11,5 par une solution de soude (6 M).

2.3. Prétraitement Fenton

2.3.1. Le réactif Fenton

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , Chem-Lab) et le sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics, pureté 99,5%) ont été utilisés pour la réaction de Fenton. Les différentes concentrations de réactifs testés sont répertoriées dans le tableau 1.

Réactif Fenton	$[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)
1	2	88
2	7,56	330
3	22,22	978

Tableau 1: Les concentrations des produits utilisés dans la préparation du réactif Fenton.

2.3.2. Mode opératoire

Les deux solutions ont été préparées séparément puis un volume de 45 mL de chacune a été versé dans les ogives contenant les anas (771 mg). Le pH du mélange a été ajusté à 2,5 avec de l'acide chlorhydrique (HCl , commercial à 37%, VWR Chemicals). Les ogives ont été bouchonnées et placées à l'obscurité pendant 45 min.

3. Prétraitement des anas de lin par l'assistance d'ultrasons

Dans le concept de limiter les inconvénients de ces trois méthodes de prétraitement, les ultrasons ont été appliqués à ces différents traitements en utilisant deux dispositifs ultrasoniques disponibles dans notre laboratoire (la canalisation (22 kHz) et la cuve multifréquences (100 kHz)). Dans ce paragraphe, nous présentons les montages expérimentaux utilisés pour combiner les prétraitements cités ci-dessus aux irradiations ultrasoniques. Afin de rendre le plan d'expériences plus simple, nous parlerons sur les dispositifs ultrasoniques employés premièrement avant de passer aux modes opératoires.

3.1. Les dispositifs ultrasoniques

Dans notre unité, nous disposons de deux nouveaux dispositifs acquis auprès de « SinapTec » qui est une PME (petite et moyenne entreprise) indépendante forte d'une expertise de plus de 35 ans dans le développement et la mise en œuvre de la technologie des ultrasons. Ces deux appareils sont la canalisation ultrasonique et la cuve multifréquence décrites ci-dessous.

3.1.1. La canalisation ultrasonique

La canalisation ultrasonique est constituée de 8 transducteurs délivrant une puissance de 50 W chacune pour une fréquence de 22 kHz. Les transducteurs sont positionnés autour d'un cylindre en acier inoxydable d'une capacité de 700 mL assurant une efficacité et une homogénéité ultrasonique. Le fonctionnement de l'appareil se réalise à l'aide d'un générateur Nextgen connecté à un ordinateur contenant un logiciel Nextgen (Figure 2).



Figure 2: (a) Schéma représentatif de la canalisation ultrasonique, (b) Dispositif Ultrasonic Lab750 SinapTec utilisé dans cette étude, (c) Réfrigérant et générateur Nextgen.

Ce dispositif permet d'appliquer deux modes de fonctionnement différents (continu ou pulse) et fournit une puissance minimale de 50 W et maximale de 400 W. Afin d'éviter une surchauffe au niveau des transducteurs et de contrôler la température du milieu, des tuyaux connectés à un réfrigérant (LAUDA, microcool) sont posés autour des transducteurs et du cylindre de la canalisation. Un liquide de refroidissement (KOELVLOEISTOF) constitué d'un mélange de propylène glycol, d'additifs anti-corrosion et d'eau déminéralisée est maintenu à une température de 3 °C.

3.1.2. La cuve multifréquence

La cuve multifréquence est un dispositif semi-pilote permettant d'étudier les paramètres de réactions à une échelle supérieure par sa capacité maximum de 60 L (Figure 3.a et 3.b). La cuve, de section rectangulaire ($L = 58,8$ cm, $l = 33,8$ cm, $h = 32,1$ cm) fabriquée en acier inoxydable, contient 4 sondes radiales positionnées parallèlement (2 de 20 kHz et 2 de 40 kHz). Sur la figure (3.c), les 2 sondes radiales de 20 kHz ont une longueur de 467 mm et les 2 autres sondes de 40 kHz ont une longueur de 357 mm. De plus, nous avons 28 cônes (transducteurs piézoélectriques) de 100 kHz répartis uniformément en quatre lignes formées chacune de 7 cônes sous toute la surface de la cuve.



Figure 3: (a,b) La cuve multifréquence, (c) Les sondes radiales à l'intérieur de la cuve.

Les paramètres de sonication sont gérés par 6 générateurs (1 par sonde radiale, et 1 pour 14 cônes de 100 kHz) pilotés à partir d'un logiciel NextGen de chez Sinaptec. Chacune des sondes radiales peut délivrer une puissance maximale de 500 W et chaque groupe de 14 cônes de 100 kHz permet d'émettre une puissance maximale de 1 000 W. Un dispositif de sécurité constitué d'un capteur de niveau et d'un trop-plein est mis en place afin d'empêcher que les sondes radiales n'émettent si le niveau d'eau est minimal ainsi que pour éviter les débordements. Enfin, la circulation de liquide de refroidissement est permise grâce à l'instauration d'une double paroi latérale [1].

3.2. Calibration des dispositifs ultrasoniques

Afin de comparer l'efficacité des divers dispositifs ultrasoniques et d'évaluer la capacité de ces appareils à être appliquée à grande échelle, plusieurs méthodes de calibration ont été développées. Premièrement, nous trouvons les méthodes basées sur la variation des propriétés physiques suite à l'application des irradiations ultrasoniques dans le milieu comme la mesure

de la diffraction en faisceau optique, la visualisation schieren et la technique interférométrique. De plus, des méthodes permettant de suivre les modifications apportées au milieu irradié par le phénomène de la cavitation acoustique ont été également développées. Parmi ces techniques, la sonoluminescence et les méthodes sonochimiques sont largement employées. Plusieurs méthodes de dosimétrie sont utilisées dont le principe est la quantification des ions visibles dans le spectrophotomètre ultraviolet ou par fluorescence formés sous l'action des radicaux générés par les irradiations ultrasoniques. Parmi ces techniques, il y a la dosimétrie d'iodure de potassium (KI), la dosimétrie Frick ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la dosimétrie téréphtalate (acide téréphtalique) et la dosimétrie à l'acide salicylique [2], [3]. De même, le suivi de la variation de la température (méthode calorimétrique) et de la pression (mesure de la pression par hydrophone) permet d'évaluer la quantité d'énergie acoustique transmise au milieu [4]. Les deux dispositifs ultrasoniques employés dans cette étude ont été caractérisés par la méthode calorimétrique dont le principe est décrit ci-dessous.

- **La méthode calorimétrique**

Cette méthode est largement employée dans les appareils délivrant de grandes valeurs de puissance à cause de sa simplicité et son coût faible. Cette technique se base sur le fait que toute l'énergie acoustique transmise au milieu liquide est transformée en chaleur [5]. Ainsi, en suivant la variation de température en fonction du temps, la puissance acoustique (ou puissance dissipée) sera calculée selon la formule suivante :

$$P_{diss} = mCp\left(\frac{dT}{dt}\right)$$

Avec m : la masse du liquide en kg ;

Cp : la capacité calorifique du liquide ($Cp(\text{eau}) = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

dT/dt : variation de la température par rapport au temps.

La valeur de la température est mesurée chaque 30 secondes dans une durée totale de 45 min à l'aide d'un thermomètre.

Les irradiations ultrasoniques ont été appliquées aux différentes méthodes de prétraitement décrites dans la section 2 en utilisant les deux dispositifs ultrasoniques décrits ci-dessus. Le tableau 2 montre les paramètres expérimentaux liés aux ultrasons dans les deux dispositifs. Premièrement, nous avons déterminé la durée optimale en menant des expériences de

prétraitement des anas par l'eau dans la canalisation ultrasonique durant trois durées différentes (15, 30 et 45 min). Par la suite, la cuve multifréquence a été utilisée afin d'étudier l'effet de la fréquence sur les anas de lin prétraités par plusieurs produits. Dans ce dispositif, le volume total d'eau est modifié afin de voir l'effet de ce paramètre sur l'efficacité de prétraitement.

Dispositif ultrasonique	Fréquence (kHz)	Durée d'irradiation (min)	Volume d'eau (L)
Canalisation ultrasonique	22	15	0,7
		30	
		45	
Cuve multifréquences	100	45	5
			10

Tableau 2: Les différents paramètres liés aux dispositifs ultrasoniques.

3.3. Optimisation de la durée du prétraitement par l'eau dans la canalisation ultrasonique

Dans toutes les expériences réalisées avec la canalisation (22 kHz), une masse de 6 g d'anas a été pesée à l'aide d'une balance analytique puis a été versée dans le canal. Le montage, représenté en figure 4, comprend un moteur (permettant de faire tourner une petite hélice pour assurer une agitation constante et homogène) est alors installé.

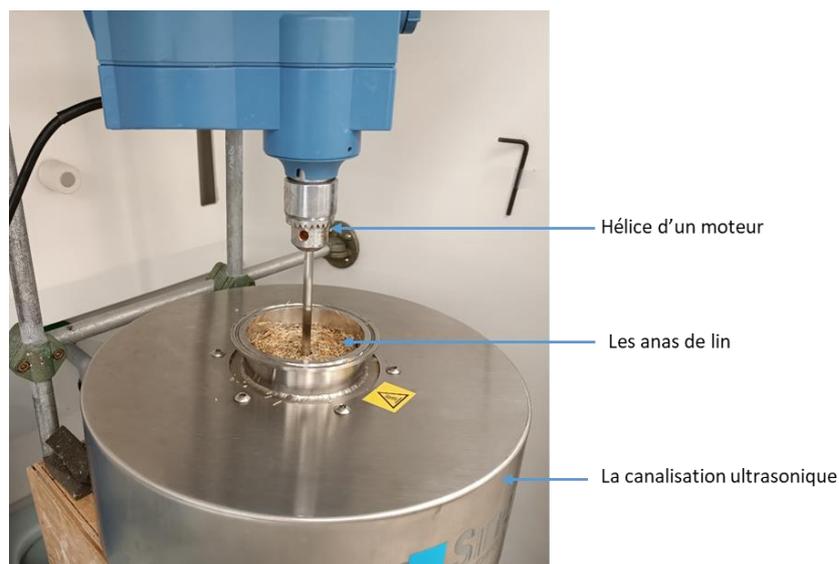


Figure 4: Montage de prétraitement des anas de lin dans la canalisation ultrasonique.

Un volume de 700 mL d'eau distillée a été ajouté. L'agitation est déclenchée et l'ordinateur contenant le logiciel NexTgen, permettant de régler les paramètres d'utilisations de l'appareil afin d'appliquer la puissance et la fréquence souhaitée soit ici, 200 W en mode pulse (50% on/50% off) a été enclenché et le réfrigérant mis en route. Trois durées de prétraitement ont été choisies 15, 30, et 45 min pour déterminer la meilleure durée de traitement.

3.4. Prétraitement alcalin (NaOH) et par agent oxydant (H₂O₂) assisté par ultrasons dans la canalisation ultrasonique

Le même montage utilisé dans la section précédente est appliqué mais en ajoutant une solution aqueuse de NaOH (Sigma Aldrich, pureté 98%). Un volume de 700 mL de solution de NaOH à différentes concentrations massiques (0,3 ; 0,5 ; 0,8 et 2% (p/v)) a été ajouté. Les anas sont prétraités sous l'action d'une puissance ultrasonique de 200 W (mode pulse) durant la durée optimale déterminée 45 min. Le même principe a été appliqué pour le prétraitement par le peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations (1%, 3% et 5%).

3.5. Prétraitement alcalin (NaOH) et par agent oxydant (H₂O₂) assisté par ultrasons dans la cuve multifréquence

Dans la cuve multifréquence, les expériences ont été effectuées en y plaçant 771 mg d'anas avec 90 mL de NaOH aux mêmes concentrations massiques utilisées dans les expériences précédentes dans quatre ogives positionnées horizontalement comme le montre la figure 5.

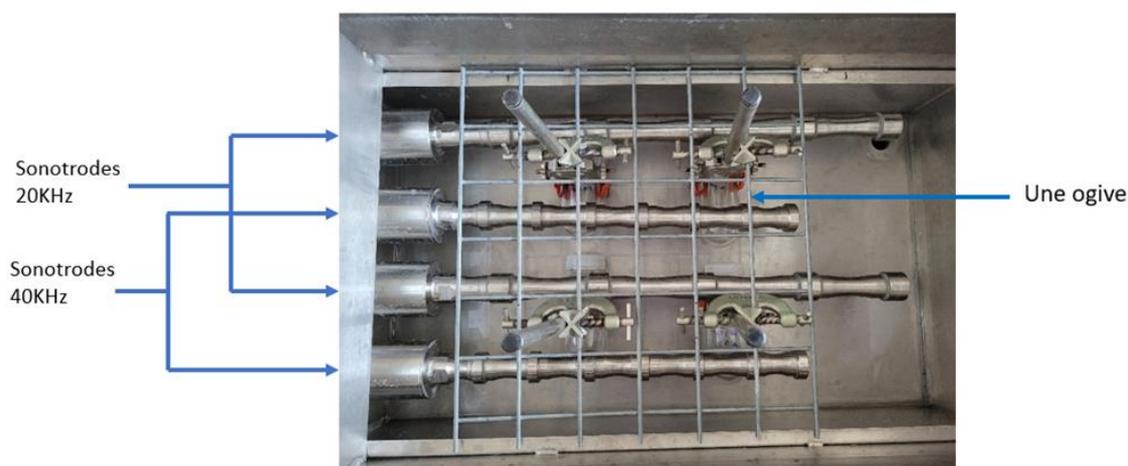


Figure 5: Montage de prétraitement ultrasonique des anas dans la cuve multifréquence.

La cuve était remplie avec 5 ou 10 L d'eau courante et a été reliée à l'ordinateur contenant le logiciel NexTgen, réglé sur le mode pulse à 100 kHz et 847 W de puissance injectée. Le réfrigérant a été actionné. Le temps des expériences était de 45 min. De même, les différentes concentrations en H₂O₂ ont été testées (1%, 3%, 5% v/v d'une solution à 30% p/v, Chem-Lab). Les expériences ont été conduites dans les mêmes conditions mais avec 5 L d'eau courante dans la cuve. Toutes les expériences ont été effectuées en triplicata.

3.6. Prétraitement Fenton assisté par ultrasons (Sono-Fenton)

Les mêmes rapports du réactif Fenton (Tableau 1) ont été testés mais avec applications des ultrasons en utilisant les deux dispositifs. Ainsi, la suite de l'expérience suit les mêmes étapes que les expériences précédentes réalisées dans la canalisation et sur la cuve.

4. Caractérisation des anas de lin après prétraitement

A l'issue de chaque expérience, le liquide (appelé extrait) est récupéré dans un récipient et est parafilmé et mis au réfrigérateur à 2 °C. Les anas humides sont récupérés et mis à sécher dans une étuve à 60 °C durant 24 h. Après le séchage, les anas sont caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par Diffraction de Rayons X (DRX). Les extraits sont ensuite mis sous agitation pendant 30 min puis un volume de 14 mL est transféré dans un Falcon pour subir une centrifugation (10 min à 4 700 rpm). Un volume de 100 µL de surnageant sera utilisé pour effectuer des dosages de phénols selon la méthode de Folin-Ciocalteu.

4.1. Dosages des phénols totaux par la méthode de Folin-Ciocalteu

Les composés phénoliques constituent une fraction importante des matériaux d'origine végétale. Cependant, la structure complexe de ces composés rend difficile leur quantification. D'où le développement de plusieurs méthodes de mesure quantitative des phénols. Parmi ces techniques, la réaction impliquant le réactif Folin-Ciocalteu (F-C) a montré son efficacité dans la détermination quantitative de la quantité totale des phénols [6].

Le réactif F-C est un mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique. La détermination quantitative des composés phénoliques se fait par la mesure colorimétrique

d'oxyde bleu de tungstène et de molybdène. Ces oxydes sont produits suite à l'oxydation de phénols. La coloration produite dont l'absorption maximum est comprise entre 725 et 750 nm est proportionnelle à la quantité de phénols présents. La quantification se fait par comparaison avec une courbe d'étalonnage dressée à partir de l'absorbance des molécules standards comme l'acide gallique [7], [8].

Le dosage des phénols totaux a été effectué par la méthode de Folin-Ciocalteu de qualité réactive achetée auprès de Carlo Erba. Le réactif a été dilué au dixième. Une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , Carlo Erba, pureté 99,5%) à 75 g.L^{-1} a également été préparée.

Pour la gamme étalon, 4 mg d'acide gallique (Acros Organics) ont été pesés avec une balance analytique et dissous dans 20 mL d'eau distillée. La préparation a été placée dans un bain ultrasonique (TUC-20) à 40 kHz, à 40 °C durant 4 min afin d'assurer une meilleure solubilisation. La gamme étalon a été préparée comme indiqué dans le tableau 3.

[Acide gallique (AG)] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume d'AG (μL)	Volume d'eau déméralisée (μL)
0	0	200
1	10	190
2	20	180
4	40	160

Tableau 3: La gamme d'étalonnage appliquée pour le dosage de phénols par la méthode de Folin-Ciocalteu.

Quatre piluliers ont ensuite été préparés avec dans chaque : 500 μL du réactif F-C, 400 μL de carbonate et 100 μL du tube de la concentration en acide gallique correspondant. Ces derniers ont été bouchonnés puis plongés dans le bain-marie et mis sous agitation à 40 °C pendant 5 min. Chaque pilulier a été déposé trois fois, sur plaque 96 puits. La lecture de l'absorbance a été effectuée à 735 nm à l'aide de l'appareil MULTISKAN GO (ThermoSCIENTIFIC) grâce au logiciel SKANIT SOFTWARE.

Les surnageants des extraits issus des différentes conditions de prétraitement ont été préparés selon la même méthode que précédemment mais avec en remplacement des 100 μL de la gamme étalon par 100 μL d'échantillon.

4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La surface externe des anas est étudiée par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin de voir l'impact de différentes méthodes de prétraitement sur la morphologie du matériau.

Quelques anas bien secs prétraités dans les différentes conditions sont disposés sur des pastilles et métallisés avec 10 nm de chrome pour une analyse au MEB (JEOL™ JSM7100F). Afin d'analyser l'effet de différentes méthodes de prétraitement appliquées dans notre étude, des anas non prétraités ont été également étudiés par cette technique. Les acquisitions spectrales ont été réalisées à 15 kV, 145 pA.

4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons d'anas ayant subi les prétraitements ont été analysés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (SPECTRUM BX II, Perkin Elmer). Les anas ont été disposés sur des pastilles avant que ces dernières ne soient positionnées sous le module. Les spectres ont été enregistrés en transmittance dans la gamme 4000-400 cm^{-1} avec une accumulation de 64 scans et une résolution de 1 cm^{-1} .

4.4. Diffraction de Rayons X (DRX)

La structure des anas est analysée à température ambiante par la technique de diffraction de rayons X (DRX) en employant un diffractomètre Bruker D8 advance équipé d'une anode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les intensités sont mesurées dans une plage angulaire en 2θ allant de 5° à 50° avec un pas de mesure $2\theta = 0,02^\circ$ et une durée d'intégration de 2 secondes.

5. Références bibliographiques

- [1] B. Watbled, C. Musa, and F. Delattre, "Design and characterization of a multi-frequency semi-pilot ultrasonic reactor: Application to the extraction and oxidation of flaxseed-gum," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 188, p. 109372, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.cep.2023.109372.
- [2] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, and M. Sivakumar, "Sonochemistry and its dosimetry," *Microchem. J.*, vol. 80, no. 2, pp. 159–164, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.microc.2004.07.016.
- [3] V. S. Sutkar and P. R. Gogate, "Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters," *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 26–36, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.07.021.

-
- [4] R. A. Al-Juboori, T. Yusaf, L. Bowtell, and V. Aravinthan, “Energy characterisation of ultrasonic systems for industrial processes,” *Ultrasonics*, vol. 57, pp. 18–30, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.ultras.2014.10.003.
- [5] J. Raso, P. Mañas, R. Pagán, and F. J. Sala, “Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 5, no. 4, pp. 157–162, Jan. 1999, doi: 10.1016/S1350-4177(98)00042-X.
- [6] A. Blainski, G. Lopes, and J. de Mello, “Application and Analysis of the Folin Ciocalteu Method for the Determination of the Total Phenolic Content from *Limonium Brasiliense* L.,” *Molecules*, vol. 18, no. 6, pp. 6852–6865, Jun. 2013, doi: 10.3390/molecules18066852.
- [7] N. Cicco, M. T. Lanorte, M. Paraggio, M. Viggiano, and V. Lattanzio, “A reproducible, rapid and inexpensive Folin–Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts,” *Microchem. J.*, vol. 91, no. 1, pp. 107–110, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.microc.2008.08.011.
- [8] S. Kupina, C. Fields, M. C. Roman, and S. L. Brunelle, “Determination of Total Phenolic Content Using the Folin-C Assay: Single-Laboratory Validation, First Action 2017.13,” *J. AOAC Int.*, vol. 101, no. 5, pp. 1466–1472, Sep. 2018, doi: 10.5740/jaoacint.18-0031.

Partie 1

Chapitre 3 : Effets de la cavitation acoustique sur le prétraitement des anas de lin

1.	Mise en place des prétraitements conventionnels.....	84
2.	Caractérisation du matériel ultrasonique	86
3.	Détermination de la durée optimale du prétraitement	87
4.	Prétraitement alcalin (NaOH).....	89
4.1.	Effet de la concentration massique de NaOH et des ultrasons sur la libération des phénols	89
4.2.	Caractérisation des anas de lin prétraités à la soude.....	92
4.2.1.	Diffraction de Rayons X (DRX).....	92
4.2.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	95
4.2.3.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	97
5.	Prétraitement oxydatif (H ₂ O ₂)	103
5.1.	Effet de la concentration de H ₂ O ₂ et des ultrasons sur la libération des phénols.	103
5.2.	Caractérisation des anas prétraités par H ₂ O ₂	107
5.2.1.	Diffraction de Rayons X (DRX).....	107
5.2.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	109
6.	Prétraitement par le réactif Fenton	111
6.1.	Effet du rapport (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) et l'assistance d'ultrasons sur la libération des phénols 111	
6.2.	Caractérisation des anas traités par le réactif Fenton.....	114
6.2.1.	Diffraction de Rayons X (DRX).....	114
6.2.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	115
7.	Conclusion.....	119
8.	Références bibliographiques	121

Dans ce chapitre, nous commencerons par introduire les trois méthodes de prétraitement conventionnelles appliquées aux anas de lin (AL) (alcalin (NaOH), oxydatif (H_2O_2), Fenton) et ainsi appréhender les choix effectués lors de leur mise en œuvre sachant que ces expériences seront comparées à celles effectuées sous ultrasons. Ensuite, nous aborderons la calibration de deux dispositifs ultrasoniques (canalisation ultrasonique et cuve semi-pilote). Notre stratégie consiste à étudier l'effet de la cavitation acoustique sur l'efficacité de chaque méthode de prétraitement envisagée. De plus, la disponibilité de ces deux matériels ultrasoniques nous permet de réaliser les diverses expériences de prétraitement à deux valeurs de fréquence. La canalisation opère à 22 kHz tandis que la cuve émet des ondes ultrasonores à 100 kHz. La partie résultat sera divisée en trois grandes sections : (1) le prétraitement par les méthodes conventionnelles ; (2) les prétraitements assistés par ultrasons à 22 kHz et (3) les prétraitements assistés par ultrasons à 100 kHz.

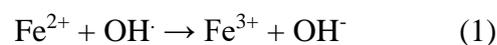
1. Mise en place des prétraitements conventionnels

Selon la littérature, généralement la concentration optimale en NaOH appliquée pour le prétraitement de la biomasse varie entre 1,5% et 7,36% [1], [2]. Ces quantités peuvent être considérées élevées notamment au niveau industriel où pour chaque 1000 mL de solvant, cela nécessiterait l'usage de 15 à 73,6 g de soude ce qui conduirait à une concentration élevée à la formation d'une grande quantité d'acétate de sodium [3]. Afin d'être en accord avec les principes de la chimie verte (réduction des intrants chimiques et de la dépense énergétique), nous avons choisi d'effectuer le prétraitement alcalin sur les anas de lin en utilisant des concentrations massiques relativement faibles en soude (0,3%/0,5%/0,8%) et à température ambiante. Ce choix est lié au fait que les expériences seront également effectuées sous cavitation acoustique et que l'utilisation des ultrasons a pour objet de réduire les intrants chimiques. Par ailleurs, une expérience a été réalisée en appliquant une concentration élevée (2%) afin de servir de référence comme traitement dur.

Dans le prétraitement par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le pH du milieu joue un rôle important dans la délignification et il a été montré que le meilleur taux de délignification a été atteint pour un pH aux alentours de 11,5 [4] ce qui sera également notre condition d'expérience. L'un de avantages de cette méthode est que la cinétique de la réaction est rapide à température

ambiante ce qui est d'une grande importance pour la mise en œuvre des procédés de prétraitement à l'échelle industrielle en raison de la réduction significative en énergie requise [5]. De plus, le prétraitement par H₂O₂ n'exige pas de conditions sévères comme c'est le cas des méthodes de prétraitements alcalins ou acides [6]. D'après quatorze articles publiés durant la dernière décennie sur le prétraitement de différents types de biomasses lignocellulosiques par le peroxyde d'hydrogène, la concentration en H₂O₂ varie entre 1 et 5% (v/v). Seulement, deux travaux ont traité des biomasses avec une concentration supérieure à 5% (v/v). Ainsi, dans ce travail la même gamme de concentration a été appliquée en préparant trois solutions (1%/3%/5% (v/v)).

Concernant le prétraitement par le réactif Fenton, comme mentionné dans l'étude bibliographique, cette méthode n'est pas largement appliquée dans le prétraitement de la biomasse. Selon la littérature, l'effet du réactif Fenton sur la lignine dépend de la nature de la biomasse prétraitée. De plus, l'activité du réactif Fenton dépend du pH du milieu ainsi que de la durée totale du processus [7]. Dans cette étude la durée est fixée à 45 min et le pH maintenu à 2,5. L'efficacité de cette méthode largement employée pour la dégradation des composés organiques et toxiques dans les eaux usées dépend fortement du rapport des deux constituants formant le réactif Fenton [8]. L'augmentation de la quantité du précurseur ferrique (sulfate de fer heptahydraté ou chlorure de fer) et du peroxyde ont des effets inverses sur le processus en favorisant des réactions secondaires (réactions (1) et (2)). Par conséquent, ces réactifs en excès deviennent des piègeurs des radicaux au lieu de générer de nouvelles quantités de radicaux. D'où la nécessité d'optimiser la quantité de chaque constituant et le rapport dans la composition finale du réactif Fenton [9].



Trois rapports FeSO₄.7H₂O/H₂O₂ ont été préparés dans le traitement des anas de lin (2/88 ; 7,56/330 ; 22,22/978 mM) sachant que les deux derniers ratios correspondent aux concentrations 1 et 3% de H₂O₂.

Après avoir justifié le choix des concentrations préparées de chaque produit appliqué au prétraitement des anas de lin, nous nous passons maintenant à la calibration des deux dispositifs ultrasoniques utilisés avant d'aborder les résultats obtenus après chaque traitement.

2. Caractérisation du matériel ultrasonique

Les deux dispositifs ultrasoniques ont été caractérisés par la méthode calorimétrique décrite dans le chapitre 2. Les résultats expérimentaux de la puissance dissipée et de l'efficacité calorimétrique du matériel ultrasonique sont présentés dans le tableau 1. Deux modes de fonctionnement ont été employés pour la canalisation ultrasonique (22 kHz) : le mode continu et le mode pulse qui délivre une puissance selon des cycles brefs alternés entre une forte délivrance de puissance et des temps de repos. Nous avons appliqué le rapport 50/50 où le milieu liquide est irradié durant 500 ms suivis de 500 ms de silence. Dans la cuve (100 kHz), le mode pulse est le seul utilisé dans cette étude.

Dispositif	Mode	f (kHz)	P _{US} (W)	V _{eau} (L)	P _{diss} (W)	R _{US} (%)	Densité de puissance (W.L ⁻¹)
Canalisation	Continu	22	200 ± 4	0,7	89,4 ± 10,2	44,7	127,7 ± 14,5
	Pulse	22	200 ± 4	0,7	83,6 ± 14,1	41,8	119,4 ± 20,1
Cuve	Pulse	100	847,4 ± 131,6	5	251,8 ± 27,2	29,7	50,3 ± 5,5
	Pulse	100	847,4 ± 131,6	10	313,8 ± 65,8	37,1	31,8 ± 6,5

Tableau 1: Résultats de la calibration des dispositifs ultrasoniques.

Le rapport de puissance dissipée sur la puissance nominale (R_{US}) est appelé efficacité calorimétrique. Pour la canalisation, l'application du mode pulse entraîne une réduction dans la capacité calorimétrique. Cependant, le mode pulse a pour avantage d'économiser de l'énergie car la puissance n'est délivrée que pour 50% du temps. Ceci peut être expliqué par une meilleure efficacité du mode pulse dans lequel le milieu n'est pas saturé par les bulles de cavitation contrairement au mode continu puisque les irradiations sont intermittentes.

Pour les expériences à 100 kHz menées dans la cuve semi-pilote, nous avons opté pour deux hauteurs d'eau différentes correspondant à des volumes de 5 et 10 litres, respectivement. En effet, les transducteurs étant placés sous la cuve, la hauteur d'eau a une influence sur l'activité acoustique. Dans ce cadre, nous pouvons noter qu'en augmentant le volume de 5 à 10 L, l'efficacité calorimétrique augmente. Ceci est dû à l'augmentation du volume irradié qui est pris en compte dans l'équation de détermination de la puissance dissipée. Cependant, la puissance apportée par unité de volume ou densité de puissance (W.L⁻¹) est plus grande dans le cas où la cuve est remplie par 5 L d'eau.

En comparant les résultats obtenus pour la canalisation et la cuve, les deux en mode pulse, le R_{US} du premier dispositif est supérieur au deuxième. Ceci est dû à la fréquence appliquée dans le cas de la canalisation (22 kHz) qui est plus faible de celle de la cuve (100 kHz), favorisant ainsi les effets physiques de la cavitation acoustique. En comparaison avec les calibrations effectuées sur les dispositifs ultrasoniques dans la littérature, la gamme de l'efficacité calorimétrique dans cette étude (29,7→44,7%) est dans la moyenne par rapport à d'autres matériels ultrasoniques. A titre d'exemple, le rendement acoustique d'un cup-horn (22 kHz) varie entre 20 et 80% en fonction de la hauteur du liquide [10].

3. Détermination de la durée optimale du prétraitement

La durée de l'étape du prétraitement joue un rôle important dans la détermination de la capacité de son intégration dans les unités industrielles. D'une façon générale, l'un des avantages de l'application des ultrasons dans le prétraitement de la biomasse lignocellulosique est la réduction significative de la durée totale nécessaire pour améliorer la conversion globale en biocarburants [11]. Dans cette optique, nous avons étudié l'effet de la durée du traitement ultrasonique des anas de lin dans l'eau pour une durée de 15 à 45 min. Le choix de la durée du prétraitement a été effectué en référence à la littérature. Dans le cas du prétraitement ultrasonique, la prolongation de l'exposition de la biomasse aux ultrasons est avantageuse jusqu'à une certaine durée. Au-delà, nous observons l'apparition d'une décomposition des sucres en composés (furfural, hydroxyméthylfurfural, ...) nuisibles aux micro-organismes appliqués dans la digestion anaérobie. En général, la durée moyenne d'un prétraitement impliquant les ultrasons varie entre 10 min et 90 min selon l'objectif du traitement. De plus, la consommation énergétique est un facteur qu'il faut prendre en considération dans tous les types du prétraitement. La figure 1 montre l'histogramme tracé en se basant sur les résultats obtenus par la détermination de la quantité de phénols par la méthode de Folin-Ciocalteu.

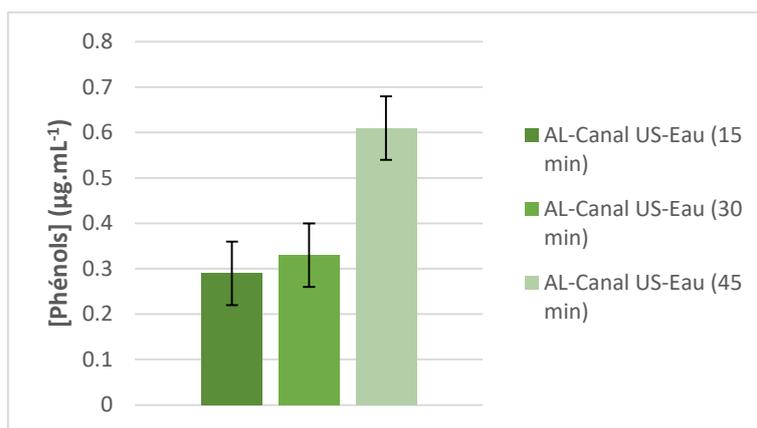


Figure 1: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la durée du prétraitement dans la canalisation.

Le dosage des phénols libérés permet d'avoir un aperçu sur la capacité du prétraitement appliqué à solubiliser la lignine qui est l'un de trois composants principaux de la biomasse lignocellulosique. Elle est constituée majoritairement de composés phénoliques constituant une barrière autour des hémicelluloses et de la cellulose, établissant ainsi une résistance aux attaques microbiennes. Les hémicelluloses et la cellulose constituent la fraction « holocellulose » de la biomasse qui est formée de polymères des sucres. Ces polymères sont biodégradables et servent de matière première pour la production du biogaz [12]. De fait, la solubilisation de la lignine connue sous le nom de délignification est l'un des objectifs du prétraitement afin de rendre les polymères dégradables plus accessibles aux microorganismes et aux enzymes [13].

Pour les deux premières durées, nous n'observons pas de différences significatives en termes de quantité de phénols libérés ($0,29 \mu\text{g.mL}^{-1}$ en 15 min et $0,33 \mu\text{g.mL}^{-1}$ en 30 min) mais pour une durée de 45 min la quantité de phénols est presque doublée ($0,61 \mu\text{g.mL}^{-1}$). En conséquence, nous avons choisi cette durée pour toutes les expériences réalisées dans cette étude. Pour comparer, une expérience a été réalisée en traitant les anas par l'eau sans ultrasons durant 45 min. La quantité de phénols détectée est de $0,31 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Cette quantité est similaire à celle obtenue sous ultrasons durant 15 ou 30 min. De plus, la concentration en phénols a augmenté de façon significative ($\sim 100\%$) en appliquant les ultrasons ce qui valide l'apport des ultrasons sur le prétraitement des anas de lin. L'efficacité du prétraitement ultrasonique est attribuée au phénomène de la cavitation acoustique qui correspond à la formation, la croissance et l'effondrement des bulles. La surface des anas va être perturbée par les effets physiques générés (ondes de choc, micro-jets) de l'implosion brutale des bulles, ce qui entraîne la rupture de la matrice composée de lignine. De plus, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) générés par la

décomposition des molécules d'eau contenues dans les bulles de cavitation se caractérisent par une réactivité élevée. Ces radicaux attaquent la surface externe des anas et dégradent la lignine.

Avant d'analyser les résultats obtenus pour chaque prétraitement, il faut mentionner que la cuve semi-pilote a été remplie par 5 L et 10 L d'eau déminéralisée. Les quantités de phénols libérés déterminées par la méthode de Folin-Ciocalteu (non présentées) montrent que l'élimination de ces produits est plus efficace en remplissant la cuve par 5 L d'eau car nous observons une réduction de 30% en concentration de phénols en traitant les anas par l'eau dans la cuve remplie de 10 L d'eau. Ceci peut être dû au fait que la densité de puissance est plus élevée dans le cas de la cuve remplie de 5 L d'eau (Tableau 1).

4. Prétraitement alcalin (NaOH)

4.1. Effet de la concentration massique de NaOH et des ultrasons sur la libération des phénols

La figure 2 présente l'histogramme des concentrations en phénols extraits obtenues en fonction de la concentration massique de la soude dans les conditions différents (sans US, canalisation (22 kHz), cuve (100 kHz)). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 2.

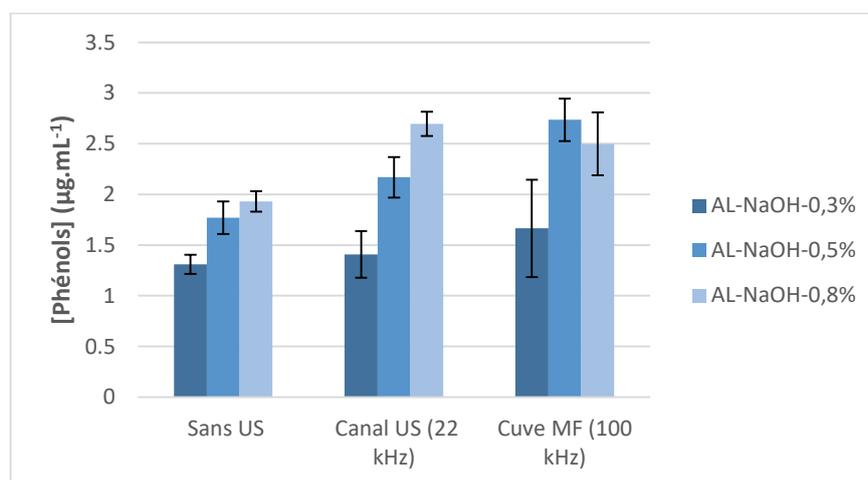


Figure 2: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en NaOH.

D'après les expériences sans irradiation ultrasonique, la quantité de phénols libérée est supérieure à la concentration détectée en traitant les anas dans l'eau seule durant la même durée (Figure 1). Cette différence est claire même à la concentration la plus faible en NaOH (0,3%) où la quantité de phénols libérée est de $1,31 \mu\text{g.mL}^{-1}$ contre $0,31 \mu\text{g.mL}^{-1}$ obtenu après

prétraitement par l'eau. Cela met en évidence la capacité de l'hydroxyde de sodium à solubiliser la lignine. Dans la mesure où les liaisons hydrogène entre les polysaccharides et l'adhésion de la lignine à la cellulose et aux hémicelluloses rend difficile l'accès des microorganismes aux composants dégradables [14], le caractère basique fort de l'hydroxyde de sodium permet la libération des composés phénoliques. Les anions hydroxydes attaquent les liaisons entre la lignine et les hémicelluloses constituant les anas et plus précisément les liaisons ester et éther. De plus, la soude cause la rupture des liaisons ester et C-C dans les molécules de la lignine, ce qui conduit à la dégradation de la lignine en petites composés phénoliques [15]. La quantité de phénols libérés croît de 1,31 à 1,93 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ en augmentant la concentration en soude de 0,3 à 0,8% (Tableau 2). Ceci indique une augmentation du degré de délignification due à l'augmentation de la concentration en anions hydroxydes qui favorise la rupture des liaisons ester ainsi que les liaisons glycosidiques dans la matrice de la paroi cellulaire [14], [16]

Prétraitement	Sans US [phénols] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	22 kHz [phénols] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	100 kHz [phénols] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
AL-NaOH-0,3%	1,31	1,4	1,66
AL-NaOH-0,5%	1,77	2,16	2,73
AL-NaOH-0,8%	1,93	2,69	2,49

Tableau 2: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en NaOH.

D'après la littérature, les facteurs qui affectent l'efficacité du prétraitement alcalin sont la concentration en soude, la température et la durée. Les résultats ont montré que la concentration de soude est le facteur qui a l'effet majeur dans le prétraitement alcalin [17], [18] cependant il existe une concentration optimale. A titre d'exemple, Sabeeh et al. ont étudié le prétraitement par le NaOH sur la paille de riz. Ils ont traité la paille de riz par quatre concentrations (0,5%/1%/1,5%/2%) à 37 °C durant 3 h. Les résultats ont montré que le plus grand degré de délignification était observé dans l'échantillon prétraité par 1,5% de NaOH. Par conséquent, le rendement en biogaz a atteint le maximum en réalisant la digestion anaérobie sur cet échantillon où le contenu en méthane a augmenté de 71% [1].

Dans notre étude, les anas de lin ont été traités par trois concentrations en soude relativement faibles (<1%). La libération des composés phénoliques s'accélère en augmentant la concentration en soude de 0,3% à 0,8%. Ces résultats sont intéressants pour la production du biogaz par biométhanisation car la concentration faible en soude limite l'effet nuisible de la

présence des ions Na^+ sur l'échantillon dans le processus de la digestion anaérobie. Certains auteurs ont trouvé que l'excès de ces cations est nuisible aux microorganismes [19] et conduit à la production excessive d'acides gras volatils durant les étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse. Ces acides entraînent la diminution de pH dans le biodigesteur, ce qui inhibe l'action des microorganismes méthanogènes [20]. Par ailleurs, aux faibles concentration en soude (<4%) et sous des températures faibles, les modifications modérées sur la structure de la cellulose sont minimales [21], [22]. Ceci est d'une grande importance dans la digestion anaérobie puisque le prétraitement alcalin appliqué dans ce travail de thèse conserve la fraction cellulose qui constitue la matière première pour la production du biogaz par la biométhanisation.

L'assistance des ultrasons au prétraitement alcalin dans la canalisation ultrasonique (22 kHz) et dans la cuve (100 kHz) conduit à une modification remarquable dans la quantité de phénols détectée par la méthode de Folin-Ciocalteu. La figure 3 montre le pourcentage d'augmentation en concentration de phénols pour chaque traitement par rapport aux quantités libérées par le prétraitement par différentes concentrations en soude sans l'implication des ultrasons (Figure 2).

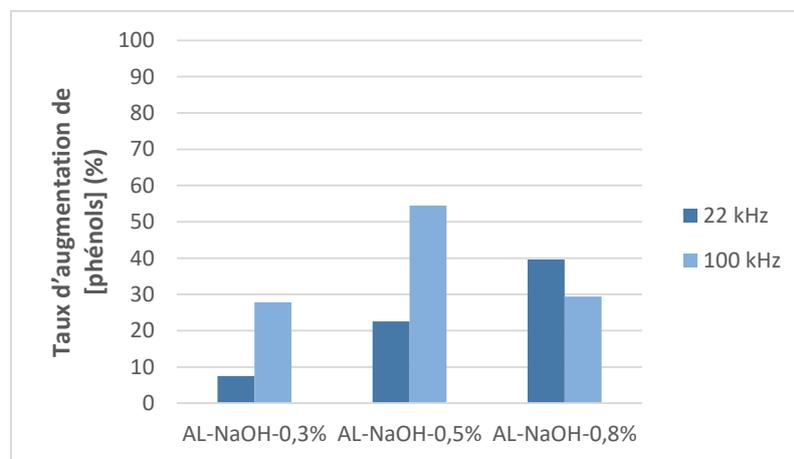


Figure 3: Taux d'augmentation de la concentration en phénols dans les expériences menées dans la canalisation (22 kHz) et la cuve (100 kHz).

Comme mentionné précédemment, l'augmentation de la concentration massique de la soude améliore la libération des composés phénoliques par la dégradation des liaisons ester et la rupture des liens glycosidiques mais ces effets sont magnifiés par l'application des ultrasons. Dans le cas de la canalisation ultrasonique, les effets mécano-acoustiques ou physiques sont prédominants en raison de la fréquence fournie par ce dispositif (22 kHz) qui se trouve dans la région de basses fréquences. L'augmentation du taux de délignification est due à la génération

des micro-jets qui endommage la surface des anas et favorise l'élimination des composés phénoliques [23].

Dans le cas de la combinaison NaOH/ultrason, comme précédemment les réactions d'hydrolyse par les anions (OH^-) de la soude entraînent la rupture des liaisons éther (α et β). Cependant, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) générés par la dissociation des molécules d'eau dégradent également la lignine conduisant à la libération des composés hydroxylés et déméthoxylés ainsi que des fractions provenant des chaînes latérales de la lignine [24]. Les résultats obtenus confirment la synergie de la combinaison de traitements. En réalisant les expériences à fréquence plus élevée (100 kHz) dans la cuve semi-pilote, l'effet synergique est également observé avec cependant une modulation lors de la combinaison soude/US 100 kHz. En effet, à un taux de 0,8% en soude la libération des phénols diminue à 100 kHz par rapport à celle obtenue avec un taux de 0,5% contrairement à l'expérience menée à 22 kHz qui montre une augmentation comme celle du mode silencieux.

En général, les fréquences rapportées dans la littérature appartiennent aux fréquences faibles ($20 < f < 50$ kHz) [25]–[27]. Peu d'auteurs ont étudié l'impact de ce paramètre sur la biomasse. Cherpozat et al. ont étudié l'effet de la fréquence sur le traitement d'un bois résineux. Ils ont remarqué que l'application d'un prétraitement double formé de deux étapes (traitement à 170 kHz suivi d'un autre traitement à 40 kHz) permet de combiner les effets chimiques et physiques de la cavitation acoustique ce qui a conduit à une augmentation du rendement en bio-huile issue de la pyrolyse dans l'échantillon prétraitée par ce prétraitement séquentiel [28]. Dans notre étude, de façon similaire, la fréquence appliquée de 100 kHz favorise les effets sonochimiques en préservant les effets mécaniques raison pour laquelle le taux d'extraction de phénols augmente [29], [30].

Afin de voir l'effet du prétraitement alcalin ainsi que l'assistance d'ultrasons sur la structure des anas de lin, plusieurs techniques de caractérisation ont été appliqués (DRX, IRTF, MEB).

4.2. Caractérisation des anas de lin prétraités à la soude

4.2.1. Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique de caractérisation utilisée pour étudier la cristallinité des échantillons solides. La cristallinité de la biomasse lignocellulosique dépend du contenu ainsi que la structure de la cellulose [26]. La figure 4 montre les diffractogrammes

de trois échantillons prétraités par NaOH (0,3%) sans ultrasons et par l'assistance d'ultrasons à 22 kHz et à 100 kHz. De plus, le diffractogramme obtenu par l'analyse d'un échantillon non traité est ajouté pour comparaison.

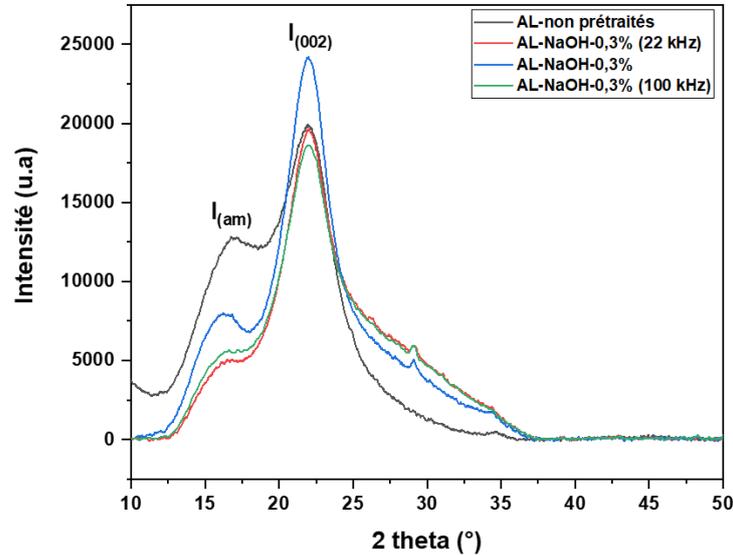


Figure 4: Profils DRX des anas de lin non prétraités et des anas traités par NaOH (0,3%) sans US, dans la canalisation (22 kHz) et la cuve (100 kHz).

Pour tous les échantillons, une raie intense est obtenue au 2 thêta de 22,5°. Cette raie correspond au plan réticulaire (002) attribué à la fraction cristalline de la cellulose. Une raie moins intense est observée aux alentours de 17° et peut être reliée à la région amorphe des anas de lin. Une raie à faible intensité est également détectée vers 34,5-35° ce qui correspond au plan réticulaire (004) de la cellulose [31], [32]. A partir des deux premières raies, l'indice de cristallinité (ICr) est calculé selon la formule suivante [33] :

$$ICr = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Les valeurs obtenues de ces quatre échantillons et de trois autres échantillons (Annexe 1) sont regroupées dans le tableau 3.

Echantillon	Indice de cristallinité (ICr) (%)
AL-non prétraités	38
AL-NaOH-0,3%	64
AL-NaOH-0,3% (22 kHz)	74
AL-NaOH-0,3% (100 kHz)	69
AL-NaOH-0,5%	76
AL-NaOH-0,5% (22 kHz)	77
AL-NaOH-0,5% (100 kHz)	77
AL-NaOH-0,8%	n.d.
AL-NaOH-0,8% (22 kHz)	74
AL-NaOH-0,8% (100 kHz)	64
AL-NaOH-2%	72

Tableau 3: Indice de cristallinité des anas de lin non prétraités et traités par la soude à différentes concentrations, sans ultrasons et avec l'assistance d'ultrasons. (n.d : non déterminé).

La raison pour laquelle l'indice de cristallinité d'un échantillon n'est pas déterminé, est la difficulté d'identifier la raie référant à la région amorphe. La figure 5 montre le diffractogramme de l'un de ces échantillons (AL-NaOH-0,8%). Le pic correspondant à la fraction cristalline est clair, tandis que la raie de la région amorphe aux alentours de 17° n'est pas identifiée. Pour cela, l'ICr de cet échantillon n'est pas calculé.

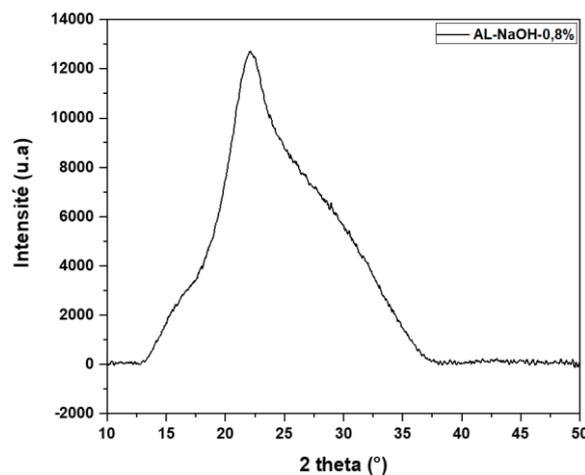


Figure 5: Profil DRX des anas de lin prétraités par NaOH (0,8%) sans ultrasons.

L'augmentation de l'indice de cristallinité dans les échantillons prétraités confirme l'élimination des substances amorphes comme la lignine et les hémicelluloses sous l'action de la soude. Le contenu en cellulose de ces échantillons est donc plus important et accessible [34]. Dans notre cas, en accord avec la littérature, nous observons une augmentation significative de l'indice de cristallinité indiquant l'action sélective de la soude sur la dégradation de la fraction lignine sans perturbation de la structure cristalline de la cellulose.

Il est remarquable de noter que les anas traités à 22 kHz montrent un ICr plus élevé que pour les anas prétraités par la soude sans ultrasons à 2% de soude. Ceci confirme que l'assistance d'ultrasons améliore l'élimination de la partie amorphe et autorise la diminution de la concentration nécessaire en soude. D'après le profil DRX (Figure 4), la raie caractéristique de la cellulose cristalline dans les deux échantillons prétraités à 22 kHz et à 100 kHz est moins intense que celle observée dans les anas traités par NaOH (0,3%) sans l'implication des ultrasons. Cependant, l'intensité de la raie attribuée à la région amorphe a été réduite sous l'action des ultrasons. Cela indique la contribution du phénomène de la cavitation acoustique à l'élimination des parties amorphes. Par ailleurs, en comparant les ICr des AL-NaOH-0,3% à 100 kHz et 22 kHz, nous observons une diminution de 5%. Ceci peut être dû à une légère dé cristallisation de la cellulose sous l'action des ondes ultrasonores à une valeur élevée de fréquence. Les résultats obtenus sont cohérents avec ceux reportés dans la littérature où il a été montré que l'application des ultrasons augmentait l'ICr de 3,5% à 10% en fonction de la biomasse prétraitée à la soude [23], [26], [35]. Dans cette étude, nous observons une augmentation de 5 à 10% de l'ICr des anas de lin suite à l'assistance des ultrasons au traitement par la soude.

4.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

La spectroscopie IRTF est une technique largement employée pour évaluer les variations introduites par différents traitements sur la structure chimique des biomasses [35]. Afin de mettre en évidence l'effet du prétraitement NaOH-US sur la structure chimique de la biomasse, les anas non traités (AL-non prétraités), et les anas prétraités par la soude dans la canalisation ultrasonique (AL-NaOH-2% (22 kHz)) et dans la cuve (AL-NaOH-2% (100 kHz)) sont analysés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces deux échantillons ont été choisis en raison du fait qu'ils représentent les conditions les plus sévères (soude 2%) sous irradiations ultrasoniques. Les spectres obtenus sont dressés dans la figure 6.

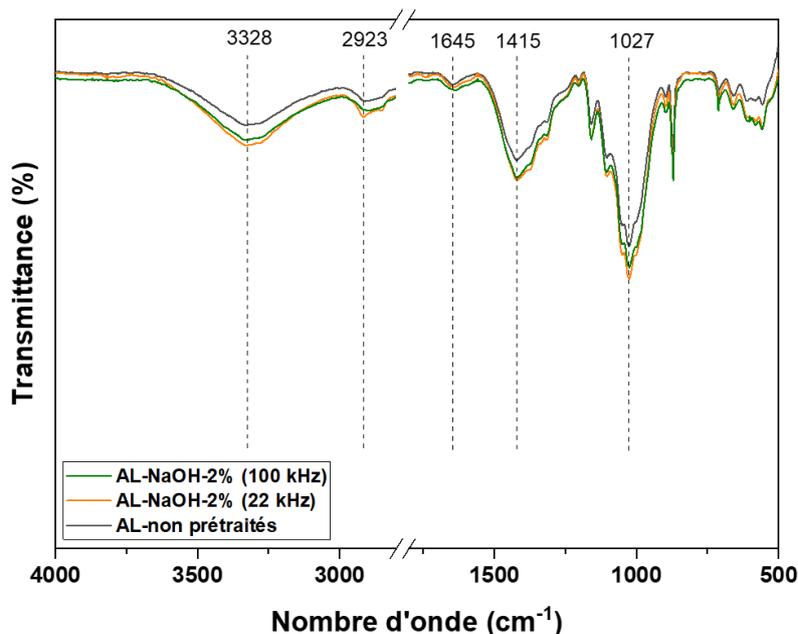


Figure 6: Spectres IRTF des anas de lin non prétraités et des anas de lin prétraités par le NaOH (2%) dans la canalisation (22 kHz) et dans la cuve (100 kHz).

Pour les trois échantillons, les deux bandes observées aux alentours de 3328 cm^{-1} et de 1027 cm^{-1} indiquent la présence de la cellulose. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons O-H et les liaisons hydrogène intermoléculaires dans les structures phénoliques et aliphatiques [26]. De plus, les liaisons C-O dans la cellulose, les hémicelluloses, et la lignine ainsi que les liaisons C-O-C dans la cellulose et les hémicelluloses s'étirent également à des nombres d'onde compris entre 1020 et 1050 cm^{-1} . Aux valeurs faibles du nombre d'onde, le pic centré sur 871 cm^{-1} est dû à la vibration des liaisons β -glucosidiques entre les unités de sucre dans les hémicelluloses et la cellulose [36]. La bande aux environs de 1645 cm^{-1} est assignée à la flexion des molécules d'eau absorbées. Ceci est dû à l'affinité élevée des hémicelluloses à l'eau [37]. La bande à 2923 cm^{-1} est attribuée à l'élongation des liaisons C-H dans la cellulose [38]. De même, la bande observée aux environs de 1415 cm^{-1} est attribuée à la flexion symétrique des liaisons H-C-H dans la cellulose [39]. Ces différentes bandes indiquent la présence de la cellulose et des hémicelluloses dans les deux échantillons. Les pics caractéristiques de la lignine ne sont pas observables car les bandes de vibration principales situées vers 1505 cm^{-1} (vibration de la squelette aromatique) et 1329 cm^{-1} (vibration des liaisons aryl-alkyl-ether C-O-C) se situent dans une bande large et intense [40].

En comparant les spectres de ces trois échantillons, nous remarquons que toutes les bandes sont plus intenses suite au prétraitement. Cela indique que le contenu en cellulose et en

hémicelluloses augmente après élimination d'une fraction de la lignine par le prétraitement alcalin assisté par ultrasons [23]. L'analyse IRTF constitue une autre indication sur la capacité du prétraitement double NaOH-US à solubiliser la lignine validée par l'augmentation de la quantité de phénols libérés et par l'augmentation de l'indice de cristallinité. D'après la figure 6, les bandes caractéristiques des différentes liaisons présentes dans la cellulose sont plus intenses dans les échantillons traités par la soude sous l'action des ultrasons par rapport aux anas non traités.

4.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Afin d'observer le changement physique de la structure des anas après prétraitement alcalin (NaOH), l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée. Avant de commencer par l'analyse MEB, un petit rappel sur la position des anas de lin dans la tige de la plante est important. La figure 7 (a) montre une coupe transversale d'une tige de lin. L'image montre qu'une tige de lin maturée se caractérise par une structure concentrique.

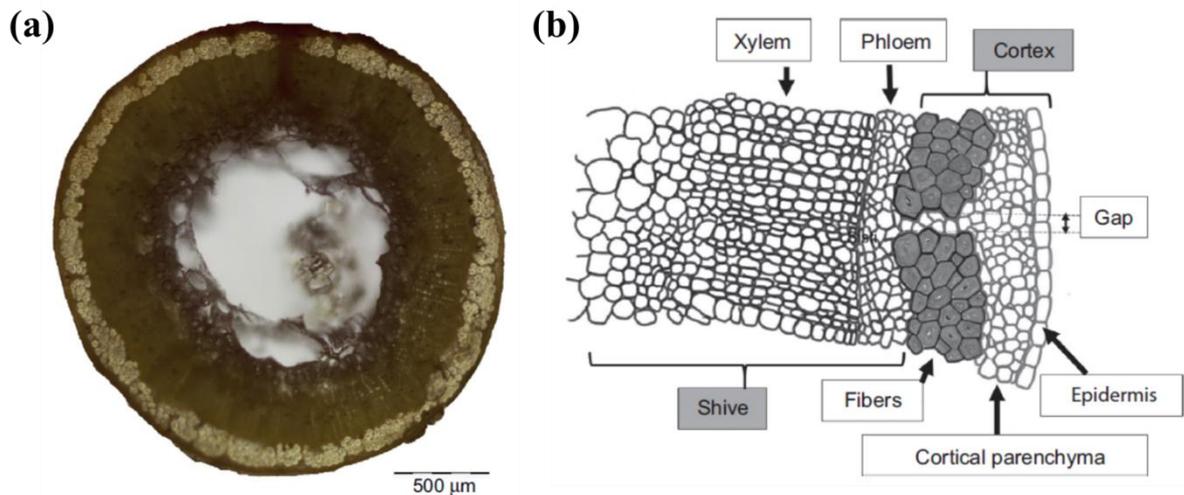


Figure 7: (a) coupe transversale d'une tige de lin, (b) schéma dessiné d'une partie de tige adaptée de la référence [41].

Les différents composants en allant de l'extérieur vers le centre sont : l'épiderme, le parenchyme cortical, les faisceaux de fibres et les faisceaux conducteurs (phloème, xylème) constituant des anas. Ils sont responsables du transport de la sève élaborée et de la sève brute. En premier lieu les anas non prétraités (AL-non prétraités) et les anas traités par l'eau seulement ont été analysés par MEB (Figure 8).

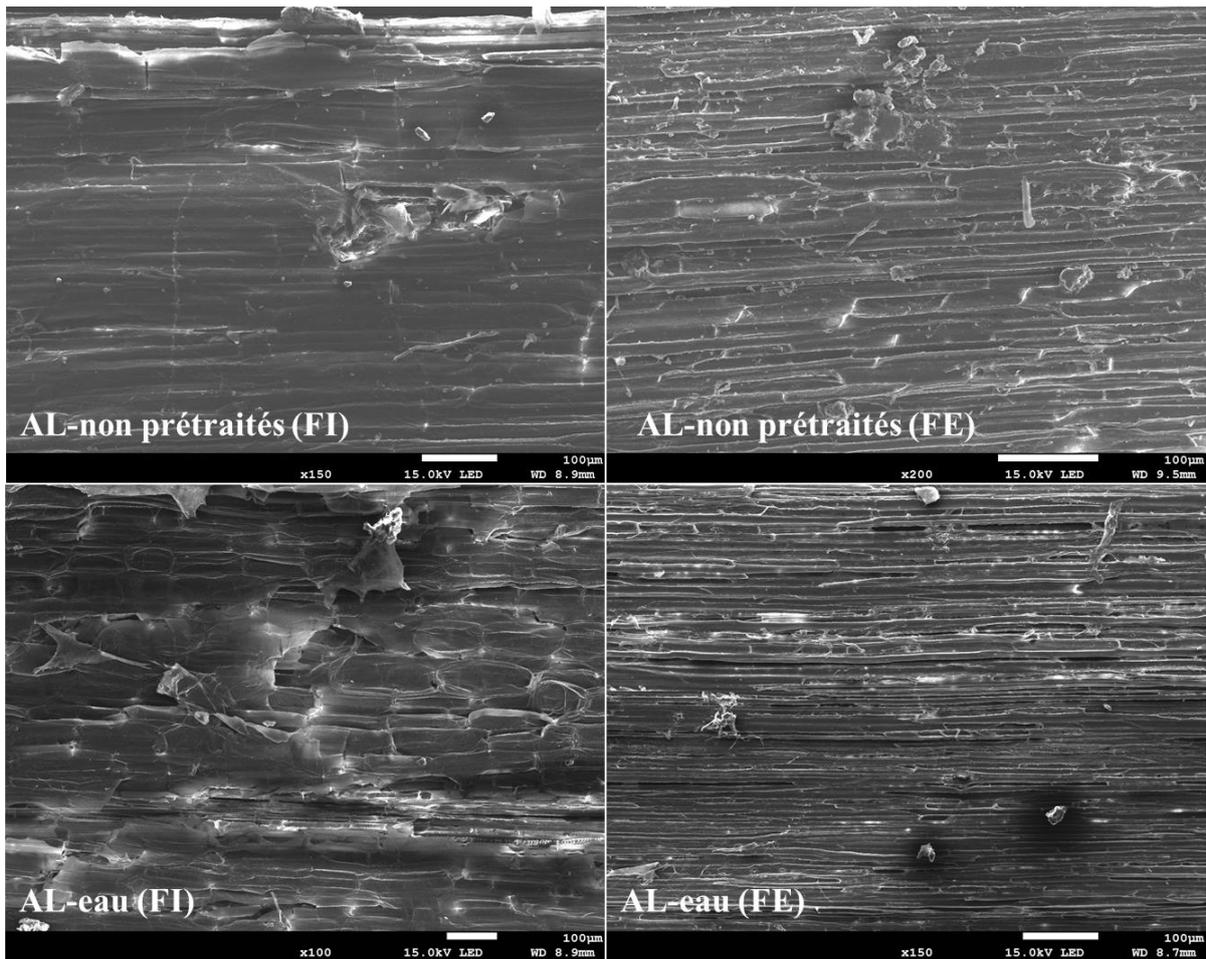


Figure 8: Micrographies MEB des anas de lin non prétraités (AL-non prétraités) et des anas traités par l'eau (AL-eau) en face interne (FI) et face externe (FE).

Comme le montre la figure 7 (b), les anas sont localisés au centre de la tige de lin et présentent deux faces de cellules distinctes, l'une constituée du phloème aux cellules compactes et l'autre composée du xylème aux cellules conductrices larges. Dans notre cas, nous avons dénommé la face concave « face interne » (FI) et celle correspondant à la face convexe « face externe » (FE) (Figure 8). Les clichés des anas non prétraités permettent de visualiser la surface des différentes faces où nous distinguons une membrane recouvrant la face interne et des cellules apparaissant plus resserrées sur la face externe. Suite au prétraitement à l'eau pendant 45 minutes, la face externe ne présente pas de modification notable contrairement à la face interne où nous pouvons observer un décollement de la membrane ce qui laisse apparaître les cellules du phloème d'une longueur de 150-160 μm et d'une hauteur d'environ 35 μm (contre 110-115 μm et 15-20 μm pour les cellules de la face externe).

Afin d'observer l'impact de la soude sur la structure des anas, les échantillons traités par la soude 0,8% et 2% sont analysés par MEB (Figure 9).

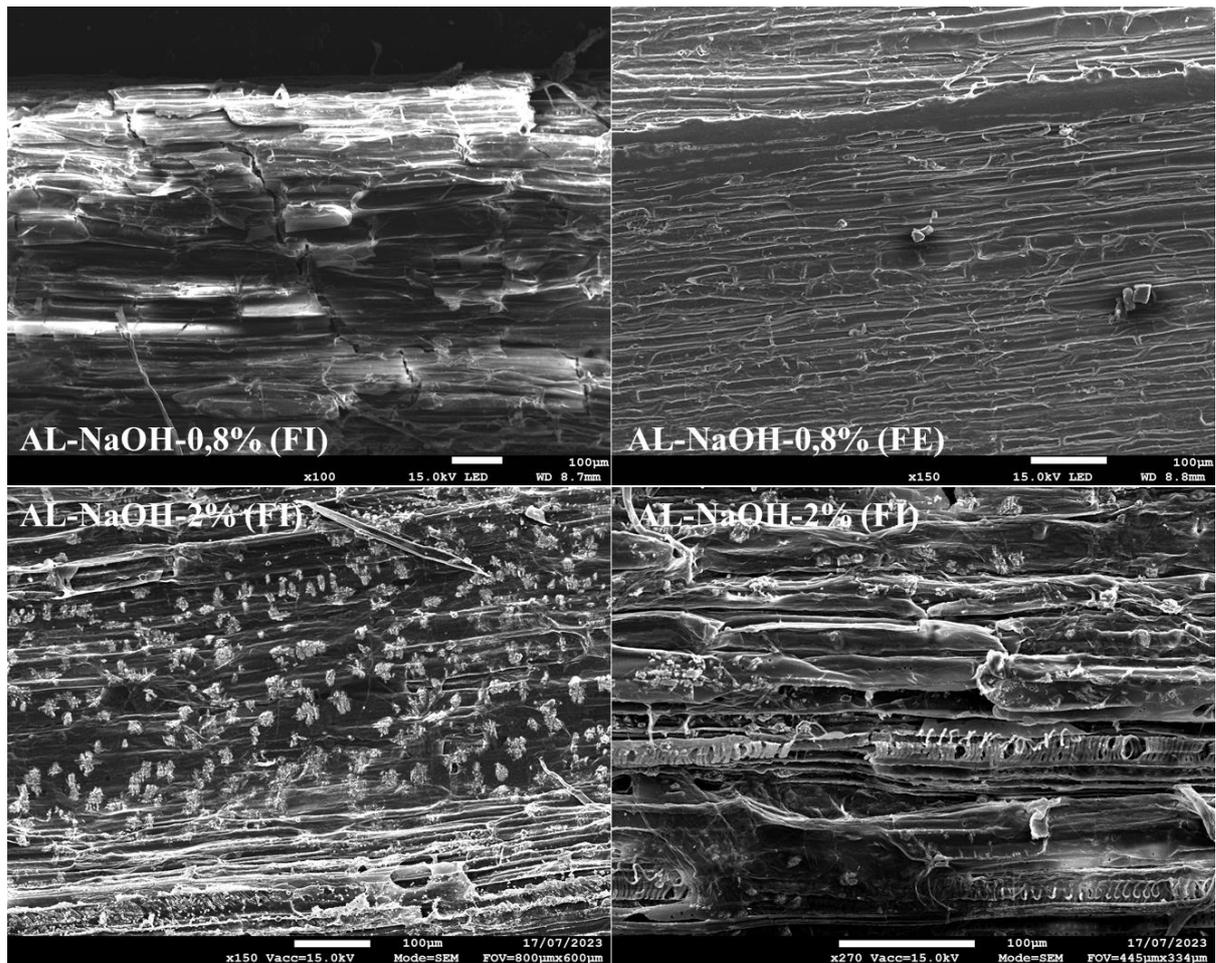


Figure 9: Micrographies MEB des anas de lin prétraités à la soude (0,8%) et (2%) en face interne (FI) et face externe (FE).

Après prétraitement par la soude, nous pouvons observer une perturbation claire de la surface des anas. A un taux de 0,8%, la membrane recouvrant la face interne se fracture et se décolle de la surface alors que la face externe ne paraît pas altérée. A un taux de 2% en soude, nous voyons apparaître les vaisseaux spiralés du xylème primaire sur la face interne ce qui démontre l'action du pH. A noter qu'à certains endroits de la surface secondaire apparaissent des cristaux qui correspondent à la cristallisation de la soude à la surface de la biomasse. La face externe, plus robuste, n'est que très peu altérée comme pour les autres traitements (image non montrée). Ces observations sont en accord avec les résultats précédents.

L'introduction des ultrasons sur le prétraitement des anas dans l'eau ainsi que dans la soude, est également en accord avec les résultats précédents comme le montre la figure 10.

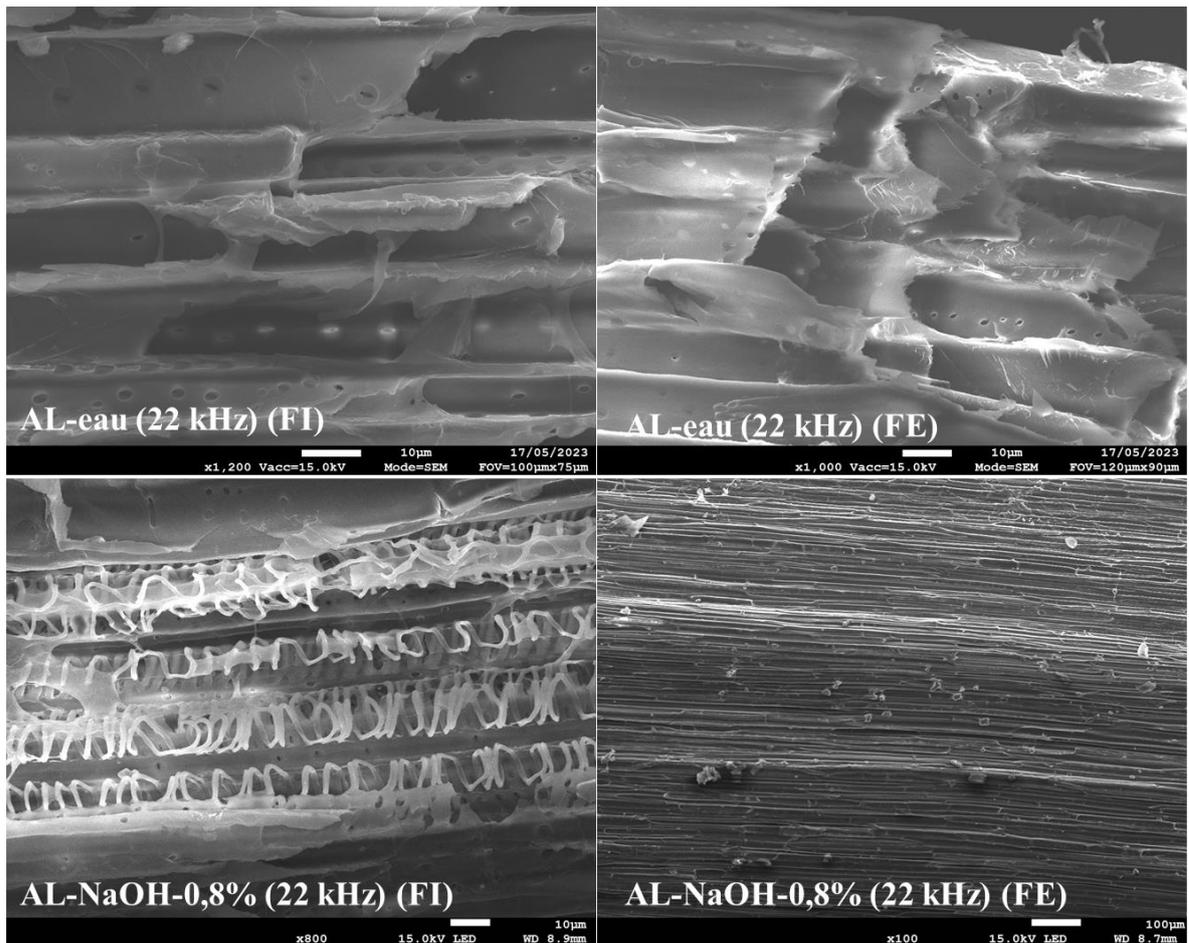


Figure 10: Micrographie MEB des anas de lin prétraités par l'eau et par NaOH (0,8%) à 22 kHz en face interne (FI) et face externe (FE).

Les images des échantillons AL-eau (22 kHz) montrent sur les deux faces des déformations et l'apparition de pores appelés punctuations intravasculaires aréolées qui peuvent être comparées à de petites valves de circulation de la sève. Les effets physiques générés par l'effondrement brutal des bulles dans l'eau sont la cause de cette érosion de la paroi. En combinant le prétraitement alcalin aux ultrasons à 22 kHz, le traitement est plus sévère et nous pouvons observer en détail les structures spiralées sur la face interne. Il est important de noter que bien que les punctuations soient observables sur la face externe, celle-ci n'est pas déstructurée par les traitements.

Les images des anas traités par l'eau et par la soude à 100 kHz sont rassemblées sur la figure 11.

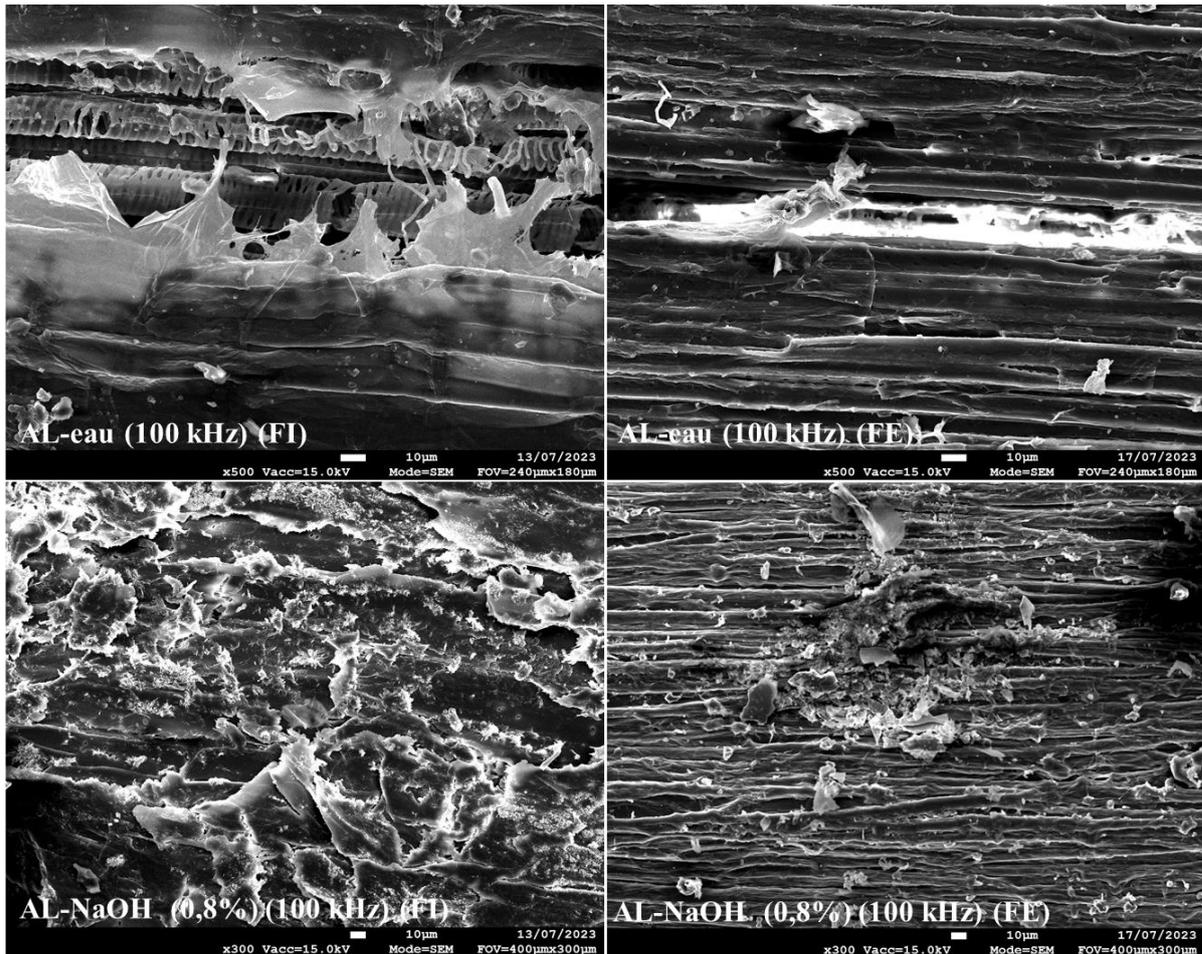


Figure 11: Micrographie MEB des anas de lin prétraités par l'eau et par NaOH (0,8%) à 100 kHz en face interne (FI) et face externe (FE).

En premier lieu, en comparant les images MEB d'AL-eau (100 kHz) à celles d'AL-eau (22 kHz) (Figure 10), nous observons une dégradation plus importante de la surface des anas à cette fréquence plus élevée. Ceci est dû à une génération plus grande de radicaux hydroxyles par décomposition de l'eau responsables de l'attaque de la couche externe des anas. De même, la fréquence élevée favorise l'action de la soude en augmentant le taux de production d'espèces responsables de la dégradation de la lignine. L'occurrence de ce dernier est validée par la désorganisation de la face interne. De plus, la face externe montre une structure un peu plus relâchée que la face externe d'AL-NaOH (0,8%) (22 kHz) (Figure 10).

En examinant les clichés MEB de AL- NaOH-0,8% (100 kHz), nous détectons de petits cristaux sur la surface des anas. Afin d'identifier ces composés, l'option de la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX) a été appliquée sur un cliché obtenu en agrandissant la magnification. Cette analyse a permis d'identifier deux éléments, l'oxygène (O) et le sodium

(Na). Les cartographies de distribution de ces éléments sur la surface des anas sont présentées dans la figure 12.

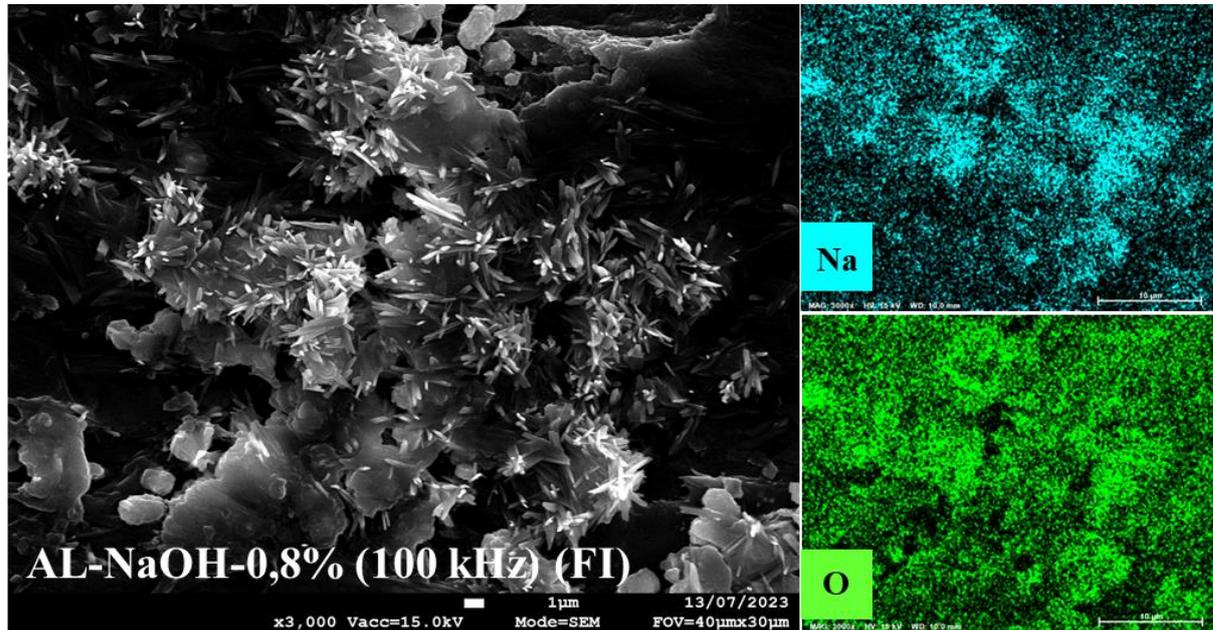


Figure 12: Cartographies du sodium et de l'oxygène dans les anas de lin traités par le NaOH dans la cuve (100 kHz) obtenues par la micro-analyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX).

Les deux éléments détectés dans les mêmes zones constituent l'hydroxyde de sodium (NaOH). Cela indique une cristallisation d'une partie de ce produit sous l'effet des ultrasons car à cette concentration de soude, nous n'avons pas observé ces cristaux en mode silencieux. La cristallisation par l'assistance d'ultrasons ou sonocristallisation a apporté des effets bénéfiques à la cristallisation des produits organiques et inorganiques [42]. En général, le processus de cristallisation est formé de trois étapes, la nucléation, la croissance et la fragmentation des cristaux. Les paramètres liés aux ultrasons favorisent l'une des étapes au profit des autres. Les valeurs de fréquence appartenant à la gamme des fréquences faibles ($20 < f < 500$ kHz) améliorent la vitesse des étapes de nucléation et de fragmentation [43]. Cependant l'effet de ce paramètre dépend de la nature du produit à cristalliser ainsi que de la puissance fournie. Dans certaines études, la taille des cristaux diminue en variant la fréquence entre 20 et 139 kHz. En augmentant la fréquence au-delà de 647 kHz, il faut une grande puissance pour réduire la taille des cristaux [44]. En général, les hautes fréquences (≥ 300 kHz) sont utilisées pour obtenir des cristaux caractérisés par une distribution étroite de taille des cristaux [45]. L'apparition des cristaux de NaOH peut être attribuée à l'absence de l'agitation durant les expériences menées dans la cuve à 100 kHz. La formation des cristaux de la soude peut être la raison de la diminution de la quantité de phénols libérés par la concentration la plus

grande (0,8%) en comparaison avec la quantité détectée dans la fraction liquide issue du prétraitement par NaOH (0,5%). Afin, d'éviter l'exigence d'une étape de lavage nécessaire à l'élimination de ce polluant, il est donc nécessaire de développer un procédé de prétraitement dans la cuve en impliquant l'agitation.

L'examen de ces résultats montre que le prétraitement alcalin a la capacité à dégrader la structure complexe des anas de lin. L'efficacité de la soude dépend fortement de sa concentration mais il semble qu'au-delà d'une certaine limite les effets ne soient plus proportionnels à la concentration. De même, les analyses structurales (DRX, IRTF) montrent que le prétraitement par la soude favorise la solubilisation et l'élimination d'une certaine fraction de la lignine et des hémicelluloses, ce qui entraîne une augmentation en teneur de cellulose important dans le concept de production du biogaz par la méthanisation. Par ailleurs, les images MEB montrent la perturbation de la structure des anas suite au prétraitement par NaOH. L'assistance des ultrasons accélère le prétraitement alcalin en augmentant la vitesse d'élimination de la lignine par les effets chimiques et physiques de la cavitation acoustique tout en réduisant la quantité requise de la soude. Par ailleurs, en effectuant le prétraitement dans la cuve à 100 kHz, il y a une augmentation dans la quantité de phénols libérés. Ceci est dû à la formation d'une quantité plus grande de radicaux hydroxyles. L'analyse DRX montre qu'en traitant les anas à cette fréquence, il y a une légère réduction de l'indice de cristallinité, indiquant une décristallisation de la cellulose sous l'effet du prétraitement NaOH-US à 100 kHz.

5. Prétraitement oxydatif (H₂O₂)

5.1. Effet de la concentration de H₂O₂ et des ultrasons sur la libération des phénols.

La figure 13 présente l'histogramme des concentrations en phénols obtenues dans les fractions liquides issues du prétraitement oxydatif par les trois montages (sans US, canalisation (22 kHz) et cuve (100 kHz)) en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

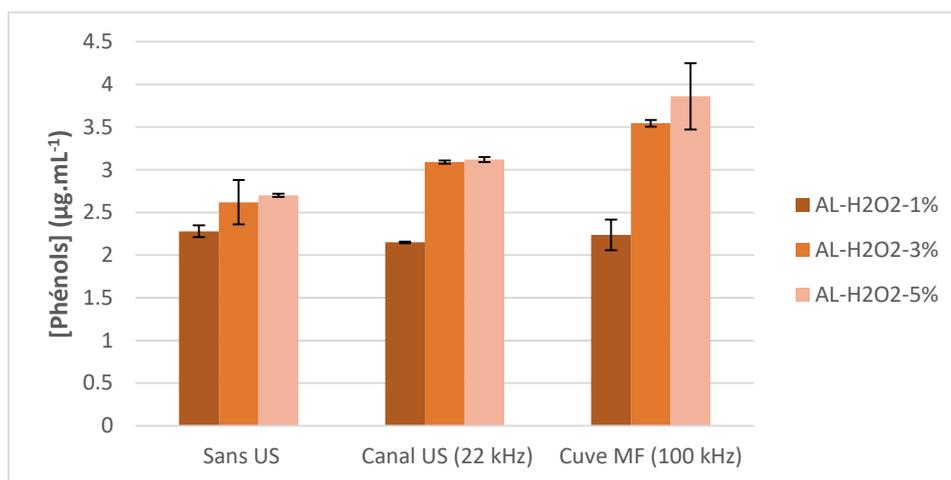


Figure 13: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en H_2O_2 .

Dans le tableau 4, les valeurs des concentrations de phénols obtenues en fonction de la concentration en peroxyde sont rassemblées.

Prétraitement	Sans US [phénols] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	22 kHz [phénols] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	100 kHz [phénols] ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
AL-H ₂ O ₂ -1%	2,28	2,15	2,23
AL-H ₂ O ₂ -3%	2,62	3,09	3,54
AL-H ₂ O ₂ -5%	2,7	3,12	3,86

Tableau 4: Concentrations en phénols ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) extraits en fonction de la concentration en H_2O_2 .

L'augmentation de la concentration en peroxyde de 1 à 3% entraîne une modification dans la quantité de phénols libérés de 2,28 à 2,62 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Cependant, une petite différence est détectée entre les concentrations de phénols déterminées à 3% et 5% en H_2O_2 (Tableau 4). Par conséquent, une concentration de 3% en peroxyde peut être considérée comme concentration optimale dans cette étude pour le prétraitement par le peroxyde. Dans les conditions alcalines, le peroxyde d'hydrogène se décompose premièrement en anions hydro-peroxydes (HOO^-) puis en radicaux à base d'oxygène (O_2^- et OH^\cdot) qui attaquent la couche externe des anas constituée de la lignine. Les radicaux hydroxyles (OH^\cdot) jouent le rôle majeur dans la délignification des anas en cassant les liaisons liant la lignine aux hémicelluloses et à la cellulose [46].

En comparaison avec les quantités libérées par l'hydroxyde de sodium sans l'implication des ultrasons, la concentration de phénols a augmenté de 35,7% dans la fraction liquide (AL-H₂O₂-3%) par rapport au contenu de la fraction AL-NaOH-0,8%. Cela indique une meilleure efficacité du prétraitement par le peroxyde d'hydrogène. Sun et al. ont montré dans leur étude

réalisée sur le prétraitement par le peroxyde de trois types de tiges qu'H₂O₂ permettait d'éliminer 50% de la quantité totale de la lignine par l'action oxydative des radicaux OH[•] et O₂^{•-} [47]. Plusieurs études ont montré que le prétraitement par H₂O₂ est plus efficace que les méthodes alcalines. Par ailleurs, Cabrera et al. ont observé que le prétraitement par le peroxyde améliore le rendement d'hydrolyse enzymatique des écorces du riz de 19,4% en comparaison avec l'échantillon prétraité avec la soude durant une durée plus longue. Ces auteurs ont conclu que l'effet du peroxyde dépend de la nature de la biomasse envisagée [48]. Dans l'optique de produire du biogaz par digestion anaérobie, plusieurs auteurs ont observé que le traitement par le peroxyde d'hydrogène améliore le rendement total en biogaz. Ainsi Song et al. ont comparé l'efficacité du prétraitement par H₂O₂ et NH₄OH en réalisant le traitement des pailles de riz par les mêmes concentrations (1%/2%/3%/4%). Ils ont ainsi montré que les deux méthodes entraînaient la décomposition de la lignine et des hémicelluloses mais que le rendement final en biogaz le plus élevé était obtenu dans le cas du prétraitement par le peroxyde (3%). Ceci est attribué au fait que la grande quantité des anions hydroxydes inhibe l'activité des microorganismes avec une concentration optimale du peroxyde de 3% [49]. De même, Michalska et al. ont observé que la dégradation des structures de poids moléculaire élevé s'améliore en augmentant la concentration en peroxyde de 1% à 5% [50]. Fu et al. ont comparé le prétraitement par l'hydroxyde de sodium et par le peroxyde d'hydrogène sur le rendement en méthane issu de la digestion anaérobie d'un certain type d'herbes (*Miscanthus floridulus*). Les résultats obtenus montrent une augmentation de 41,1% en méthane pour l'échantillon prétraité par H₂O₂ en comparaison à une augmentation de 25,5% dans le cas du prétraitement par la soude par rapport au rendement de l'échantillon non traité. Ceci est dû au taux important de délignification (70,67%) détecté dans le traitement par l'agent oxydant (H₂O₂) en comparaison à la faible capacité de NaOH à éliminer la lignine (11,79%) [51].

Dans le cas du prétraitement des anas de lin par le peroxyde d'hydrogène sous ultrasons à 22 kHz, nous observons une petite réduction de la quantité de phénols libérés par H₂O₂ (1%) par rapport à la concentration détectée dans la fraction liquide issue de AL-H₂O₂-1% (Figure 14) mais une augmentation pour une concentration de 3%. Cependant, en augmentant la concentration du peroxyde jusqu'à 5%, une petite différence est observée dans la quantité de phénols libérée par rapport à celle détectée dans AL-H₂O₂-3%. Cela valide le fait que la concentration optimale du prétraitement par le H₂O₂ est 3%. L'effet des irradiations ultrasoniques sur la libération des phénols par le prétraitement oxydatif est présenté dans la figure 14.

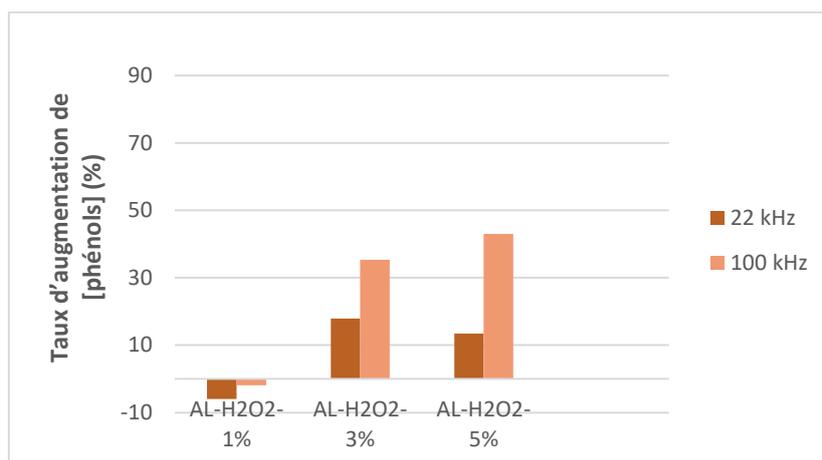


Figure 14: Taux d'augmentation de la concentration en phénols dans les expériences menées dans la canalisation (22 kHz) et la cuve (100 kHz).

Les effets physiques du phénomène de la cavitation acoustique cités dans le paragraphe précédent ont également un impact bénéfique sur la promotion du prétraitement par le peroxyde. Dans la littérature, la combinaison prétraitement oxydatif-ultrasons est dans les premières étapes d'essai et de développement. Pour cette raison, il est difficile de comparer les résultats obtenus dans ce travail aux résultats rapportés dans la littérature. Ces rares travaux ont montré que la combinaison H₂O₂-ultrasons a un grand potentiel comme méthode de prétraitement du fait que l'assistance d'ultrasons diminue de façon significative la durée du traitement ainsi que la quantité requise de peroxyde [52]. Le fort caractère oxydatif de ces radicaux déclenche la dégradation de la lignine à travers les réactions de ces radicaux avec les complexes propyl-phényl des chaînes de lignine pour les transformer en phénols simples [53]. En appliquant une fréquence plus élevée (100 kHz) nous observons une production supplémentaire de radicaux hydroxyles par dissociation des molécules d'eau. Par conséquent, cela entraîne une activité complémentaire entre les radicaux (OH \cdot) issus de la dissociation des molécules du peroxyde et les radicaux de la même nature formés par la sonolyse de l'eau.

La dissociation des molécules de peroxyde sous l'action des ondes ultrasonores aboutit à la combinaison de deux radicaux hydroxyles issues de la sonolyse d'eau (réactions (3) et (4)) qui sont caractérisés par une durée de vie courte [54].



Ainsi, l'application des ultrasons conduit à l'augmentation de la quantité de peroxyde dans le milieu, ce qui favorise l'activité oxydante et la dégradation des anas. Lim al. ont étudié la génération du peroxyde dans un milieu contenant des composés phénoliques (phénol et bisphénol A), de H₂O₂ et irradié par les ultrasons. Ils ont trouvé que la vitesse de formation de H₂O₂ diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en peroxyde. Ces résultats indiquent que le taux de décomposition de H₂O₂ est plus élevé que le taux de sa formation dans le cas des concentrations élevées en peroxyde [55]. En d'autres termes, afin d'améliorer l'efficacité de l'un des deux procédés (ultrasons et H₂O₂) en les combinant, il faut optimiser la concentration en peroxyde. Dans cette étude, la plus grande augmentation dans la quantité de phénols libérés est observée dans le cas du traitement des anas par H₂O₂ (3%). Ceci indique qu'à cette concentration, l'amélioration du prétraitement oxydatif par les ultrasons est la meilleure. Cependant, l'accumulation du peroxyde d'hydrogène dans le milieu peut entraîner la formation d'un autre radical à base d'oxygène (HOO·) qui est moins actif que les radicaux hydroxyles (réaction (5)) [56].



Par ailleurs, la formation de H₂O₂ par l'irradiation ultrasonique d'une solution aqueuse dépend fortement de la fréquence appliquée. Plusieurs études ont montré que la plus grande vitesse de formation du peroxyde aura lieu dans une gamme de fréquence allant de 200 kHz à 500 kHz [57], [58]. Comme les deux dispositifs ultrasoniques utilisés dans ce travail opèrent à des fréquences plus faibles (22 kHz et 100 kHz), nous observons une réduction du taux de formation de H₂O₂. Ceci indique qu'en traitant les anas par H₂O₂ sous l'action des ultrasons dans cette étude, le protocole appliqué a été bien optimisé afin d'empêcher les effets nuisibles de l'accumulation du peroxyde d'hydrogène dans le milieu.

Afin de voir l'effet du prétraitement oxydatif ainsi que l'assistance d'ultrasons sur la structure des anas de lin, les anas ont été caractérisés par le DRX et le MEB.

5.2. Caractérisation des anas prétraités par H₂O₂

5.2.1. Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) a été réalisée sur les anas traités par le peroxyde d'hydrogène à 1% en absence des ondes ultrasonores et en appliquant les ultrasons à 100 kHz. La figure 15 montre les diffractogrammes obtenus. Les deux raies caractéristiques des deux

régions amorphe et cristalline sont détectées. Les diffractogrammes des autres échantillons ne sont pas présents car le problème rencontré dans la section du prétraitement alcalin est également présent dans le cas des échantillons traités par le peroxyde.

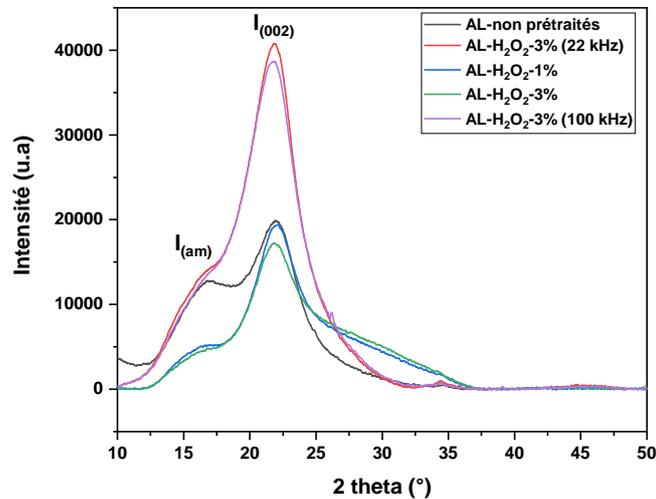


Figure 15: Profils DRX des anas de lin non prétraités et des anas traités par H₂O₂ (1%) et (3%) sans US, dans la canalisation (22 kHz) et dans la cuve (100 kHz).

Les valeurs de l'indice de cristallinité sont regroupées dans le tableau 5.

Echantillon	Indice de cristallinité (ICr) (%)
AL-non prétraités	38
AL-H ₂ O ₂ -1%	73,5
AL-H ₂ O ₂ -1% (100 kHz)	69,2
AL-H ₂ O ₂ -3%	72
AL-H ₂ O ₂ -3% (22 kHz)	65

Tableau 5: Indice de cristallinité des anas de lin non prétraités et des anas traités par H₂O₂ (1%) et (3%) sans ultrasons et par l'assistance d'ultrasons.

Les anas prétraités par H₂O₂ se caractérisent par une cristallinité plus élevée que les anas non traités. La cellulose n'est pas oxydable par le peroxyde. De fait, le prétraitement par H₂O₂ conduit à l'augmentation de la cristallinité de la cellulose par l'élimination des composés amorphes. Cela constitue un avantage d'appliquer cette méthode de prétraitement sur les anas dans l'objectif de produire du biogaz puisque la fraction cellulose reste intacte. Cette fraction

formée des unités glucose constitue le substrat pour les micro-organismes appliqués dans la digestion anaérobie. En comparant l'ICr des anas traités à 22 kHz et à 100 kHz et celui des anas traités sans l'implication des ultrasons par la même concentration de peroxyde, il y a une réduction de la cristallinité. Cela indique que l'assistance du phénomène de la cavitation acoustique au H_2O_2 entraîne une modification sur la structure de la cellulose.

5.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Afin de clarifier l'impact du peroxyde d'hydrogène sur la structure des anas, l'échantillon traité par H_2O_2 (3%) (AL- H_2O_2 -3%) est analysée par MEB (Figure 16).

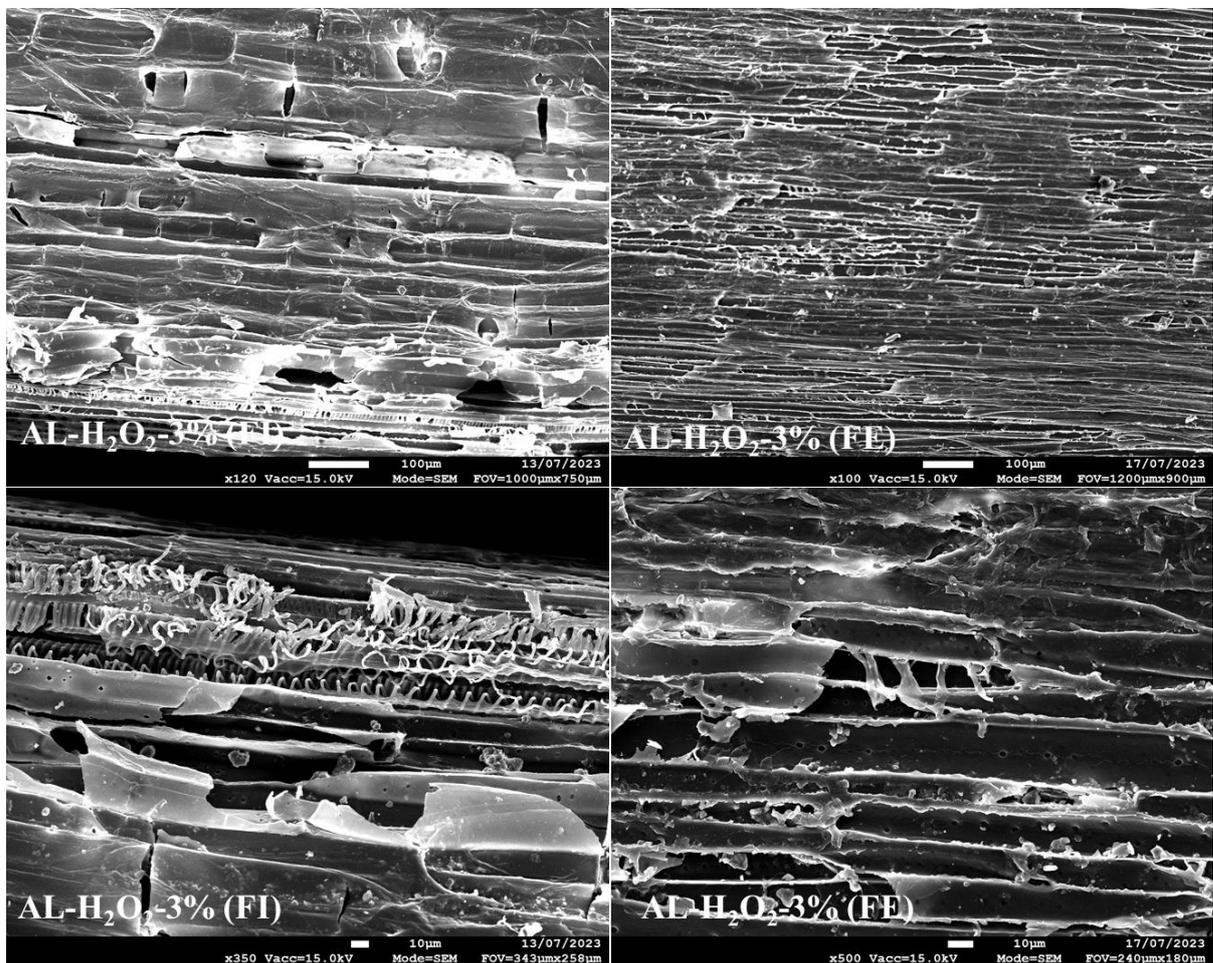


Figure 16: Micrographies MEB des anas de lin traités par H_2O_2 (3%) (AL- H_2O_2 -3%) en face interne (FI) et face externe (FE).

D'après ces images, il est mis en évidence l'occurrence d'un changement structural et d'une déformation physique après prétraitement par le peroxyde. La surface des anas est rude, perturbée par des fissures et des pores. Nous pouvons noter que la face externe apparaît plus

« endommagée » que lors des traitements précédents ce qui démontre une forte sensibilité à l'oxydation. Ces changements au niveau de la structure des anas sont attribués à la dégradation de la lignine et des hémicelluloses et à la perturbation des liaisons entre ces composants. De plus, les modifications observées sont également la conséquence des réactions entre les radicaux hydroxyles et la lignine [59].

De même, la morphologie des anas traités par H_2O_2 (3%) dans la cuve (100 kHz) est établie en utilisant l'analyse MEB (Figure 17).

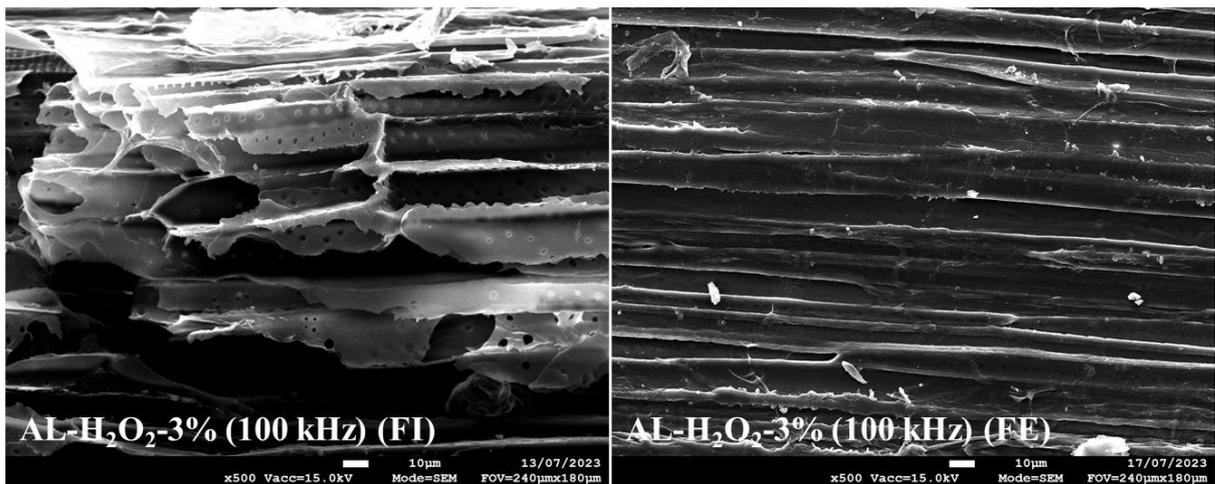


Figure 17: Micrographies MEB des anas de lin traités par H_2O_2 (3%) dans la cuve (AL- H_2O_2 -3% (100 kHz)) en face interne (FI) et face externe (FE).

D'après l'image de la face interne, il y a une perturbation claire de la surface des anas. Les cellules conductrices larges de xylème semblent vidés où il y a détection des pores appelées ponctuations intravasculaires. Ce cliché affirme l'efficacité du prétraitement oxydatif combiné aux ultrasons (100 kHz) sur la dégradation de la lignine.

En comparaison au traitement par le NaOH, le prétraitement par le peroxyde d'hydrogène a montré une efficacité élevée dans le traitement des anas de lin. L'augmentation de la concentration en H_2O_2 favorise la dégradation des composés à poids moléculaire élevé. D'après les résultats obtenus, la concentration de 3% en peroxyde a été choisie comme une concentration optimale. Même si l'assistance des ultrasons améliore la capacité du peroxyde à dégrader et à déformer la structure complexe des anas de lin, nous pouvons noter que la face externe semble moins impactée.

6. Prétraitement par le réactif Fenton

Après avoir étudié l'effet du peroxyde d'hydrogène sur les anas de lin, nous avons combiné le H_2O_2 au sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) pour constituer le réactif Fenton.

6.1. Effet du rapport ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et l'assistance d'ultrasons sur la libération des phénols

L'histogramme des concentrations en phénols libérés après prétraitement par le réactif Fenton sous différentes conditions est présenté dans la figure 18.

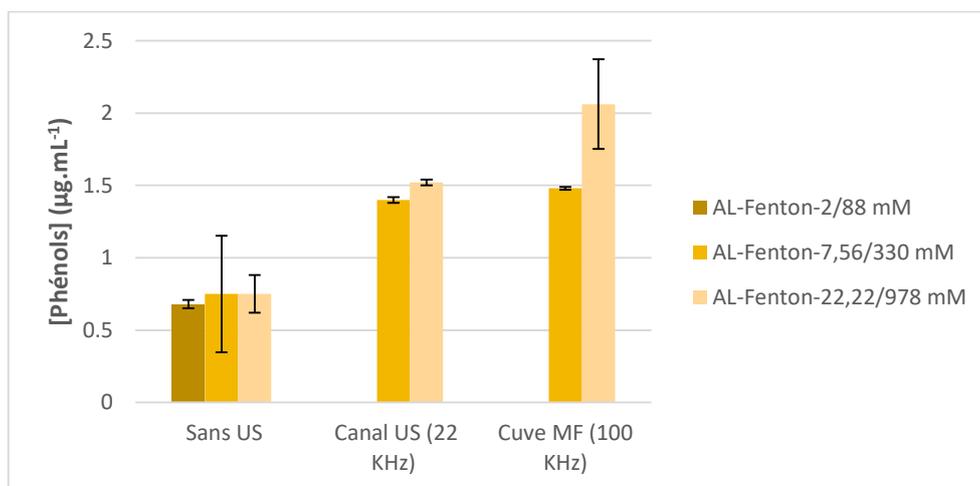


Figure 18: Concentrations en phénols ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) extraits en fonction de différents rapports du réactif Fenton.

Le tableau 6 regroupe les quantités de phénols libérés en fonction du rapport Fenton et du prétraitement appliqué.

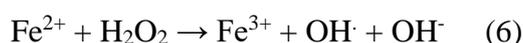
Prétraitement	Sans US [phénols] ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	22 kHz [phénols] ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	100 kHz [phénols] ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
AL-Fenton-2/88 mM	0,68	-	-
AL-Fenton-7,56/330 mM	0,75	1,4	1,48
AL-Fenton-22,22/978 mM	0,75	1,52	2,06

Tableau 6: Concentrations en phénols ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) extraits en fonction de différents rapports du réactif Fenton.

Pour le traitement par le réactif Fenton en mode silencieux, nous observons une légère différence dans la quantité des phénols libérée en fonction du rapport du réactif Fenton où la concentration croît de 0,68 à 0,75 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ en augmentant le ratio ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) de 2/88 mM à

22,22/978 mM. Dans les expériences réalisées par l'assistance des ultrasons, seuls les deux derniers rapports sont pris en considération. En comparaison avec les quantités libérées par le traitement alcalin et oxydatif, l'application du réactif Fenton n'entraîne qu'une libération légère des composés phénoliques des anas ($0,75 \mu\text{g.mL}^{-1}$ pour le rapport le plus élevé contre $1,93 \mu\text{g.mL}^{-1}$ détecté dans le surnageant issu du prétraitement par la soude (0,8%) et $2,7 \mu\text{g.mL}^{-1}$ pour AL-H₂O₂-5%). Ceci peut être expliqué par le fait que le réactif Fenton n'a pas un impact significatif sur la lignine mais entraîne plutôt l'élimination des hémicelluloses et une dégradation partielle de la cellulose [60]. Kato et al. ont montré que l'amélioration de l'accessibilité des celluloses aux microorganismes par le réactif Fenton pourrait être due à l'altération de la structure de la biomasse d'une façon similaire à celle observée dans le cas du prétraitement par l'explosion de fibres d'ammoniac [61]. De même, Michalska et al. ont observé une concentration faible de composés phénoliques libérés par l'application du réactif Fenton en comparaison aux taux obtenues par le prétraitement alcalin et par le peroxyde d'hydrogène dans le prétraitement de trois biomasses (*Miscanthus*, *Sorghum* et *Sida hermaphrodita*). Cela indique une atténuation de la dégradation des biomasses et par conséquent un taux de délignification faible suite à l'application du réactif Fenton [62].

La dégradation des anas par le réactif Fenton est due aux radicaux à base d'oxygène (hydroxyles (OH·) et perhydroxyles (HOO·)) issus du mécanisme ci-dessous (réactions (6) et (7)).



Ces radicaux attaquent la lignine et les hémicelluloses pour libérer des polysaccharides, de la lignine fragmentée ou oxydée. De plus, la fraction cristalline de la cellulose peut être également affectée par l'action de ces radicaux [63].

L'association du réactif de Fenton aux ondes ultrasonores connu sous le nom de « sono-Fenton » a contribué à la plus grande augmentation en termes de libération des composés phénoliques dans cette étude en comparaison aux pourcentages d'augmentation observés en combinant les ultrasons aux prétraitements par NaOH et par H₂O₂ (Figure 19). En d'autres termes, l'application des ultrasons a favorisé l'efficacité du prétraitement Fenton dans la solubilisation de la lignine d'une façon plus forte qu'en prétraitement alcalin ou oxydatif (Figures 3, 14).

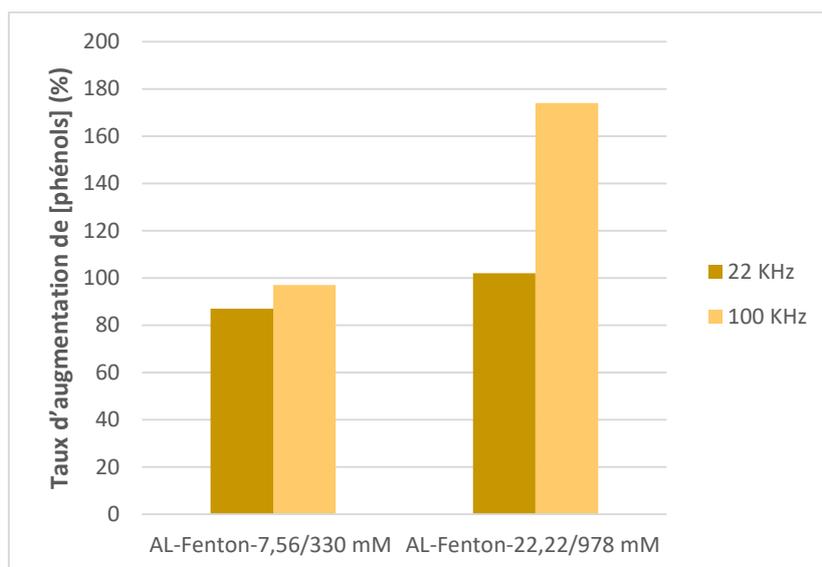
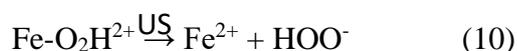
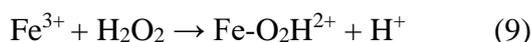
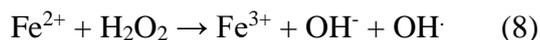


Figure 19: Taux d'augmentation de la concentration en phénols libérés lors des expériences sono-Fenton.

Ceci est dû au fait que l'application du réactif Fenton seul comme méthode de prétraitement n'entraîne pas une amélioration significative de l'efficacité de la conversion de la biomasse en biocarburants. D'où dans plusieurs études, les auteurs ont combiné le réactif Fenton à d'autres techniques de prétraitement (alcalin, hydrothermal) [60], [64]. La combinaison ultrason-Fenton a été appliquée dans la dégradation des composés phénoliques comme le bisphénol A et le p-nitrophénol présents dans les eaux usées. Les résultats ont montré que la dégradation rapide de ces polluants suite à l'introduction des ultrasons est due à l'augmentation de la production des radicaux $\text{OH}\cdot$ ainsi qu'aux effets physiques causés par la cavitation acoustique qui permettent une meilleure homogénéisation du milieu ainsi qu'un transfert de masse plus efficace [65], [66]. Dans le cas du couplage ultrason-Fenton, le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'ion ferreux (Fe^{2+}) pour générer des radicaux $\text{OH}\cdot$, responsables de la dégradation des anas (réaction (8)). L'ion ferrique (Fe^{3+}) issu de cette réaction réagit avec le H_2O_2 pour former un complexe ($\text{Fe-O}_2\text{H}_2^+$) (réaction (9)). Sous l'action des ultrasons, ce complexe se dissocie en Fe^{2+} et $\text{HO}_2\cdot$ (réaction (10)).



Le Fe^{2+} isolé réagit de nouveau avec le peroxyde pour produire des radicaux hydroxyles. Par conséquent, une augmentation significative de ces espèces oxydantes est détectée en

comparaison avec la quantité libérée en absence des irradiations ultrasoniques [67]. La cavitation acoustique a favorisé la dégradation de la lignine en catalysant la formation des radicaux hydroxyles. De plus, les forces de cisaillement, les ondes de choc et les micro-jets générés par l'effondrement des bulles facilitent la rupture de la structure complexe des anas.

Les anas de lin prétraités par le réactif Fenton et par le sono-Fenton ont été étudiés par DRX et MEB afin de voir l'impact de ces deux méthodes sur leur structure.

6.2. Caractérisation des anas traités par le réactif Fenton

6.2.1. Diffraction de Rayons X (DRX)

La figure 20 montre les diffractogrammes des anas non-traités et des anas prétraités par le réactif Fenton avec un rapport $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 7,56/330 mM et par le sono-Fenton dans la canalisation ultrasonique (22 kHz).

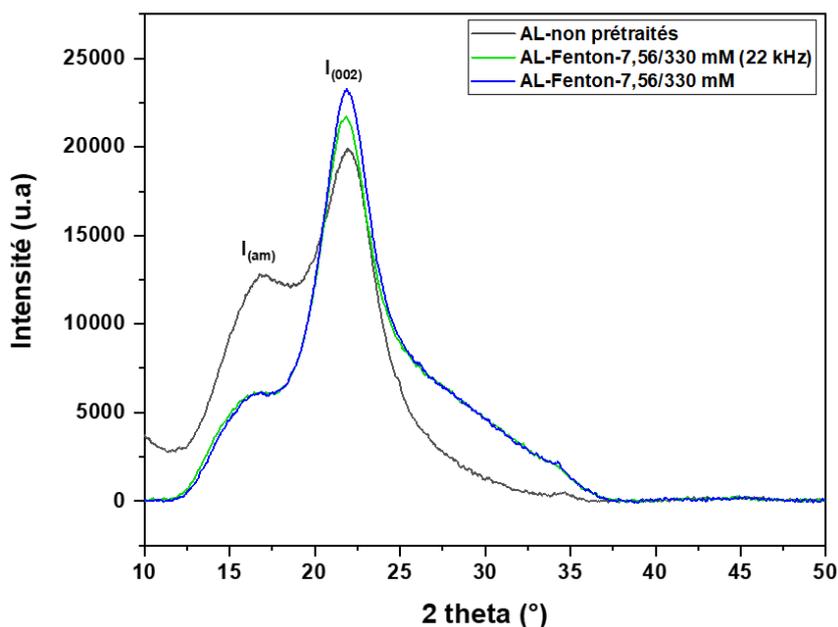


Figure 20: Profils DRX des anas de lin non prétraités et des anas traités par le réactif Fenton (7,56/330 mM) sans ultrasons et dans la canalisation (22 kHz).

Les anas traités par le réactif Fenton (AL-Fenton-7,56/330 mM et AL-Fenton-7,56/330 mM (22 kHz)) se caractérisent par une raie intense qui correspond à la cellulose cristalline. De plus, l'intensité du pic correspondant à la région amorphe est plus faible en comparaison avec les anas non-prétraités. Les valeurs de l'ICr de ces échantillons sont regroupées dans le tableau 7.

Echantillon	Indice de cristallinité (ICr) (%)
AL-non prétraités	38
AL-Fenton-7,56/330 mM	73,4
AL-Fenton-7,56/330 mM (22 kHz)	72

Tableau 7: *Indice de cristallinité des anas de lin non prétraités et des anas traités par le réactif Fenton (7,56/330 mM) sans ultrasons et par l'assistance d'ultrasons.*

L'indice de cristallinité de l'échantillon traité par le réactif Fenton est 73,6%. En comparaison avec l'ICr de l'échantillon traité par la même composition à 22 kHz (72%), nous observons une légère réduction de cet indice. Cela indique que l'association des ultrasons au réactif Fenton favorise l'élimination de la lignine et des hémicelluloses et par conséquent, permet une modification légère de la structure de la cellulose. Zhang et al. ont appliqué cette méthode sur la cellulose microcristalline et ils ont observé une diminution de la cristallinité de la cellulose ainsi qu'une réduction du degré de polymérisation [68]. Concernant le traitement de la biomasse lignocellulosique par sono-Fenton, à notre connaissance peu de travaux ont mentionnés le couplage ultrason-Fenton. A titre d'exemple, Xiong et al. ont étudié le traitement de la paille de riz par cette méthode. Il a été observé que le réactif Fenton dégrade les hémicelluloses et la lignine, tandis que les ultrasons entraînent la dégradation des trois composants (cellulose, hémicelluloses, lignine) simultanément. Cela a entraîné également une légère réduction de la cristallinité de la paille de riz traité par la combinaison Fenton-US par rapport à l'indice de cristallinité de la biomasse prétraitée par le réactif Fenton. Par ailleurs, la combinaison ultrasons-Fenton conduit à la plus grande concentration en sucres réducteurs. Les ondes ultrasonores peuvent dégrader la paille de riz et augmenter le transfert de masse au sein de la suspension, ce qui facilite l'accès du réactif Fenton à la biomasse et par conséquent, améliore l'efficacité du prétraitement [69].

6.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Afin de voir l'impact du prétraitement Fenton sur la structure des anas, l'échantillon traitée par le réactif Fenton avec un rapport de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 2/88 mM (AL-Fenton-2/88 mM) est analysée par MEB (Figure 21).

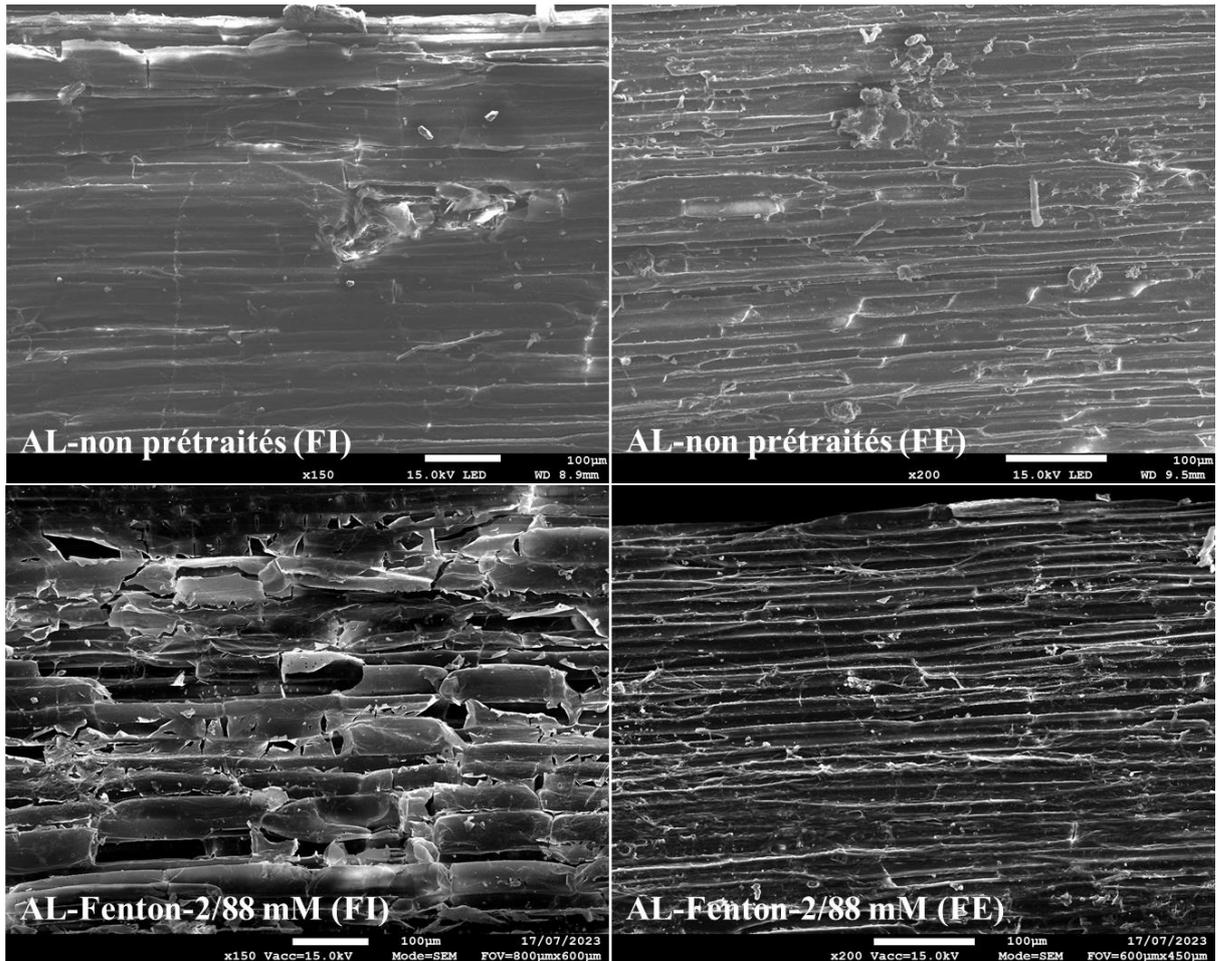


Figure 21: Micrographies MEB des anas de lin non prétraités (AL-non prétraités) et des anas traités par le réactif Fenton (AL-Fenton-2/88 mM) en face interne (FI) et en face externe (FE).

En comparant les deux clichés, la surface lisse des anas est complètement brisée suite au prétraitement par le réactif Fenton. De plus, la surface de AL-Fenton-2/88 mM se caractérise par la présence de vides et de fissures. Ceci est attribué à l'action des radicaux hydroxyles générés par la réaction Fenton [70]. Comme mentionné précédemment, l'action du prétraitement est plus visible sur la face interne que sur la face externe.

La figure 22 rassemble les images face interne (FI) des anas de lin traités par le réactif Fenton au rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de (22,22/978 mM) et aux deux fréquences.

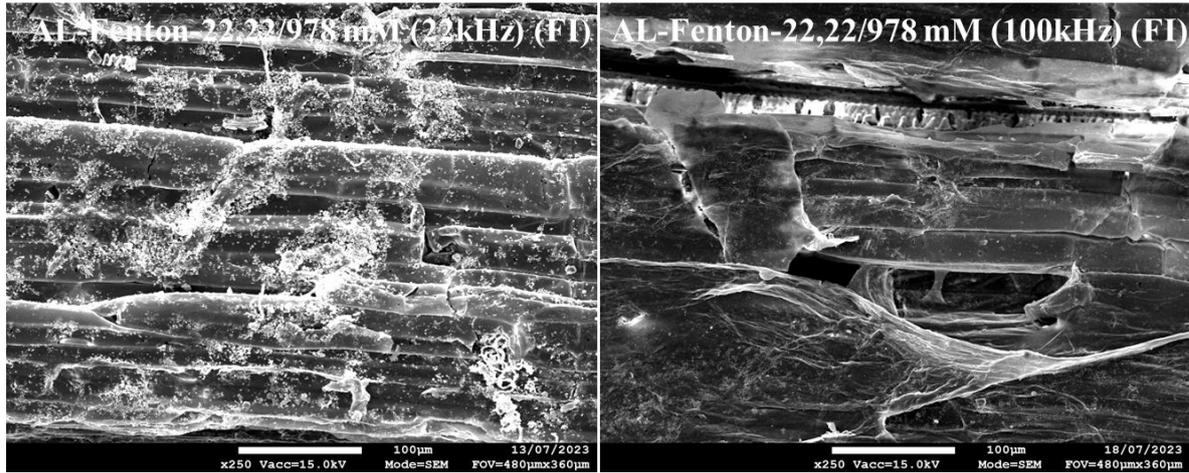


Figure 22: Micrographies MEB des anas de lin prétraités par le réactif Fenton (AL-Fenton-22,22/978 mM) à 22 et à 100 kHz en face interne (FI).

Au-delà de la déstructuration des anas de lin, l'examen des images montrent l'apparition de petits cristaux pour une concentration en fer de 22,22 mM.

La microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX) a permis de déterminer la présence de trois éléments, l'oxygène (O), le fer (Fe) et le soufre (S) (Figure 23). Les trois éléments détectés dans les mêmes zones constituent le sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) utilisé dans la préparation du réactif Fenton. Cela indique une cristallisation de ce réactif sous l'effet des ultrasons comme nous l'avons constaté avec la soude.

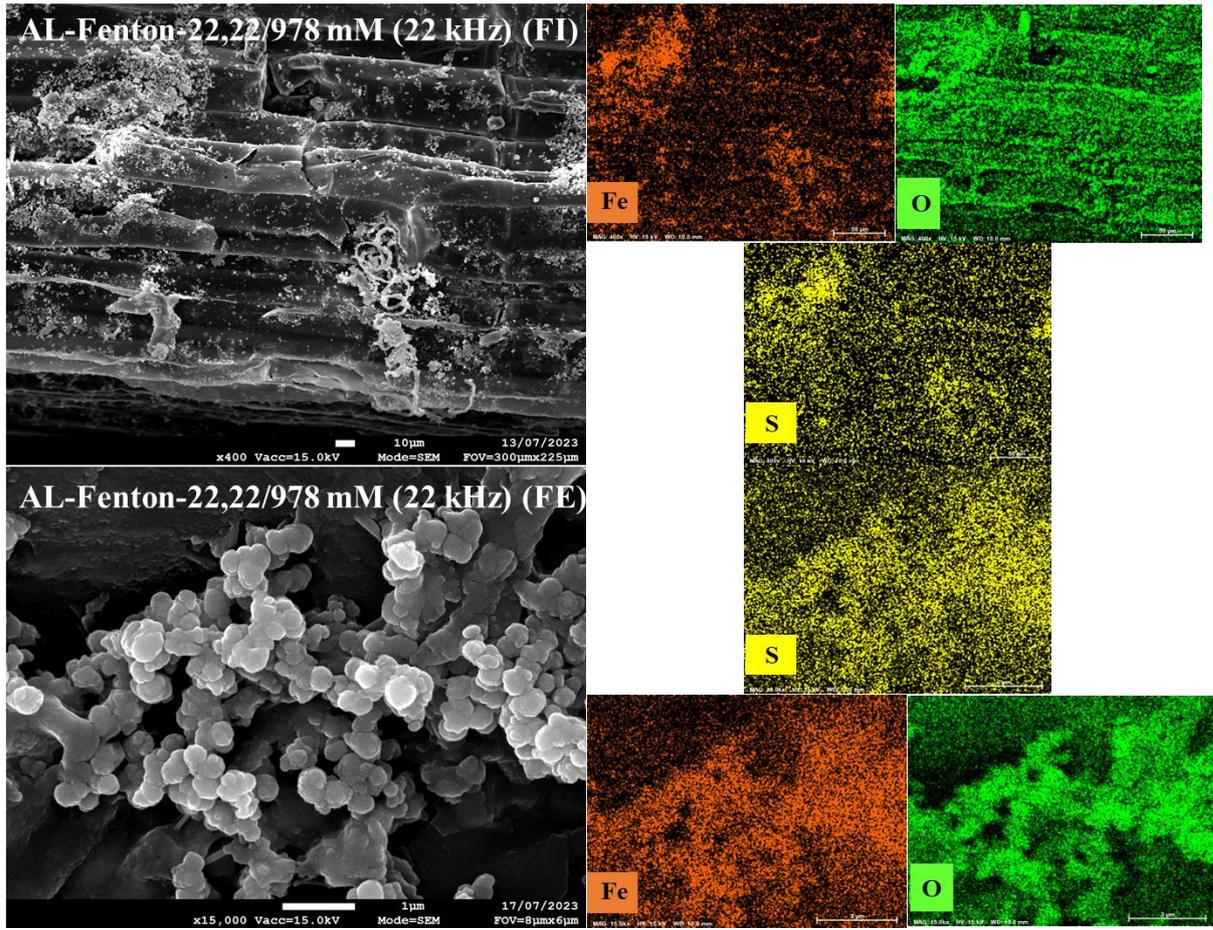


Figure 23: Cartographies du fer, de l'oxygène et du soufre dans les anas de lin traités par le réactif Fenton dans la canalisation ultrasonique obtenues par la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX).

La détection de cette cristallisation constitue une limite de la méthode de sono-Fenton car la cristallisation du sulfate de fer heptahydraté conduit à la perte d'une fraction du fer disponible. Par ailleurs, cela exigera un lavage des anas avant d'être utilisés comme matière première dans l'unité de méthanisation pour la production de biogaz. Ainsi, la réduction de la proportion du sulfate de fer dans la composition du réactif Fenton doit être préconisée. De plus, ces images rapportées dans ce chapitre, six autres micrographies MEB sont rassemblées dans l'annexe 2.

Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique par le réactif Fenton constitue une nouvelle opportunité dans le domaine de production du biogaz. Cependant, d'autres travaux sont nécessaires afin de mieux connaître l'effet de ce réactif sur la structure de la biomasse et sur la production du biogaz par la digestion anaérobie.

7. Conclusion.

Dans cette partie, le prétraitement des anas de lin par différentes méthodes de prétraitement conventionnelles (NaOH, H₂O₂, Fenton) a été réalisé. La caractérisation des anas par la diffraction de rayons X (DRX) et par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la détermination de la concentration en phénols dans chaque fraction liquide ont été effectuées. Ces diverses analyses ont permis d'évaluer l'effet de chaque prétraitement sur les anas. Les résultats montrent que chaque technique de prétraitement a une ampleur différente sur les anas. De plus, en termes de libération des phénols, le tableau 8 regroupe les quantités de phénols déterminées par la méthode de Folin-Ciocalteu en fonction du prétraitement.

Prétraitement	Sans US [phénols] (µg.mL ⁻¹)	22 kHz [phénols] (µg.mL ⁻¹)	100 kHz [phénols] (µg.mL ⁻¹)
AL-NaOH-0,3%	1,31	1,4	1,66
AL-NaOH-0,5%	1,77	2,16	2,73
AL-NaOH-0,8%	1,93	2,69	2,49
AL-H ₂ O ₂ -1%	2,28	2,15	2,23
AL-H ₂ O ₂ -3%	2,62	3,09	3,54
AL-H ₂ O ₂ -5%	2,7	3,12	3,86
AL-Fenton-2/88 mM	0,68	-	-
AL-Fenton-7,56/330 mM	0,75	1,4	1,48
AL-Fenton-22,22/978 mM	0,75	1,52	2,06

Tableau 8: Concentration en phénols en fonction du prétraitement.

D'après ce tableau, l'application du peroxyde d'hydrogène conduit à la quantité la plus grande en phénols suivi du prétraitement par la soude puis par le réactif Fenton. La différence est due aux espèces responsables de la dégradation de la lignine. Dans le cas du prétraitement alcalin, les anions hydroxyles (OH⁻) sont responsables de la solubilisation de la lignine. En revanche, dans le prétraitement oxydatif, les radicaux à base d'oxygène (OH[•], O₂^{-•}) qui se caractérisent par leur réactivité élevée attaquent fortement la fraction lignine des anas. Dans le cas du prétraitement au réactif Fenton, des études sont requises afin de mieux comprendre l'effet de ce réactif sur les biomasses. Concernant les modifications structurales, le contenu des anas en cellulose a augmenté. Ceci est montré par les profils DRX, où les raies correspondant

à la partie amorphe deviennent moins intenses. Par conséquent, l'indice de cristallinité (ICr) calculé à partir des diffractogrammes augmente après chaque prétraitement. Cela indique une élimination d'une certaine partie de la fraction lignine nuisible à la conversion des anas en biogaz. Par conséquent, la cellulose sera mieux accessible aux attaques microbiennes dans la valorisation des anas en biogaz par la digestion anaérobie. Les images MEB montrent clairement les modifications de la surface des anas par les traitements.

Dans l'objectif d'améliorer l'efficacité de ces méthodes de prétraitement, deux dispositifs ultrasoniques ont été utilisés (canalisation ultrasonique et cuve multifréquences) pour appliquer les ultrasons aux méthodes conventionnelles à deux valeurs de fréquence (22 kHz et 100 kHz). Dans la canalisation ultrasonique (22 kHz), la libération des phénols a été accélérée ainsi que l'ICr a augmenté. Les valeurs dans le tableau 8 montrent une augmentation dans la quantité de phénols entre 7,45 et 39,6% en fonction de la concentration en soude, de -6 à 13,46% en fonction de la concentration en peroxyde et de 87 à 102% en fonction du rapport du réactif Fenton. De plus, les clichés MEB montrent des fissures et des pores causés par les effets physiques et chimiques entraînés par le phénomène de la cavitation acoustique. De même, les analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) montrent que l'assistance des ultrasons a amélioré le taux de délignification et a mieux exposé la cellulose. Pour le prétraitement alcalin, l'application des ondes ultrasonores a permis de diminuer la concentration nécessaire de la soude requise pour améliorer l'accès à la cellulose de 2% à 0,8%. De même dans les prétraitements (H_2O_2 et Fenton), la cavitation acoustique a amélioré l'efficacité de ces deux méthodes impliquant le peroxyde d'hydrogène en accélérant la formation des radicaux hydroxyles responsables de l'attaque de la structure complexe de la lignine. La cuve a permis de réaliser ces expériences à une haute fréquence (100 kHz). Les résultats aux niveaux structural et morphologique sont pareils à ceux obtenus dans la canalisation. Par ailleurs, l'application d'une fréquence plus élevée a entraîné une augmentation dans l'élimination des phénols où la quantité détectée a augmentée de 27,86 à 54,5% en fonction de la concentration en soude, de -1,92 à 35,32% en fonction de la concentration en peroxyde et de 97 à 174% en fonction du ratio des constituants du réactif Fenton. Ceci est attribué à la dominance des effets chimiques de la cavitation acoustique responsables de la production des radicaux hydroxyles qui attaquent la lignine.

Les résultats analysés et discutés dans cette partie montrent que l'assistance des ultrasons améliore l'activité des méthodes de prétraitement conventionnelles en utilisant de faibles quantités de produits chimiques. De plus, les expériences sont réalisées à température ambiante

et durant une durée courte (45 min). Alors, une méthode de prétraitement respectueuse de l'environnement a été développée dans cette étude. Par ailleurs, les anas prétraités ont montré un grand potentiel pour être utilisés comme matière première dans les unités de la digestion anaérobie pour la production du biogaz. Ce gaz constitué majoritairement du méthane et du dioxyde de carbone peut être impliqué dans plusieurs applications. Dans cette étude, nous nous intéressons à valoriser ce biogaz en gaz de synthèse par le reformage catalytique. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous abordons le sujet de développement d'une méthode de synthèse impliquant les ultrasons pour la préparation de matériaux catalytiques appliqués dans le reformage à sec du méthane.

8. Références bibliographiques

- [1] M. Sabeeh, Zeshan, R. Liaquat, and A. Maryam, "Effect of alkaline and alkaline-photocatalytic pretreatment on characteristics and biogas production of rice straw," *Bioresour. Technol.*, vol. 309, p. 123449, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123449.
- [2] A. G. Hernández-Mendoza, S. Saldaña-Trinidad, S. Martínez-Hernández, B. Y. Pérez-Sariñana, and M. Láinez, "Optimization of alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis of cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.) for ethanol production," *Biomass Bioenergy*, vol. 154, p. 106268, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106268.
- [3] L. Lehuedé, C. Henríquez, C. Carú, A. Córdova, R. T. Mendonça, and O. Salazar, "Xylan extraction from hardwoods by alkaline pretreatment for xylooligosaccharide production: A detailed fractionation analysis," *Carbohydr. Polym.*, vol. 302, p. 120381, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2022.120381.
- [4] J. M. Gould, "Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 26, no. 1, pp. 46–52, Jan. 1984, doi: 10.1002/bit.260260110.
- [5] S. C. Rabelo, R. R. Andrade, R. Maciel Filho, and A. C. Costa, "Alkaline hydrogen peroxide pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of sugarcane bagasse to ethanol," *Fuel*, vol. 136, pp. 349–357, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2014.07.033.
- [6] Y. Yamashita, M. Shono, C. Sasaki, and Y. Nakamura, "Alkaline peroxide pretreatment for efficient enzymatic saccharification of bamboo," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 914–920, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.10.017.
- [7] K. Barbusinski, "Fenton reaction - Controversy concerning the chemistry," *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 16, p. 13, Jan. 2009, https://www.researchgate.net/publication/279937336_Fenton_reaction_-_Controversy_concerning_the_chemistry.
- [8] M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, and D. Meng, "A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective," *Sci. Total Environ.*, vol. 670, pp. 110–121, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.
- [9] M. S. Lucas and J. A. Peres, "Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 1253–1259, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.002.
- [10] S. de L. Rochebrochard, J. Suptil, J.-F. Blais, and E. Naffrechoux, "Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, pp. 280–285, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.07.009.

- [11] P. B. Subhedar and P. R. Gogate, "Intensification of Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulose Using Ultrasound for Efficient Bioethanol Production: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 34, pp. 11816–11828, Aug. 2013, doi: 10.1021/ie401286z.
- [12] S. Sun, S. Sun, X. Cao, and R. Sun, "The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 49–58, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.061.
- [13] M. Taherzadeh and K. Karimi, "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 9, no. 9, pp. 1621–1651, Sep. 2008, doi: 10.3390/ijms9091621.
- [14] Y. He, Y. Pang, Y. Liu, X. Li, and K. Wang, "Physicochemical Characterization of Rice Straw Pretreated with Sodium Hydroxide in the Solid State for Enhancing Biogas Production," *Energy Fuels*, vol. 22, pp. 2775–2781, May. 2008, doi: 10.1021/ef8000967.
- [15] J. S. Kim, Y. Y. Lee, and T. H. Kim, "A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 42–48, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.085.
- [16] S. R. Paudel, S. P. Banjara, O. K. Choi, K. Y. Park, Y. M. Kim, and J. W. Lee, "Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges," *Bioresour. Technol.*, vol. 245, pp. 1194–1205, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.182.
- [17] R. Rawat, B. K. Kumbhar, and L. Tewari, "Optimization of alkali pretreatment for bioconversion of poplar (*Populus deltoides*) biomass into fermentable sugars using response surface methodology," *Ind. Crops Prod.*, vol. 44, pp. 220–226, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.10.029.
- [18] N. I. Nashiruddin, A. F. Mansor, R. A. Rahman, R. Md. Ilias, and H. W. Yussof, "Process parameter optimization of pretreated pineapple leaves fiber for enhancement of sugar recovery," *Ind. Crops Prod.*, vol. 152, p. 112514, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112514.
- [19] C. Zhang, J. Li, C. Liu, X. Liu, J. Wang, S. Li, G. Fan, and L. Zhang, "Alkaline pretreatment for enhancement of biogas production from banana stem and swine manure by anaerobic codigestion," *Bioresour. Technol.*, vol. 149, pp. 353–358, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.070.
- [20] J. Zhu, C. Wan, and Y. Li, "Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 7523–7528, May. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.04.060.
- [21] C. J. Knill and J. F. Kennedy, "Degradation of cellulose under alkaline conditions," *Carbohydr. Polym.*, vol. 51, pp. 281–300, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0144-8617(02)00183-2.
- [22] Z. Cui, J. Shi, C. Wan, and Y. Li, "Comparison of alkaline- and fungi-assisted wet-storage of corn stover," *Bioresour. Technol.*, vol. 109, pp. 98–104, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.037.
- [23] V. Z. Ong, T. Y. Wu, K. K. L. Chu, W. Y. Sun, and K. P. Y. Shak, "A combined pretreatment with ultrasound-assisted alkaline solution and aqueous deep eutectic solvent for enhancing delignification and enzymatic hydrolysis from oil palm fronds," *Ind. Crops Prod.*, vol. 160, p. 112974, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112974.
- [24] S. Singh, S. T. P. Bharadwaja, P. K. Yadav, V. S. Moholkar, and A. Goyal, "Mechanistic Investigation in Ultrasound-Assisted (Alkaline) Delignification of *Parthenium hysterophorus* Biomass," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 37, pp. 14241–14252, Sep. 2014, doi: 10.1021/ie502339q.
- [25] S. Sasmal, V. V. Goud, and K. Mohanty, "Ultrasound Assisted Lime Pretreatment of Lignocellulosic Biomass toward Bioethanol Production," *Energy Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3777–3784, Jun. 2012, doi: 10.1021/ef300669w.
- [26] P. B. Subhedar and P. R. Gogate, "Alkaline and ultrasound assisted alkaline pretreatment for intensification of delignification process from sustainable raw-material," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.ultrsonch.2013.08.001.
- [27] R. Ravindran, S. Jaiswal, N. Abu-Ghannam, and A. K. Jaiswal, "Evaluation of ultrasound assisted potassium permanganate pre-treatment of spent coffee waste," *Bioresour. Technol.*, vol. 224, pp. 680–687, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.11.034.

- [28] L. Cherpozat, E. Loranger, and C. Daneault, "Ultrasonic pretreatment effects on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 126, pp. 31–38, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.06.027.
- [29] M. H. Entezari, C. Pétrier, and P. Devidal, "Sonochemical degradation of phenol in water: a comparison of classical equipment with a new cylindrical reactor," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 10, pp. 103–108, Mar. 2003, doi: 10.1016/S1350-4177(02)00136-0.
- [30] Y. Jiang, C. Petrier, and T. D. Waite, "Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 13, pp. 415–422, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.ultsonch.2005.07.003.
- [31] C. Trilokesh and K. B. Uppuluri, "Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel," *Nature*, vol. 9, Nov. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-53412-x.
- [32] Z. Wang, X. Hou, J. Sun, M. Li, Z. Chen, and Z. Gao, "Comparison of ultrasound-assisted ionic liquid and alkaline pretreatment of Eucalyptus for enhancing enzymatic saccharification," *Bioresour. Technol.*, vol. 254, pp. 145–150, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.021.
- [33] D. Tsalagkas, R. Lagaña, I. Poljanšek, P. Oven, and L. Csoka, "Fabrication of bacterial cellulose thin films self-assembled from sonochemically prepared nanofibrils and its characterization," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 28, pp. 136–143, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.07.010.
- [34] Y.-L. Loow, T. Y. Wu, J. Md. Jahim, A. W. Mohammad, and W. H. Teoh, "Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment," *Cellulose*, vol. 23, no. 3, pp. 1491–1520, Jun. 2016, doi: 10.1007/s10570-016-0936-8.
- [35] Z. He, Z. Wang, Z. Zhao, S. Yi, J. Mu, and X. Wang, "Influence of ultrasound pretreatment on wood physiochemical structure," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 136–141, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.05.035.
- [36] C.-F. Liu, R.-C. Sun, M.-H. Qin, A.-P. Zhang, J.-L. Ren, F. Xu, J. Ye, and S.-B. Wu, "Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride," *Ind. Crops Prod.*, vol. 26, no. 2, pp. 212–219, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.indcrop.2007.03.007.
- [37] A. Chufo, H. Yuan, D. Zou, Y. Pang, and X. Li, "Biomethane production and physicochemical characterization of anaerobically digested teff (*Eragrostis tef*) straw pretreated by sodium hydroxide," *Bioresour. Technol.*, vol. 181, pp. 214–219, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.01.054.
- [38] J.-W. Rhim, J. P. Reddy, and X. Luo, "Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films," *Cellulose*, vol. 22, no. 1, pp. 407–420, Feb. 2015, doi: 10.1007/s10570-014-0517-7.
- [39] Y. W. Chen, H. V. Lee, J. C. Juan, and S.-M. Phang, "Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*," *Carbohydr. Polym.*, vol. 151, pp. 1210–1219, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.06.083.
- [40] J. Rodrigues, O. Faix, and H. Pereira, "Determination of Lignin Content of Eucalyptus glotylus Wood Using FTIR Spectroscopy," *Holzforschung.*, vol. 52, no. 1, pp. 46–50, Jan. 1998, doi: 10.1515/hfsg.1998.52.1.46.
- [41] C. Baley, A. Le Duigou, C. Morvan, and A. Bournaud, "8 - Tensile properties of flax fibers," *Handb. Prop. Text. Tech. Fibres*, pp. 275–300, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00008-0>.
- [42] S. Nalesso, M. J. Bussemaker, R. P. Sear, M. Hodnett, and J. Lee, "A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 57, pp. 125–138, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.04.020.
- [43] J. Jordens, B. Gielen, C. Xiouras, M. N. Hussain, G. D. Stefanidis, L. C.J. Thomassen, L. Braeken, and T. Van Gerven, "Sonocrystallisation: Observations, theories and guidelines," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 139, pp. 130–154, May 2019, doi: 10.1016/j.cep.2019.03.017.
- [44] J. Lee, K. Yasui, M. Ashokkumar, and S. E. Kentish, "Quantification of Cavitation Activity by Sonoluminescence To Study the Sonocrystallization Process under Different Ultrasound Parameters," *Cryst. Growth.*, vol. 18, pp. 5108–5115, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.8b00547.

- [45] J. Lee, M. Ashokkumar, and S. E. Kentish, "Influence of mixing and ultrasound frequency on antisolvent crystallisation of sodium chloride," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, pp. 60-68, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.07.005.
- [46] K. Michalska and S. Ledakowicz, "Alkaline Peroxide Pretreatment for an Effective Biomass Degradation," in *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, pp. 483-498. doi: 10.1016/B978-0-12-802323-5.00021-9.
- [47] C. Sun, R. Liu, W. Cao, R. Yin, Y. Mei, and L. Zhang, "Impacts of Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatment on Chemical Composition and Biochemical Methane Potential of Agricultural Crop Stalks," *Energy Fuels*, vol. 29, no. 8, pp. 4966-4975, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00838.
- [48] E. Cabrera, M. J. Muñoz, R. Martín, I. Caro, C. Curbelo, and A. B. Díaz, "Alkaline and alkaline peroxide pretreatments at mild temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice hulls and straw," *Bioresour. Technol.*, vol. 167, pp. 1-7, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.103.
- [49] Z. Song, G. Yang, Y. Guo, and T. Zhang, "Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion," *BioResources.*, vol. 7, pp. 3223-3236, Jun. 2012, doi: 10.15376/biores.7.3.3223-3236.
- [50] K. Michalska and S. Ledakowicz, "Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of energy crops for biogas production," *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 7, Jan. 2014, doi: 10.2478/s11696-013-0531-5.
- [51] S.-F. Fu, K.-Q. Chen, R. Zhu, W.-X. Sun, H. Zou, and R.-B. Guo, "Improved anaerobic digestion performance of *Miscanthus floridulus* by different pretreatment methods and preliminary economic analysis," *Energy Convers. Manag.*, vol. 159, pp. 121-128, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.01.014.
- [52] E. Ü. Deveci, Ç. Gönen, and C. Akarsu, "Pre-treatment optimization of barley straw as agro-industrial waste via alkaline peroxide and ultrasound for soluble sugar production and degradation," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 11, no. 5, pp. 2167-2175, Oct. 2021, doi: 10.1007/s13399-020-00879-8.
- [53] G. Ramadoss and K. Muthukumar, "Mechanistic study on ultrasound assisted pretreatment of sugarcane bagasse using metal salt with hydrogen peroxide for bioethanol production," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 28, pp. 207-217, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.07.006.
- [54] C. Petrier, A. Jeunet, J. L. Luche, and G. Reverdy, "Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 3148-3150, Apr. 1992, doi: 10.1021/ja00034a077.
- [55] M. Lim, Y. Son, and J. Khim, "The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, pp. 1976-1981, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.03.021.
- [56] E. Y. Yazici, H. Deveci, I. Alp, and T. Uslu, "Generation of hydrogen peroxide and removal of cyanide from solutions using ultrasonic waves," *Desalination.*, vol. 216, pp. 209-221, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.desal.2006.12.018.
- [57] C. Petrier and A. Francony, "Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 4, pp. 295-300, Jun. 1997, doi: 10.1016/S1350-4177(97)00036-9.
- [58] M. Inoue, F. Okada, A. Sakurai, and M. Sakakibara, "A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 13, pp. 313-320, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.ultsonch.2005.05.003.
- [59] A. K. Tareen, V. Punsuvon, and P. Parakulsuksatid, "Investigation of alkaline hydrogen peroxide pretreatment to enhance enzymatic hydrolysis and phenolic compounds of oil palm trunk," *3 Biotech*, vol. 10, no. 4, Art. no. 4, Apr. 2020, doi: 10.1007/s13205-020-02169-6.
- [60] S.-Y. Jeong and J.-W. Lee, "Sequential Fenton oxidation and hydrothermal treatment to improve the effect of pretreatment and enzymatic hydrolysis on mixed hardwood," *Bioresour. Technol.*, vol. 200, pp. 121-127, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.015.
- [61] D. M. Kato, N. Elía, M. Flythe, and B. C. Lynn, "Pretreatment of lignocellulosic biomass using Fenton chemistry," *Bioresour. Technol.*, vol. 162, pp. 273-278, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.03.151.

- [62] K. Michalska, K. Miazek, L. Krzystek, and S. Ledakowicz, "Influence of pretreatment with Fenton's reagent on biogas production and methane yield from lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 119, pp. 72–78, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.105.
- [63] Y. H. Jung, H. K. Kim, H. M. Park, Y.-C. Park, K. Park, J.-H. Seo, and K. H. Kim, "Mimicking the Fenton reaction-induced wood decay by fungi for pretreatment of lignocellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 179, pp. 467–472, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.12.069.
- [64] Y.-C. He, Y. Ding, Y.-F. Xue, B. Yang, F. Liu, C. Wang, Z.-Z. Zhu, Q. Qing, H. Wu, C. Zhu, Z.-C. Tao, and D.-P. Zhang, "Enhancement of enzymatic saccharification of corn stover with sequential Fenton pretreatment and dilute NaOH extraction," *Bioresour. Technol.*, vol. 193, pp. 324–330, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.06.088.
- [65] I. Ioan, S. Wilson, E. Lundanes, and A. Neculai, "Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 559–563, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.015.
- [66] I. Grčić, M. Obradović, D. Vujević, and N. Koprivanac, "Sono-Fenton oxidation of formic acid/formate ions in an aqueous solution: From an experimental design to the mechanistic modeling," *Chem. Eng. J.*, vol. 164, no. 1, pp. 196–207, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.08.059.
- [67] A. A. Pradhan and P. R. Gogate, "Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry," *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 517–522, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.115.
- [68] M.-F. Zhang, Y.-H. Qin, J.-Y. Ma, L. Yang, Z.-K. Wu, T.-L. Wang, W.-G. Wang, and C.-W. Wang, "Depolymerization of microcrystalline cellulose by the combination of ultrasound and Fenton reagent," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 31, pp. 404–408, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.027.
- [69] Z.-Y. Xiong, Y.-H. Qin, J.-Y. Ma, L. Yang, Z.-K. Wu, T.-L. Wang, W.-G. Wang, and C.-W. Wang, "Pretreatment of rice straw by ultrasound-assisted Fenton process," *Bioresour. Technol.*, vol. 227, pp. 408–411, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.105.
- [70] D. Wu, Z. Wei, Y. Zhao, X. Zhao, T. A. Mohamed, L. Zhu, J. Wu, Q. Meng, C. Yao, and R. Zhao, "Improved lignocellulose degradation efficiency based on Fenton pretreatment during rice straw composting," *Bioresour. Technol.*, vol. 294, p. 122132, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122132.

Annexe 1

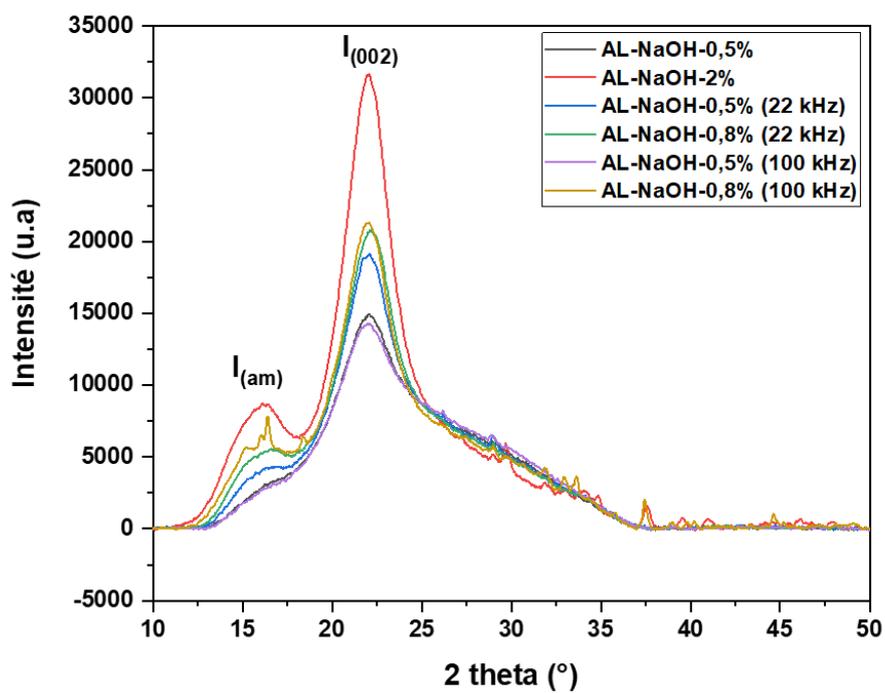


Figure 1: Profils DRX des anas de lin traités par NaOH (2%) sans US, par NaOH (0,5%) et (0,8%) dans la canalisation US (22 kHz) et dans la cuve (100 kHz).

Annexe 2

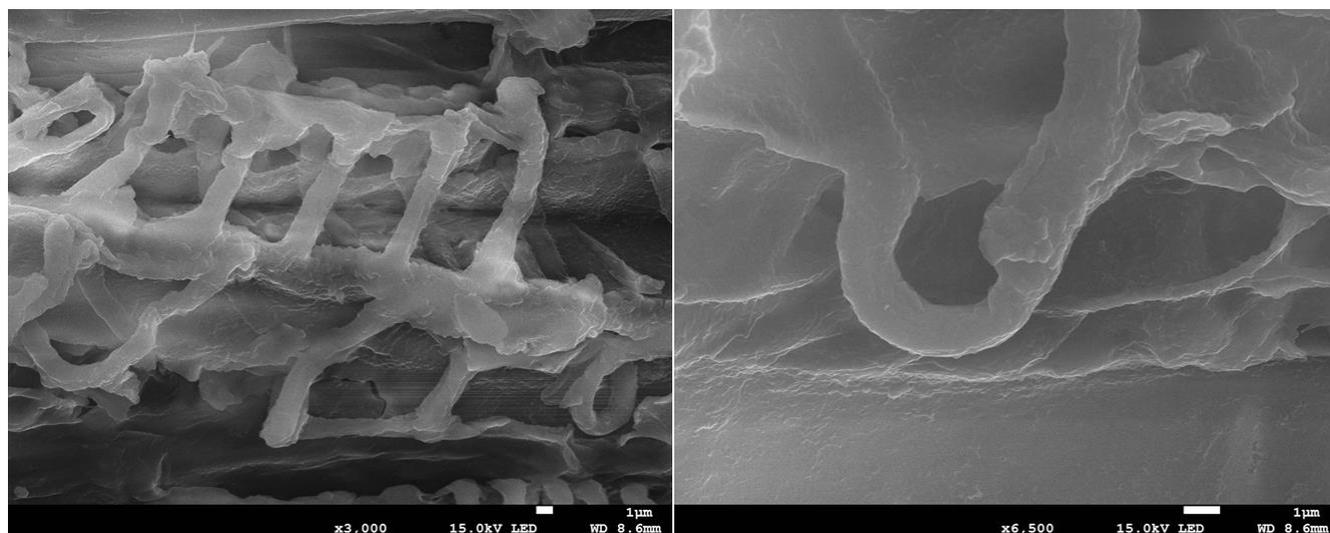


Figure 1: Micrographies MEB des anas de lin prétraités par NaOH à 0,8% à 22 kHz (AL-NaOH-0,8% (22 kHz)) en face interne.

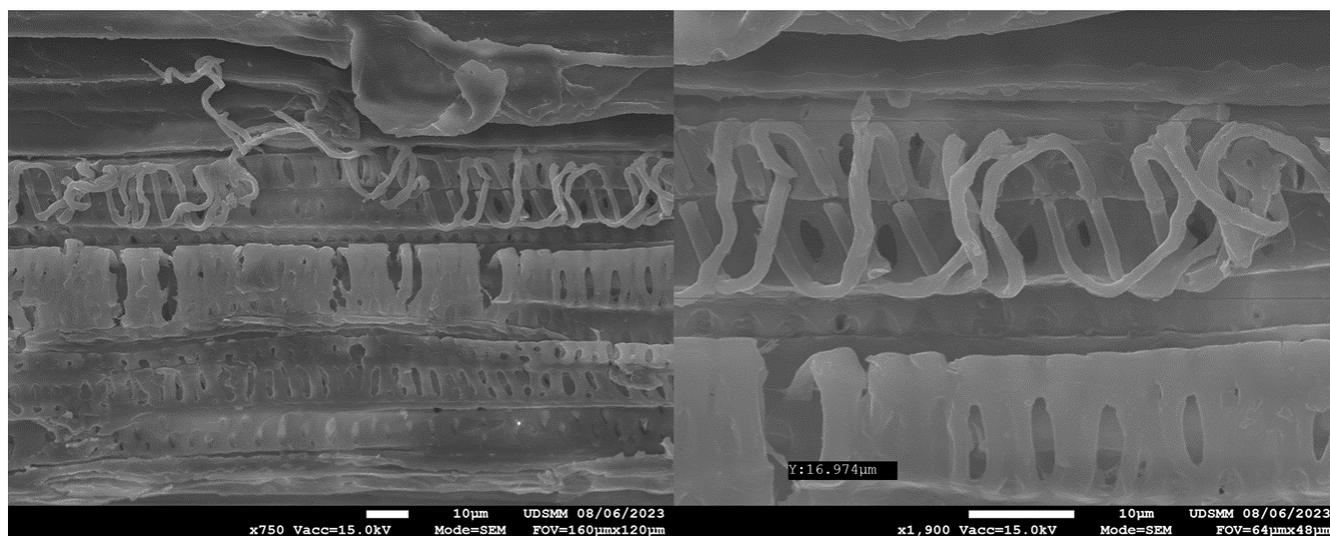


Figure 2: Micrographies MEB des anas de lin prétraités par NaOH à 2% à 22 kHz (AL-NaOH-2% (22 kHz)) en face interne.

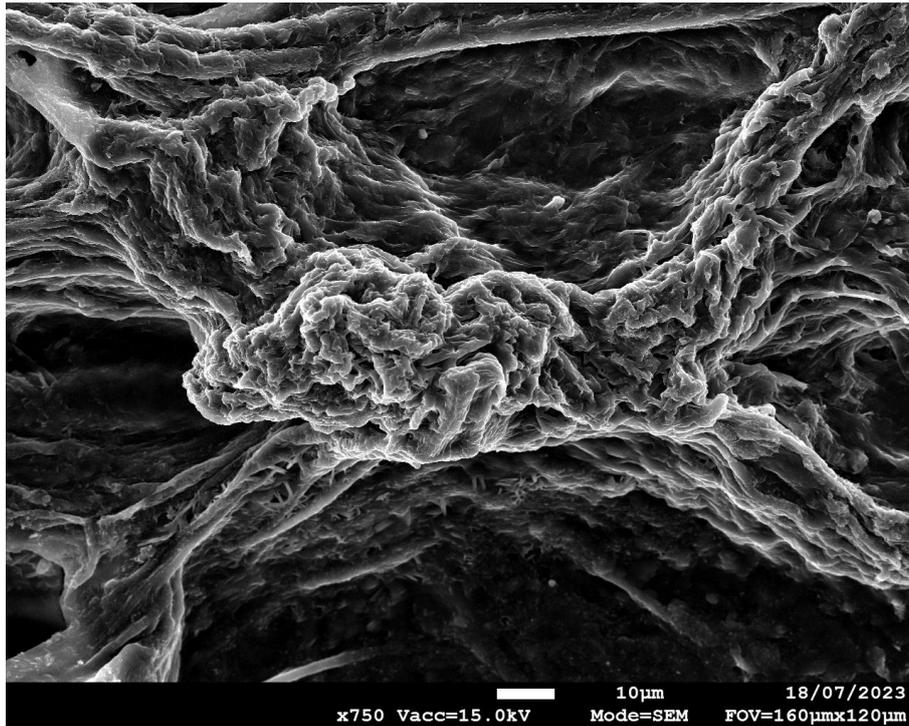


Figure 3: Micrographie MEB des anas de lin prétraités par NaOH à 2% à 22 kHz (AL-NaOH-2% (22 kHz)) en face interne.

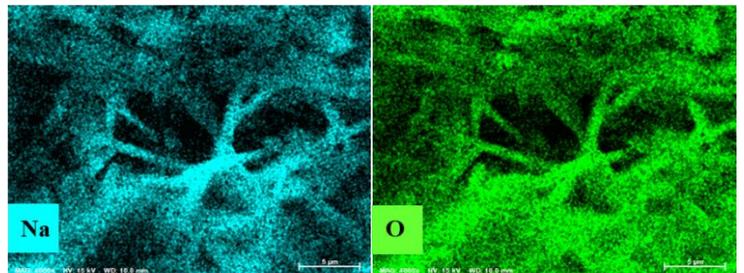
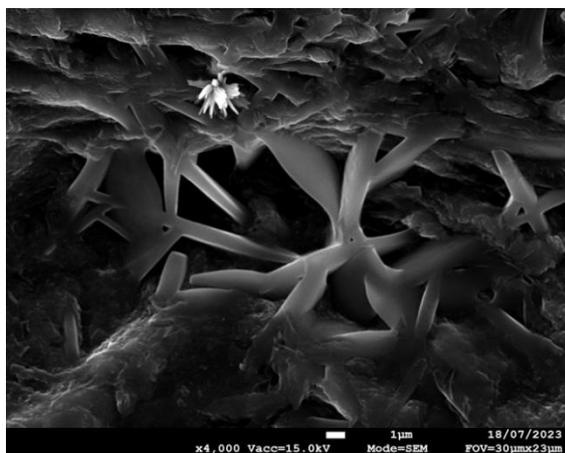


Figure 4: Cristaux de soude détectés dans les anas de lin traités par le NaOH à 2% à 22 kHz en face interne et les cartographie du sodium et d'oxygène obtenus par la micro-analyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX).

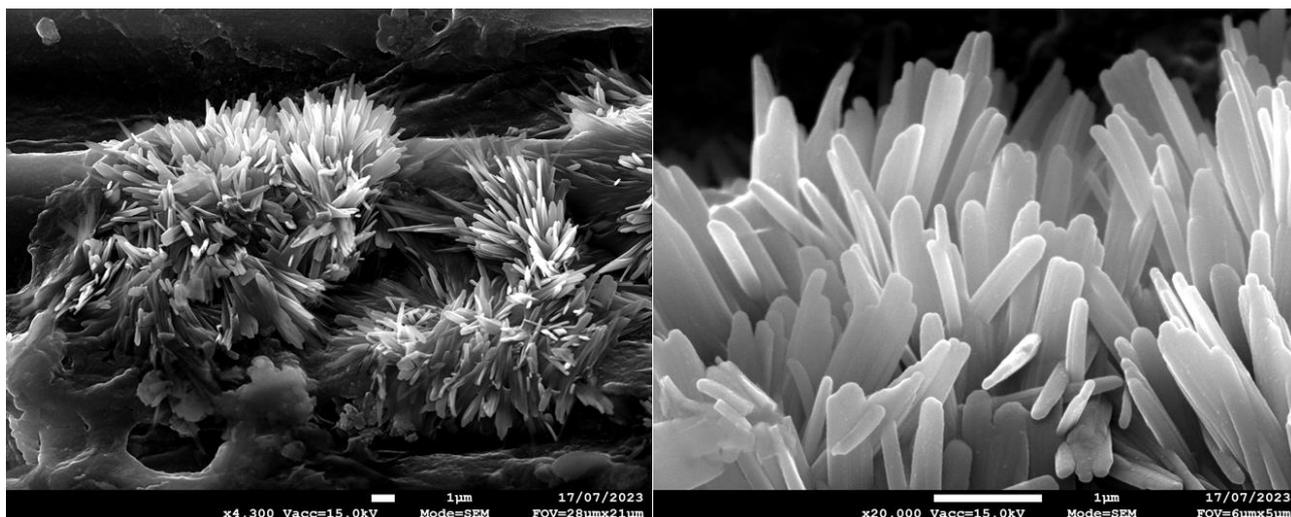


Figure 5: Cristaux de soude détectés dans les anas de lin prétraités par NaOH à 0,8% à 100 kHz (AL-NaOH-0,8% (100 kHz)) en face externe.

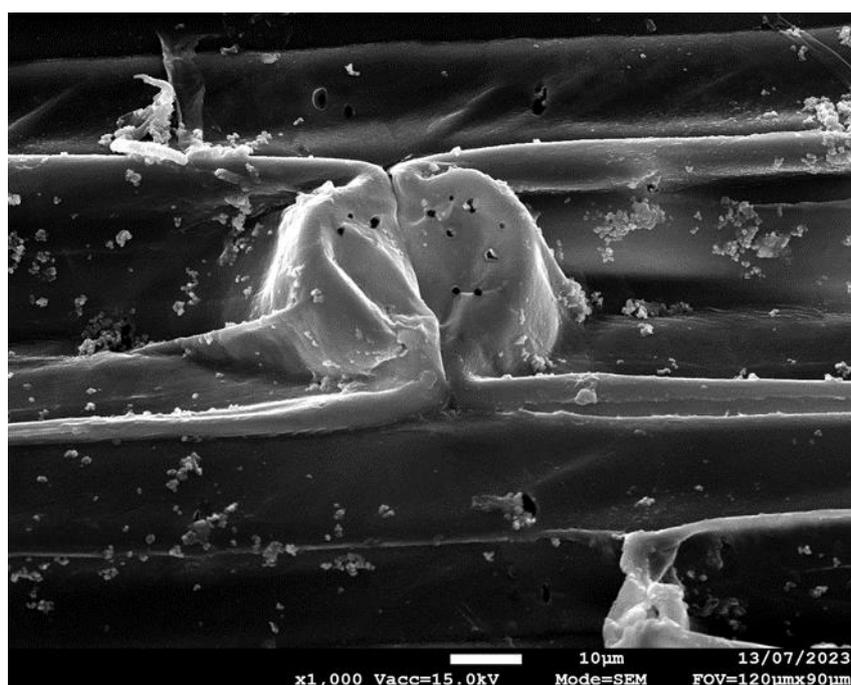


Figure 6: Micrographie MEB des anas de lin prétraités par le réactif Fenton (AL-Fenton-22,22/978 mM (22 kHz)) en face interne.

Partie 2

**Optimisation du protocole de synthèse par ultrasons
d'hydrotalcite, précurseurs de catalyseurs pour une
application dans le reformage à sec du méthane**

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.	Valorisation du biogaz en énergie propre.....	133
2.	Reformage à sec du méthane.....	135
2.1.	L'hydrogène : le vecteur d'énergie du futur.....	135
2.2.	Principe.....	137
2.3.	Etude thermodynamique et l'effet des conditions opératoires sur la conversion des gaz	138
2.4.	Catalyseurs du reformage à sec du méthane.....	139
2.5.	Désactivation du catalyseur.....	142
2.5.1.	Dépôt de carbone.....	142
2.5.2.	Frittage.....	143
2.5.3.	Oxydation des particules métalliques actives.....	143
3.	Stratégies d'amélioration des performances des catalyseurs appliqués au reformage à sec du méthane 144	
3.1.	Catalyseurs bimétalliques.....	144
3.2.	Modification des supports	145
3.3.	Ajout des promoteurs	146
3.4.	Méthodes de synthèse.....	147
4.	Hydroxydes doubles lamellaires.....	148
4.1.	Définition et description structurale	148
4.2.	Caractéristiques et applications des HDL.....	149
4.3.	Les hydroxydes doubles lamellaires pour le reformage à sec du méthane.....	149
4.4.	Méthodes de synthèse.....	151
4.4.1.	La méthode de co-précipitation	151
4.4.2.	La méthode sol-gel	152
4.4.3.	La méthode urée	152
4.4.4.	La méthode hydrothermale.....	152
5.	L'application des ultrasons dans la synthèse de composés HDL	153
6.	Références bibliographiques	160

Dans ce chapitre, nous abordons le sujet de reformage à sec du méthane avec premièrement un rappel sur la valorisation du biogaz issu des unités de la biométhanisation. Ensuite, le principe du reformage à sec du méthane est expliqué puis les catalyseurs employés et les stratégies visant à améliorer les performances de ces matériaux catalytiques sont mentionnées. Finalement, nous évoquerons les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) employés comme précurseurs de catalyseurs dans cette étude et l'impact d'ultrasons sur leurs propriétés ainsi que sur leurs performances.

1. Valorisation du biogaz en énergie propre

Le biogaz est défini comme le gaz produit à partir de la digestion anaérobie ou de la fermentation de la matière organique. Ce processus biologique a lieu en absence d'oxygène. Pour ce faire, différentes matières premières telles que le fumier de biomasse, les eaux usées, les déchets municipaux, les déchets verts, et les matières végétales sont employées généralement comme source du biogaz [1]. Le biogaz est constitué majoritairement de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2) et est exploité dans de nombreuses applications. La figure 1 regroupe les utilisations du biogaz.

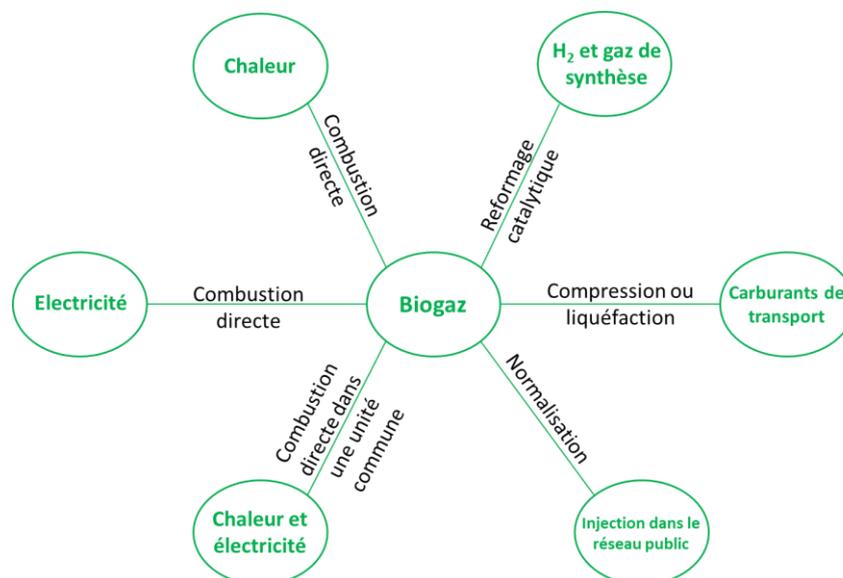


Figure 1: Applications du biogaz.

L'un des grands défis de l'exploitation du biogaz est la complexité de sa composition. En effet, en plus des deux gaz principaux, il contient également différentes impuretés comme l'azote

(N₂), l'oxygène (O₂), le dihydrogène (H₂), le sulfure d'hydrogène (H₂S), le monoxyde de carbone (CO), les siloxanes, l'ammoniac (NH₃), la vapeur d'eau (H₂O) et des composés organiques volatils (COVs). Chacun de ces composés peut avoir un effet plus ou moins néfaste sur la mise en œuvre des technologies basées sur la valorisation du biogaz car ils sont susceptibles d'entraîner la corrosion des équipements, la réduction de la capacité calorifique du biogaz ainsi que de générer des émissions toxiques [2]. La composition chimique du biogaz, dont dépendent les applications, diffère selon sa source de production et les conditions de la digestion anaérobie [3]. A titre d'exemple, pour la production de chaleur et d'électricité, l'élimination de la vapeur d'eau, de H₂S et des siloxanes est exigée. De plus, l'utilisation du biogaz comme un biocarburant exige une pureté élevée en méthane où le contenu final en CH₄ doit être aux alentours de 97% [2].

Parmi les solutions envisagées pour la lutte contre le réchauffement climatique, la conversion du biogaz en molécules (H₂ et gaz de synthèse) susceptibles d'être employées comme matière première pour la production d'énergie ainsi que dans l'industrie chimique semble intéressante. Cette transformation se réalise par différents processus impliquant l'utilisation de catalyseurs. Plusieurs processus catalytiques ont été appliqués à la conversion du biogaz en H₂ ou en gaz de synthèse. Les avantages et les limites de chaque procédé sont regroupés dans le tableau 1. Il est à mentionner que pour pouvoir appliquer ces procédés catalytiques, l'élimination de H₂S et de certaines impuretés est nécessaire.

Processus	Avantages	Inconvénients
Reformage à sec	-Consommation de CH ₄ et du CO ₂ ; -Conversion élevée	-Formation du carbone; -Consommation d'H ₂ par des réactions secondaires -Température élevée
Vaporeformage	-H ₂ de pureté élevée; -Faible formation du carbone	-Exige l'élimination des agents oxydants (O ₂ , NO _x , CO ₂); -Température élevée
Reformage oxydatif partiel	-Efficacité énergétique élevée; -Température relativement faible;	-Risque d'oxydation du CH ₄ en CO ₂ et H ₂ O
Reformage autothermique	-Consommation de CH ₄ et du CO ₂ ; -Efficacité énergétique élevée; -H ₂ de pureté élevée;	-Processus complexe; -Investissement nécessaire pour une unité de production d'oxygène

Tableau 1: Comparaison de différentes méthodes de reformage du méthane.

Les procédés de vaporeformage et reformage auto-thermique existent à l'échelle industrielle. Malgré les avantages de reformage à sec du méthane, des obstacles techniques limitent une application à l'industrie [4]. Dans ce contexte, plusieurs études ont été réalisées sur le développement des catalyseurs pour améliorer les conversions à des températures plus faibles tout en minimisant la quantité de carbone déposé.

2. Reformage à sec du méthane

Ce procédé consiste à transformer les deux constituants principaux du biogaz (CH_4 et CO_2) en gaz de synthèse. Ce mélange est l'une des sources de production d'hydrogène considéré aujourd'hui comme un vecteur énergétique stratégique dans la politique des pays développés pour la lutte contre le réchauffement climatique. Cependant, ce gaz est majoritairement produit à partir des sources fossiles. Une très faible partie de l'hydrogène consommé aujourd'hui provient de l'électrolyse de l'eau. Dans le contexte de développement de sources propres de production d'hydrogène, le reformage à sec du biogaz est une stratégie prometteuse pour la production de ce vecteur d'énergie à partir de divers types de biomasses. Dans les paragraphes suivants, nous évoquerons l'importance de l'hydrogène, le principe et la thermodynamique de la réaction de reformage à sec ainsi que les catalyseurs employés.

2.1. L'hydrogène : le vecteur d'énergie du futur

Différents processus figurent parmi les méthodes thermochimiques développées dans le contexte de production de dihydrogène. Le dihydrogène (H_2) communément appelé « hydrogène » occupe depuis l'accord de Paris 2015 une place primordiale dans la vision des pays développés pour « décarboner » leur économie. Cela contribue à diminuer les émissions des gaz à effet de serre (GES) et à limiter l'effet du réchauffement climatique [5]. Les gaz à effet de serre proviennent majoritairement de la production d'électricité, du chauffage, des moyens de transport et de l'industrie surtout l'industrie pétrolière. L' H_2 peut remplacer la source d'énergie dans tous ces secteurs en minimisant les émissions des GES en produisant de l'électricité à l'aide de piles à combustible selon un processus électrochimique [6]. En plus de sa contribution à la production d'électricité dans les voitures électriques ainsi que dans les bâtiments et dans les zones rurales, l'hydrogène peut être utilisé dans une large gamme d'applications. La figure 2 regroupe plusieurs

applications d' H_2 dans divers domaines. De plus, dans le domaine du transport, l'hydrogène peut être utilisé dans les engins directement ou mélangé à d'autres carburants fossiles [7].

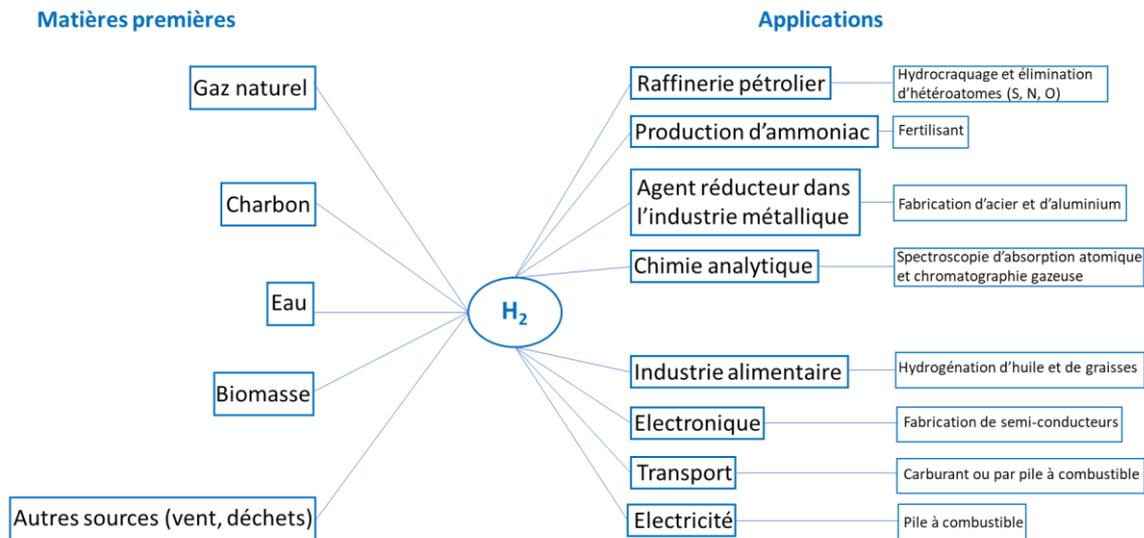


Figure 2: Matières premières et applications d'hydrogène.

La grande diversité d'applications dans lesquels l' H_2 est exploité est attribuée majoritairement à sa capacité calorifique élevée ($141,9 \text{ MJ.kg}^{-1}$) qui dépasse celle de plusieurs carburants conventionnels (méthane, gaz naturel, diesel, diméthyl-éther, méthanol, charbon, ...) [8]. La demande en hydrogène augmente dans le monde d'où la nécessité de développer de nouvelles méthodes de production. La figure 2 montre les différentes sources de production d' H_2 . Actuellement, l'hydrogène utilisé provient essentiellement du vaporeformage des carburants fossiles et plus précisément du vaporeformage du gaz naturel [9] et n'est donc pas une source d'énergie renouvelable. Il devient donc nécessaire de développer des méthodes de production d' H_2 à partir des sources renouvelables comme l'eau (électrolyse), le vent, le soleil et la biomasse. Le biogaz généré de cette dernière constitue une matière première importante pour la production d' H_2 par les méthodes mentionnées dans la section 1. L'hydrogène peut être récupéré sous sa forme pure, suite à une étape de purification, ou sous forme de mélange avec le monoxyde de carbone connu sous le nom de gaz de synthèse. Ce mélange est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique dans la production de méthanol, d'acide acétique, de formaldéhyde, ainsi que dans la production d'essences synthétiques par le mécanisme de Fischer-Tropsch [10]. Dans cette étude, nous nous intéressons à la production de gaz de synthèse par la réaction de reformage à sec du méthane (RSM). Ci-dessous nous expliquerons le principe et l'étude thermodynamique du

RSM, les catalyseurs employés dans cette réaction et les stratégies visant à améliorer leurs performances.

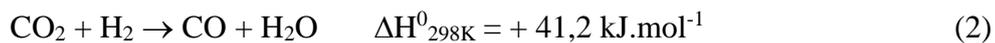
2.2. Principe

Le reformage à sec du méthane est un processus consistant à transformer les deux principaux gaz à effet de serre le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂) en un mélange (CO et H₂) appelé également le gaz de synthèse (réaction (1)) [11]. Cette réaction endothermique nécessite des températures élevées ($600\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$) pour atteindre des degrés de conversion acceptables. Par conséquent, l'utilisation d'un catalyseur permet d'améliorer la conversion en réduisant l'énergie d'activation requise pour l'adsorption, la décomposition et la dissociation des deux molécules (CH₄ et CO₂) tout en minimisant la température nécessaire [12].



Le gaz de synthèse obtenu, avec un rapport H₂/CO proche de 1, est très important d'un point de vue industriel. Il sera employé dans la synthèse de composés oxygénés et d'hydrocarbures liquides [13], [14]. Cependant, l'inconvénient majeur de ce processus est l'intervention de plusieurs réactions secondaires. Ces réactions sont :

La réaction inverse du gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift) :



La réaction de méthanation :



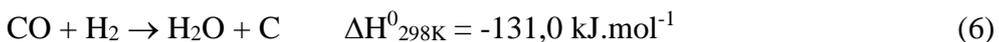
La décomposition du méthane :



La réaction du Boudouard



La réaction inverse de gazéification du carbone :



Les réactions (4), (5) et (6) conduisent à un dépôt de carbone sur le système catalytique, et par conséquent entraîne un blocage possible des sites actifs. Ce carbone agit alors comme poison de catalyseur et conduit à une désactivation de celui-ci [15] (voir section 2.5.).

2.3. Etude thermodynamique et l'effet des conditions opératoires sur la conversion des gaz

L'étude thermodynamique du RSM est essentielle pour déterminer les conditions convenables de température, pression et rapport des réactifs afin d'obtenir un rendement élevé en gaz de synthèse [16]. Les calculs thermodynamiques montrent que l'équation (1) est non spontanée (enthalpie libre $\Delta G > 0$ à pression atmosphérique). En d'autres termes, des hautes températures sont requises pour que cette réaction se réalise [17]. Cependant, à ces températures, d'autres réactions dites secondaires (réactions (2) \rightarrow (6)) peuvent se produire également. Cela affecte d'une façon significative la réaction principale de RSM [18]. Par ailleurs, l'occurrence de ces réactions ainsi que la réaction principale dépend de plusieurs facteurs autres que la température, comme la pression et le rapport CO_2/CH_4 . La figure 3 montre l'équilibre thermodynamique d'un mélange équimolaire de CH_4 et de CO_2 à pression atmosphérique.

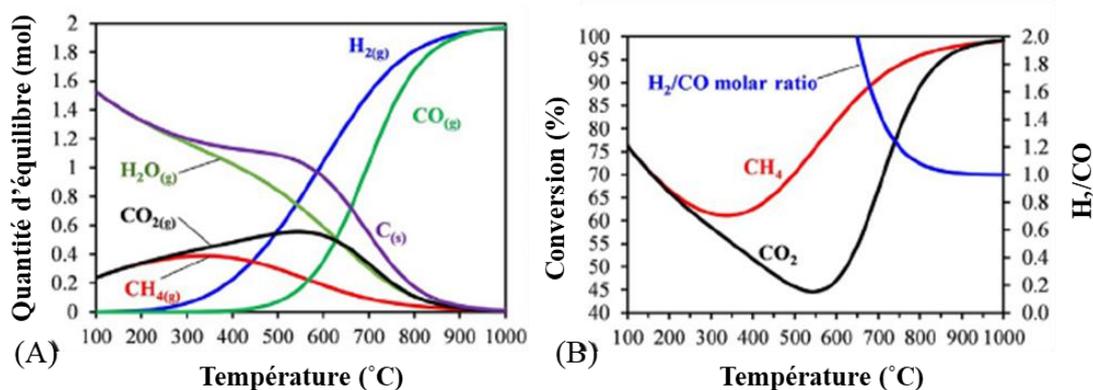


Figure 3: (A) Equilibre thermodynamique à pression atmosphérique d'un mélange équimolaire CH_4/CO_2 , (B) Degrés de conversion de CH_4 et de CO_2 et le rapport H_2/CO correspondants adapté de la référence [19].

La conversion du méthane augmente à partir de 350 °C et atteint un degré de conversion supérieure à 98% à 900 °C. Au-dessous de 600 °C, la vapeur d'eau et le carbone sont les produits majeurs. Au-delà de cette température, le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H_2) sont les principaux produits formés. L'étude thermodynamique montre que pour atteindre un degré de conversion de réactifs élevé et une sélectivité en produits intéressante, ce processus doit être effectué à une température égale ou supérieure à 850 °C. Le rapport CO_2/CH_4 a également une influence sur l'équilibre thermodynamique. L'étude a montré que l'augmentation de la quantité du CO_2 introduit entraîne l'augmentation de la conversion du méthane. De plus, le dépôt du carbone peut être limité au-dessous de 700 °C. Cependant, la grande quantité du CO_2 favorise la réaction (2) et par conséquent, il y aura une consommation d' H_2 et une augmentation dans la quantité du

CO et de H₂O [19]. Par ailleurs, l'effet de la pression élevée sur la thermodynamique du RSM a été étudié dans un travail menée par Chein et al.. Ils ont observé que la réaction principale est défavorisée et que la formation du carbone augmente à haute pression [20]. Afin d'accélérer la réaction (1) au profit des autres réactions et dans l'objectif de diminuer la température requise, l'application d'un catalyseur est nécessaire. Plusieurs types de catalyseurs ont été appliqués dans ce processus. Dans la section suivante, nous allons discuter la nature des catalyseurs utilisés ainsi que les éléments chimiques constituant ces matériaux.

2.4. Catalyseurs du reformage à sec du méthane

Dans la littérature, deux types de catalyseurs hétérogènes ont été utilisés dans le processus de reformage à sec du méthane. Les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés. Pour ces deux types, plusieurs éléments chimiques ont été étudiés et leurs performances ont été comparées. Le tableau 2 regroupe les différents catalyseurs rapportés dans la littérature depuis 2010. Le choix de ces références est basé sur la réalisation d'un test de stabilité utilisé dans l'étude afin de comparer les performances de différents matériaux. De plus, ces références mentionnent les performances des catalyseurs en termes de conversion du CH₄ et du CO₂ ainsi que le rapport H₂/CO.

Catalyseur	Conditions de test de stabilité	Performances catalytiques	Rapport H ₂ /CO	Réf.
Ni-MgO-Ce _{0,8} -Zr _{0,2} O	GHSV: 24 000 h ⁻¹ 800 °C, 40 h	% CH ₄ : 95% % CO ₂ : 95%	-	[21]
Ni-Cu-Mg-Al	24 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 700 °C, 80 h	% CH ₄ : 75% % CO ₂ : 75%	-	[22]
Ni-Mg-Al-La	60 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 700 °C, 14 h	% CH ₄ : 80% % CO ₂ : 80%	1,03	[23]
Ni-Mg-Al-Zr	20 000 h ⁻¹ 750 °C, 5 h	% CH ₄ : 85% % CO ₂ : 90%	0,93	[24]
Ni-Co-Mg-Al	800 °C, 20 h	% CH ₄ : 95% % CO ₂ : 93%	0,82	[25]
Ni-Co-Mg-Al	30 000 h ⁻¹ 750 °C, 12 h	% CH ₄ : 83% % CO ₂ : 88%	0,89	[26]
Ru/Co ₂ Mg ₄ Al ₂	700 °C, 24 h	% CH ₄ : 94% % CO ₂ : 93%	0,8	[27]
Co/Y ^a	24 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 850 °C, 10 h	% CH ₄ : 60% % CO ₂ : 75%	0,6	[28]

Ni/ZSM-5-ZrO ₂	24 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 850 °C, 10 h	% CH ₄ : 98% % CO ₂ : 98%	-	[29]
Ni/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	120 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 750 °C, 20 h	% CH ₄ : 54% % CO ₂ : 81%	0,85	[30]
Ni/La ₂ O ₃	60 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 700 °C, 50 h	% CH ₄ : 70% % CO ₂ : 75%	0,87	[31]
Ni/SBA-15	180 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 650 °C, 12 h	% CH ₄ : 68% % CO ₂ : 68%	-	[32]
Ni/SBA-15	22 500 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 700 °C, 100 h	% CH ₄ : 78% % CO ₂ : 87%	1,1	[33]
Ni/MCF ^b	36 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 650 °C, 4 h	% CH ₄ : 60% % CO ₂ : 70%	1	[34]
Ni-Co/MgO-ZrO ₂	125 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 750 °C, 40 h	% CH ₄ : 80% % CO ₂ : 84%	0,97	[35]
Ni-Co/Al ₂ O ₃ -MgO	24 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 850 °C, 20 h	% CH ₄ : 97% % CO ₂ : 98%	0,98	[36]
Ni-Co/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	24 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 850 °C, 24 h	% CH ₄ : 92% % CO ₂ : 95%	1	[37]
Ni-Co/Al ₂ O ₃ -MgO	800 °C, 8 h	% CH ₄ : 80% % CO ₂ : 87%	0,9	[38]
Ni-Co/halloysite nanotubes	15 000 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 850 °C, 10 h	% CH ₄ : 89% % CO ₂ : 91%	-	[39]
Ni-Co@ADM ^c	700 °C, 24 h	% CH ₄ : 70% % CO ₂ : 91%	0,93	[40]
Ni-Pt/Al ₂ O ₃	15 600 mL.h ⁻¹ .g ⁻¹ 650 °C, 5 h	% CH ₄ : 79% % CO ₂ : 73%	0,84	[11]
Ni-Ru/Ce-KIT-6	60 000 h ⁻¹ 800 °C, 5 h	% CH ₄ : 98% % CO ₂ : 95%	0,92	[12]
Ni-La/SiO ₂	800 °C, 10 h	% CH ₄ : 91% % CO ₂ : 93%	1,42	[41]
Ni-Ce-Ca/γ-Al ₂ O ₃	850 °C, 130 h	% CH ₄ : 94% % CO ₂ : 98%	0,99	[42]

^a : zéolithe Y

^b : mesocellular silica foam

^c : attapulgite-derived MFI zeolite

Tableau 2: Les performances de différents matériaux employés comme catalyseurs dans le processus de reformage à sec du méthane.

D'après le tableau 2, des catalyseurs massiques et supportés ont été utilisés pour la réaction de reformage à sec du méthane. D'une façon générale, les matériaux contenant un métal noble dans leur composition (Ru, Pt) ont une meilleure performance catalytique en termes de conversion du méthane et du dioxyde de carbone. L'atout de l'utilisation des métaux nobles réside dans leurs bonnes performances à des températures relativement basses (700-750 °C). De plus, ces métaux ont montré également une bonne stabilité dans le RSM due à leur résistance à la déposition du carbone [43]. Cependant, considérant leur coût élevé et leur faible quantité disponible, les recherches ont été orientées vers l'utilisation de catalyseurs à base des métaux de transition [44]. Le nickel (Ni) est le métal de transition le plus utilisé comme phase active dans les catalyseurs impliqués dans le processus de reformage à sec du méthane [45]. Les catalyseurs à base de Ni sont apparus comme des catalyseurs efficaces pour le RSM montrant de bonnes performances et un faible coût [46]–[48]. Cependant, ces catalyseurs se désactivent rapidement par phénomène de frittage et dépôt de carbone [16].

Les résultats rapportés dans le tableau 2 montrent que les catalyseurs à base de Ni (massiques ou supportés) ont des performances différentes où le degré de conversion du CH₄ varie entre 54 et 98% tandis que le degré de conversion du CO₂ varie entre 68 et 98%. Cette différence entre la conversion des deux réactifs indique l'intervention des réactions secondaires qui favorisent la conversion de l'un des réactifs au profit de l'autre. Cela est validé par le rapport H₂/CO qui est différent de 1. En regardant les chiffres de conversion et les conditions de test, nous remarquons que les meilleures performances des matériaux contenant du Ni sont obtenues à des températures élevées (800-850 °C). Cela est justifié par la nature endothermique de la réaction. Cependant, nous cherchons à améliorer les performances à des températures plus faibles allant de 650 à 750 °C. Plusieurs stratégies ont été employées afin d'améliorer l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de métaux de transition pour réduire la formation de carbone qui est l'une des causes principales entravant le développement de ces catalyseurs à l'échelle industrielle.

Dans ce contexte, les travaux de recherche ont été dirigés vers l'amélioration de l'activité et de la stabilité des catalyseurs à base de Ni par l'ajout d'un autre métal de transition à la composition (Co, Cu) ou/et l'addition d'un élément de terre rare (La, Ce). De plus, la modification de la nature du support classique (Al₂O₃, SiO₂) par l'ajout d'autres oxydes (La₂O₃, ZrO₂, MgO, CeO₂) ainsi que l'application de nouveaux matériaux comme support (KIT-6, halloysite nanotubes, ADM) semblent intéressants. Par ailleurs, d'après les données mentionnées dans le tableau 2 (de la deuxième à la sixième ligne), les oxydes mixtes issus de la calcination des composés à structure hydrocalcite ou hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont montré des performances comparables aux autres types de catalyseurs à températures plus faibles. Dans les paragraphes suivants, nous

abordons la structure et les applications des composés HDL choisis dans cette étude ainsi que les différentes stratégies d'amélioration des performances des catalyseurs après avoir mentionné les procédés de désactivation des catalyseurs appliqués au RSM.

2.5. Désactivation du catalyseur

En général, la durée de vie des catalyseurs est limitée. Ceci est dû à l'intervention de plusieurs procédés de désactivation. Ces mécanismes de désactivation sont divisés en plusieurs types, chimique (empoisonnement, formation de vapeur, réactions vapeur-solide et solide-solide), mécanique (encrassement, concassage) et thermique (frittage, dégradation thermique). Ces différents processus conduisent à une perte totale ou partielle de l'activité et de la sélectivité catalytique en fonction du temps [49]. Dans le processus de reformage à sec du méthane, la désactivation est due majoritairement à la déposition du carbone, au frittage, et à l'oxydation des particules métalliques actives [50].

2.5.1. Dépôt de carbone

Ce phénomène de désactivation consiste en un blocage physique des sites par le carbone. Le carbone provient des réactions (4), (5) et (6). Les deux premières réactions sont favorisées à faible température tandis que la troisième aura lieu aux hautes valeurs de températures requises afin d'atteindre des taux importants de conversion de réactifs [51]. Le carbone conduit à la désactivation du catalyseur selon trois mécanismes, (1) en encapsulant les espèces métalliques, ce qui les rend inactives, (2) en bloquant les sites actifs par la chimisorption d'une monocouche ou (3) par la physisorption de multicouches et en remplissant les pores du matériau par des filaments de carbone [52].

Plusieurs types de carbone ont été identifiés dans le processus de reformage à sec du méthane. Le carbone déposé est identifié sous plusieurs nominations comme C_α , C_β , C_γ , filamenteux, graphitique... [53]. En général, il n'y a pas une classification bien déterminée de ces types de carbone formés durant le reformage à sec. Par conséquent, une ou plusieurs nominations se réfèrent au même type de carbone. La forme et le taux du carbone dépendent fortement de la température. Le premier type C_α correspond au carbone provenant de la décomposition du CH_4 sur les sites actifs qui est un intermédiaire dans la formation du CO. Ce type n'a pas un effet néfaste sur les performances des catalyseurs. Cependant, l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de la quantité de carbone adsorbé et par conséquent, ces particules réagissent ensemble pour former un autre type de carbone : le carbone polymérique connu également sous le

nom du carbone amorphe, filamenteux ou C_β . La formation de ces filaments en grande quantité provenant de l'adsorption de CO et de la décomposition des hydrocarbures peut engendrer la destruction de la structure poreuse du matériau utilisé comme catalyseur [54]. Avec l'augmentation de la température, les particules de carbone et les filaments se transforment en une forme non réactive nommée C_γ ou carbone graphitique [55]. Ce dernier est le type le plus nuisible à l'activité d'un catalyseur dû à sa stabilité et au fait qu'il exige une température élevée pour son élimination dans le procédé de régénération du catalyseur [56].

2.5.2. Frittage

Le phénomène de frittage regroupe deux processus de désactivation causés par les hautes températures ($T > 500$ °C). Le premier est la perte de la surface accessible aux réactifs par la croissance cristalline des particules constituant la phase catalytique, tandis que le second réfère à la perte en surface spécifique engendrée par l'effondrement du support [49]. Cela entraîne une diminution de l'activité catalytique en raison de la réduction du nombre des sites actifs. En outre, les grandes particules métalliques résultantes favorisent la formation du carbone [57]. La formation de la vapeur d'eau issue de la réaction (2) favorise le frittage des espèces métalliques. Ce phénomène est un processus irréversible et par conséquent, il est plus facile de le prévenir que de l'éliminer [50]. Afin de diminuer le taux de frittage, il faut jouer sur les paramètres affectant la résistance des matériaux vis-à-vis du frittage comme la température, la nature des éléments constituant le catalyseur, l'interaction métal-support ainsi que la méthode de préparation [58].

2.5.3. Oxydation des particules métalliques actives

Dans le processus de reformage à sec du méthane, les espèces métalliques réduites constituent la phase active d'un catalyseur. Généralement, les métaux nobles ne sont pas oxydables à l'inverse des métaux de transition. L'atmosphère du processus joue un rôle important car la présence de quelques impuretés oxydantes peut causer l'oxydation des espèces actives et par conséquent, diminuer l'activité catalytique.

Afin d'éviter la désactivation du catalyseur par ces divers mécanismes, une étude sur les différents paramètres pouvant influencer la performance des catalyseurs est effectuée. Ces paramètres sont principalement :

- la basicité des matériaux joue un rôle important dans le RSM car la nature acide des molécules de CO₂ les entraîne vers la surface basique du catalyseur puis leur activation par dissociation [59] ;
- la dispersion des phases actives sur la surface entraîne l'augmentation de la proportion de la surface active accessible aux réactifs. Cela conduit à l'augmentation de l'activité catalytique. En plus, une bonne dispersion empêche le phénomène de frittage et améliore la résistance à la déposition du carbone [60], [61] ;
- les interactions dans les catalyseurs appliqués au RSM sont divisées en deux types. (1) l'interaction métal-support et (2) interaction métal-métal par un effet de synergie. Le premier connu encore sous le nom de SMSI « Strong Metal Support Interaction » entraîne une meilleure dispersion de la phase active et par conséquent, améliore la résistance au frittage. Cela permet de maintenir la taille des particules, ce qui est un facteur important pour la stabilité contre la formation du carbone. En outre, l'effet synergique entre les métaux améliore la dispersion et fournit des sites actifs supplémentaires [61] ;
- la capacité de stockage de l'oxygène est un facteur important dans le RSM parce que la présence de lacunes en oxygène sert de sites pour l'activation du CO₂ et la rupture de la liaison C-O, augmentant ensuite le nombre d'atomes d'oxygène à la surface. Cela favorise l'élimination du carbone en surface en l'oxydant en CO et par conséquent, améliore la résistance du catalyseur à la déposition du carbone [62] ;
- la stabilité thermique est l'un des facteurs les plus importants car l'activation des catalyseurs appliqués au RSM exige un traitement thermique [63] ;

Dans la suite, nous donnons un résumé sur les stratégies employées pour modifier les paramètres mis en jeu dans les procédés de désactivation ainsi que les propriétés physicochimiques de matériaux catalytiques.

3. Stratégies d'amélioration des performances des catalyseurs appliqués au reformage à sec du méthane

3.1. Catalyseurs bimétalliques

Depuis des années, les recherches ont montré l'efficacité des catalyseurs combinant deux métaux de transition dans le processus de reformage, surtout le nickel et le cobalt. Ceci est dû à la synergie entre le nickel possédant une grande activité et le cobalt caractérisé par sa forte résistance au dépôt de carbone [64], [65].

Estephane et al. ont préparé un catalyseur à base de Ni et de Co supportés sur zéolithe. Ils ont observé que la meilleure performance au niveau de l'activité et de la stabilité est obtenue pour le catalyseur bimétallique à base de Ni et de Co. De plus, une petite quantité de carbone a été détectée sur ce catalyseur après 12 heures indiquant une faible désactivation [66]. De même, Zhang et al. ont trouvé que le catalyseur bimétallique Ni-Co préparé par la méthode de co-précipitation se caractérise par une large surface spécifique ainsi que par des volumes de pores plus grands en comparaison avec d'autres combinaisons métalliques (Ni-Fe, Ni-Mn et Ni-Cu). Par conséquent, ce catalyseur présente l'activité la plus importante ainsi que la plus forte résistance au dépôt de carbone [18]. Fan et al. ont attribué la bonne performance des catalyseurs bimétalliques Ni-Co à la meilleure dispersion de la phase active et à l'augmentation du nombre des sites actifs présents sur la surface du catalyseur [35].

3.2. Modification des supports

Le support joue un rôle important sur l'activité catalytique des catalyseurs impliqués dans le RSM et de nombreux travaux sur l'amélioration des caractéristiques de ces supports sont en cours. Le support joue un rôle dans le processus de reformage par la diffusion à la surface et le processus de spillover de l'hydrogène et de l'oxygène de la phase active au support et vice-versa [67]. En plus, le support doit être caractérisé par une stabilité thermique élevée ainsi qu'une bonne résistance mécanique en raison de la température élevée nécessaire pour atteindre un degré de conversion élevé. Dans la littérature, plusieurs matériaux ont été employés comme supports. Les oxydes simples (Al_2O_3 , MgO) ont été premièrement envisagés puis des oxydes d'autres métaux comme TiO_2 et ZrO_2 ont montré des résultats prometteurs grâce à leur richesse en électrons ce qui améliore l'interaction métal-support [68], [69]. Comme mentionné ci-dessus, cette interaction entraîne la diminution du dépôt de carbone. Les oxydes des éléments de terre rare (La_2O_3 , CeO_2) sont utilisés à cause de leur capacité à libérer et à absorber l'oxygène [31]. Par la suite, plusieurs études ont montré les effets bénéfiques de modifier le support par l'ajout d'un autre oxyde métallique. Cet oxyde joue le rôle d'un promoteur dans le but de développer de supports plus stables [30]. Dans ce contexte, des essais ont été réalisés sur des supports formés de deux oxydes tel que $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, CaO-ZrO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\dots$ [15], [70]. Verykios a étudié le processus de reformage à sec du méthane en utilisant plusieurs supports ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO et La_2O_3). Le catalyseur à base de nickel supporté sur La_2O_3 a montré la meilleure stabilité. Il a attribué ce résultat au fait que les composés dus à la présence du lanthane réagissent avec le dioxyde de carbone tandis que le méthane se décompose sur les sites actifs du Ni [71]. L'oxyde de cérium a

montré des résultats prometteurs dans le processus de reformage à sec du méthane. Ceci est attribué à l'activation de CO_2 par les sites vacants d'oxygène formés en présence d'une atmosphère réductrice [72]. De même Monroy et al. ont modifié le support formé d'une seule phase MgO par l'ajout de ZrO_2 . Ils ont observé une réduction de la quantité de carbone formé. Ceci est dû à l'oxygène mobile provenant du l'oxyde de zirconium qui réagit avec le carbone présent sur la surface formant ensuite du monoxyde du carbone [73]. Sokolov et al. ont expliqué que l'amélioration de l'activité des catalyseurs à base de Ni est due au rôle introduit par l'ajout de La_2O_3 au ZrO_2 dans l'amélioration de l'interaction de la phase active avec le support ainsi que l'activation de CO_2 [70]. Au début des années 1990, l'émergence des matériaux mésoporeux a conduit les chercheurs à appliquer ces matériaux dans la catalyse hétérogène. Dans le reformage à sec du méthane, divers types de ces matériaux ont été appliqués comme le SBA-15, zéolithes (ZSM5, ADM) ... A titre d'exemple, l'encapsulation de Ni-Co dans une zéolithe MFI dérivé de l'attapulgite (ADM) a amélioré la résistance du catalyseur au frittage et à la déposition de carbone. Cela est attribué à la génération de sites supplémentaires d'adsorption et d'activation du CO_2 [40].

3.3. Ajout des promoteurs

Récemment, les chercheurs ont travaillé sur la modification de la formulation chimique des catalyseurs appliqués au processus de reformage à sec du méthane en ajoutant des promoteurs [74]. Les résultats rapportés montrent que l'ajout des promoteurs modifie les propriétés acido-basiques du catalyseur, améliore la dispersion de la phase active et l'interaction métal-support. En plus de ces effets, plusieurs métaux ont montré leur impact dans la réduction de l'accumulation du carbone comme le strontium (Sr), calcium (Ca), zirconium (Zr), zinc (Zn)... [42], [75]. En outre, l'ajout des éléments de la famille des lanthanides surtout le lanthane (La) et le cérium (Ce), ont montré des effets bénéfiques au niveau de la dispersion de la phase active et l'adsorption des molécules CO_2 [12], [76]. Les promoteurs sont ajoutés en petite quantité qui varie de 0,01 à 10% en pourcentage massique par rapport au système catalytique. Ce pourcentage est un facteur important à prendre en considération puisqu'à partir d'une certaine quantité, l'ajout de l'élément conduit à des effets inverses. Zhu et al. ont montré dans leur étude l'effet de plusieurs éléments (La, Mg, Co et Zn) sur les performances du Ni/ SiO_2 . L'ajout de lanthane a conduit à l'amélioration de la dispersion de NiO et l'interaction NiO- SiO_2 et par conséquent, le catalyseur Ni-La/ SiO_2 montre la meilleure activité et stabilité catalytique [41]. En général, l'ajout du lanthane améliore la stabilité des catalyseurs, puisqu'il contribue à l'amélioration de la dispersion des métaux et favorise l'adsorption des molécules CO_2 . De plus, l'oxyde de lanthane joue le rôle d'un réservoir d'oxygène

qui facilite l'élimination du carbone déposé [77], [78]. De même, plusieurs auteurs ont étudié l'effet d'ajout d'oxydes promoteurs sur la basicité, la dispersion de la phase active et sur l'interaction métal-support. A titre d'exemple, Alipour et al. ont étudié l'effet d'ajout de MgO, CaO et BaO sur l'activité et la stabilité catalytique de Ni/SiO₂ et Ni/Al₂O₃. Ils ont observé que l'ajout de MgO conduit à la meilleure activité. En outre, le MgO améliore la réductibilité du Ni, abaisse la température de réduction requise et réduit la formation du carbone [79].

3.4. Méthodes de synthèse

Les méthodes de préparation des catalyseurs ont également un effet sur l'activité et la stabilité catalytique. Plusieurs techniques de préparation des catalyseurs appliqués dans le reformage à sec du méthane ont été rapportées dans la littérature. Nous trouvons la méthode d'imprégnation, la méthode de co-précipitation, la méthode sol-gel, la méthode déposition-précipitation ainsi que d'autres méthodes utilisées rarement. Sharifi et al. ont étudié l'effet de la méthode de synthèse sur les propriétés physicochimiques et les performances de Ni/Al₂O₃-ZrO₂. Les résultats ont montré que le catalyseur préparé par la méthode sol-gel est plus performant que celui préparé par l'imprégnation. Ceci est dû à une distribution homogène de la taille des particules, ainsi qu'à l'augmentation de la surface spécifique [80]. De même, Goula et al. ont préparé le nickel supporté sur l'alumine par trois méthodes (imprégnation à sec, imprégnation humide, méthode de filtration par dépôt en équilibre). Les résultats montrent que la méthode de synthèse affecte fortement la réductibilité du catalyseur ainsi que la distribution de la taille des particules de Ni [81]. Cependant, chaque méthode présente des limites. Il est donc nécessaire de modifier ces méthodes classiques en développant de nouvelles techniques de préparation. Parmi les stratégies employées, l'application des ultrasons durant une ou plusieurs étapes de préparation a montré des effets bénéfiques sur les propriétés et les performances de ces matériaux [82]–[84].

Ainsi, dans ce travail, nous avons combiné trois de ces stratégies. Premièrement, nous avons modifié la méthode classique de co-précipitation par l'application des irradiations ultrasoniques pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Ces composés HDL ont été choisis en raison de leurs bonnes performances comme précurseurs de matériaux catalytiques appliqués dans le RSM (Tableau 2, lignes (2) → (6)). De plus, les oxydes mixtes obtenus par le traitement thermique des matériaux HDL ont montré des performances remarquables dans d'autres processus (oxydation totale des composés organiques volatiles, vaporeformage, ...) au sein du laboratoire UCEIV [85]–[87]. Deuxièmement, l'effet de l'ajout du cobalt sur l'activité et la stabilité des

catalyseurs à base de nickel est étudié. Finalement, la modification de la composition de HDL par un élément de terre rare (La) est rapportée. Dans ce qui suit, nous allons donner une petite description de la structure de composés HDL ainsi que leurs applications dans la catalyse hétérogène. Par ailleurs, les limites des méthodes classiques de synthèse seront rapportées ainsi que l'apport des ultrasons sur les propriétés et les performances de ces matériaux.

4. Hydroxydes doubles lamellaires

4.1. Définition et description structurale

Parmi les solides lamellaires, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), connus également sous le nom d'hydrotalcite ou d'argile anionique, ont attiré l'attention ces dernières années en raison de leur polyvalence, de leur facilité de synthèse, et de leur bonne stabilité chimique et thermique [88]. La figure 4 montre la structure lamellaire de HDL caractérisée par un empilement de feuillets de type brucite chargés positivement et séparés par un espace inter-lamellaire. Chaque couche brucite est formée de plusieurs unités octaédriques où les cations sont situés au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les anions hydroxyles. Ces octaèdres partagent leurs arêtes pour former une chaîne infinie de feuillets, qui sont liés ensemble par des liaisons d'hydrogène. L'espace inter-lamellaire est une couche désordonnée d'anions de compensation et de molécules d'eau.

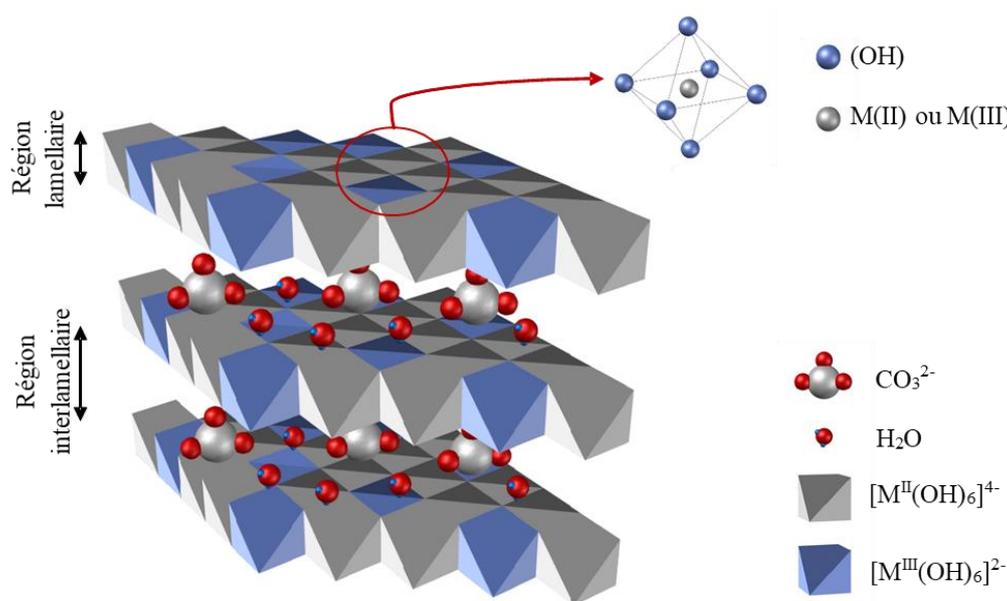


Figure 4: Représentation schématique de la structure d'un HDL.

La formule générale d'un HDL est la suivante : $[M(II)_{(1-x)}M(III)_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$. M(II)/M(III) représentent les ions métalliques divalents et trivalents et A^{n-} l'anion hydraté. En outre, x représente la charge positive totale, n la charge négative de l'anion et y le degré d'hydratation. M^{II+} peut être Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , M^{III+} peut être Al^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} et A^{n-} peut être CO_3^{2-} ou NO_3^- [89].

4.2. Caractéristiques et applications des HDL

Ces matériaux se caractérisent par leur souplesse de composition, leur stabilité thermique élevée, leurs caractéristiques d'oxydoréduction et leur biocompatibilité [88]. Les HDL ont de nombreuses applications dans différents domaines, notamment l'adsorption [90], la capture du CO_2 [91], la catalyse hétérogène [92], le retardement de flammes [93] et le traitement des eaux usées [94]. Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à l'application de ces composés comme précurseurs de matériaux catalytiques appliqués au processus de reformage à sec du méthane.

Les HDL sont utilisés comme catalyseurs dans plusieurs réactions organiques appliquées à la conversion des molécules dérivées de la biomasse (oxydation, condensation aldolique, dépolymérisation de la lignine, hydrogénation, isomérisation, ...) [95], [96], et également dans le domaine de la photocatalyse [97]. En outre, les précurseurs HDL ont montré de bonnes performances dans plusieurs réactions présentant un intérêt environnemental et énergétique comme la méthanation [98], l'oxydation totale des composés organiques volatiles (COVs) [99], la réduction des NO_x [100] et le reformage à sec [25]. Dans ces applications, les HDL peuvent être utilisés comme support ou comme précurseur de la phase active dans le processus [101].

La décomposition thermique des HDL se déroule en plusieurs étapes pour former un mélange d'oxydes simples, d'oxydes mixtes et de spinelles. Ces différentes étapes consistent en la déshydratation, puis la déshydroxylation des hydroxydes et enfin la décomposition des anions inter-lamellaires [92]. Cet enchaînement entraîne l'effondrement de la structure lamellaire. Ces oxydes se caractérisent par des propriétés intéressantes comme une large surface spécifique, bonne stabilité thermique ainsi qu'une dispersion uniforme de métaux [102].

4.3. Les hydroxydes doubles lamellaires pour le reformage à sec du méthane

Les matériaux à base de métaux de transition issus de la calcination des composés à structure hydrocalcite sont appliqués au processus de reformage à sec du méthane. Depuis 2011, des travaux

au sein de l'Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV) ont été publiés sur l'application de catalyseurs dérivés de précurseurs hydrotalcites au RSM. Gennequin et al. ont étudié les catalyseurs à base de cobalt (Co-Mg-Al) qui ont montré une bonne performance catalytique vis-à-vis du RSM où le $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ a montré une performance stable durant 24 heures [103]. De même, Gennequin et al. ont réalisé une étude sur la dispersion d'un métal noble (Ru) sur ces matériaux. Les résultats montrent une bonne performance avec l'ajout de ruthénium et le mélange d'oxydes employé comme support [27]. Dans la même perspective, Tanios et al. ont étudié l'activité des oxydes mixtes issus de la décomposition thermique de $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mg}_z\text{Al}_2$ (x et $y = 0; 1; 2; 3; 4$, $z = 2; 4$, et $x + y + z = 6$) dans le RSM. L'objectif est d'étudier l'impact de la composition ainsi que la combinaison Ni-Co sur les performances des matériaux. La meilleure activité a été obtenue pour $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ grâce à l'interaction Ni-Co qui est optimale pour une certaine stœchiométrie de Ni et de Co dans le mélange d'oxydes [48]. Ce travail a montré l'effet bénéfique de la combinaison Ni-Co au sein du précurseur hydrotalcite dans le concept de développement de catalyseurs actifs et stables. Les mêmes auteurs ont comparé la performance de l'oxyde mixte le plus actif dans leur cas, $\text{Co}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2$ à un catalyseur largement employé dans l'industrie ($\text{Ni}(50\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$). Les résultats montrent que le catalyseur préparé dans notre laboratoire est plus actif que le catalyseur industriel malgré la plus faible teneur en Ni [25]. Dahdah et al. ont étudié l'effet d'incorporation du lanthane dans les précurseurs HDL ($\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$, $x = 2; 4; 6$) sur leurs performances en RSM. Les résultats montrent que l'ajout de lanthane favorise la réaction principale par rapport aux réactions secondaires. De plus, la présence de lanthane contribue à la création de sites basiques, ce qui améliore l'adsorption de CO_2 et entraîne l'élimination du carbone déposé [23]. Récemment, Chaghouri et al. ont étudié la réaction de reformage de biogaz contenant des impuretés (toluène, eau) par les oxydes mixtes à base de CoNiMgAl . Les résultats obtenus montrent une bonne activité de ces matériaux en présence de ces deux impuretés. Ce travail est une étape très importante dans la stratégie de la valorisation du biogaz de décharge [26]. Par ailleurs, d'autres travaux de recherche montrent l'efficacité des matériaux HDL dans le processus RSM. A titre d'exemple, Zhang et al. ont préparé des HDL mono et bimétalliques à base de Ni-Co déposés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et comparé l'activité dans le RSM. Les catalyseurs ($\text{Ni}(15\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}(10\%)\text{-Co}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) conduisent à des degrés de conversion de méthane 94,8% et 96,6% intéressants. De même, ces matériaux donnent respectivement des taux de conversion de CO_2 de 76,1% et de 76,6% [65]. Afin d'améliorer les performances des oxydes mixtes issus de la calcination des précurseurs HDL à base de Ni et de Co, de petites quantités d'éléments jouant le rôle d'un promoteur ont été ajoutées. Dans cette perspective, plusieurs auteurs ont montré les effets bénéfiques de la substitution partielle de l'élément

aluminium par une faible quantité d'un métal de terre rare comme le cérium, le lanthane... L'ajout de cérium crée des sites basiques à force intermédiaire et à grande force favorisant l'adsorption de CO₂ et l'élimination du carbone [104]. De même, quelques études ont montré l'effet de l'ajout du lanthane sur l'activité et la stabilité de ces matériaux dans le RSM. Les résultats ont montré que l'incorporation du lanthane augmente la basicité faible et moyenne, améliore la réductibilité des espèces actives et contribue à la gazéification du carbone déposé [76], [105]. Cependant, le problème rencontré dans les travaux envisageant l'incorporation du lanthane et d'autres cations de ce type est la difficulté d'insérer la quantité totale de l'élément promoteur dans la structure HDL. Cela est due à la différence de rayons entre ces cations et les autres éléments constituant le matériau HDL [106]. Par conséquent, l'effet de l'ajout de l'élément promoteur est limité par le pourcentage inséré dans la structure lamellaire. De plus, la présence d'une certaine quantité de cet élément hors des couches brucites ou dans les oxydes mixtes sous forme de plusieurs composés conduit à des effets inverses sur les performances du matériau [101]. D'où dans ce travail de thèse, nous allons appliquer la technologie ultrasonique afin d'améliorer le taux d'incorporation du lanthane dans la structure lamellaire des composés HDL.

4.4. Méthodes de synthèse

Différentes méthodes de synthèse des matériaux à structure HDL ont été rapportées dans la littérature. Ci-dessous, une brève description de chaque méthode ainsi que ses limites sont mentionnées.

4.4.1. La méthode de co-précipitation

Il s'agit de la technique la plus utilisée pour la production des HDL. Cette méthode simple est divisée en trois étapes principales : (1) sursaturation, (2) nucléation et (3) croissance. La sursaturation est obtenue par l'ajout d'une solution acide ou basique pour contrôler le pH. Ce paramètre joue un rôle important car la formation du précipité désiré dépend fortement de la valeur du pH. La nucléation consiste en la formation de noyaux, suivie de la formation de petites nanoparticules. L'étape finale représente la maturation ou le vieillissement des particules produites [107]. Au cours de ce processus, de nombreux paramètres tels que le pH, la température et la durée peuvent être modifiés. Par exemple, la synthèse peut être réalisée en faible sursaturation (précipitation lente) ou en forte sursaturation (précipitation rapide). Par conséquent, ce facteur affecte la cristallinité du précipité en l'augmentant dans le cas d'une sursaturation lente [108]. Cette méthode est largement utilisée car elle est simple et rentable [109]. Cependant, le développement

d'une croissance non homogène, ou la précipitation de différentes phases en raison de fluctuations locales telles que des gradients de température ou un mélange insuffisant représentent un problème de répétabilité avec cette approche [110].

4.4.2. La méthode sol-gel

Dans ce processus, de l'eau à température ambiante ou des solvants organiques sont utilisés pour hydrolyser les sels précurseurs des métaux ou leurs composés organiques pour former un sol polymérique ou particulaire. Dans le cas des sels insolubles, l'utilisation d'un solvant approprié ou l'application d'un chauffage supplémentaire sont requises. Il est nécessaire d'ajouter un acide ou une base à la solution d'hydrolyse pour accélérer le processus de précipitation et produire des métaux hautement distribués dans la solution. La composition des précurseurs, la température et le temps de maturation ont des effets directs sur les propriétés structurales des HDL [111]. Cette technique permet de contrôler la stœchiométrie, obtenir une excellente homogénéité d'oxydes mixtes ainsi que de grandes surfaces spécifiques [112], [113]. Cependant, cette méthode exige une longue durée de préparation et l'utilisation des solutions organiques souvent toxiques [114].

4.4.3. La méthode urée

Cette méthode consiste à utiliser l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ comme agent de précipitation. C'est un produit basique qui se caractérise par une solubilité élevée dans l'eau. La solution homogène contenant l'urée et les sels précurseurs de métaux dans des conditions hydrothermales permet d'obtenir une structure hydrotalcite. L'avantage de cette méthode est le lavage facile du précipité. Cependant, cette méthode nécessite une longue durée de manipulation ainsi que la difficulté de préparer plusieurs compositions [115], [116].

4.4.4. La méthode hydrothermale

Cette synthèse se réalise dans des autoclaves en partant d'une solution basique contenant les métaux qui constitueront le HDL et en utilisant la pression autogène produite par le chauffage à des températures comprises entre 60 et 200 °C. La maturation se fait également dans l'autoclave mais à une température inférieure à 60 °C. La technique hydrothermale permet de créer des particules plus grosses et plus cristallines. La limite de cette méthode est la durée totale qui varie de quelques heures à plusieurs jours [117].

Chacune de ces méthodes de préparation a ses avantages et ses limites. Les travaux de recherche ont montré que la méthode de synthèse a une influence sur les propriétés texturales, structurales et morphologiques des composés HDL et des oxydes issus. Dans l'objectif d'élargir la gamme d'application de ces matériaux, ainsi que d'améliorer leurs performances dans les applications déjà existantes, les chercheurs travaillent à développer de nouvelles méthodes de synthèse conduisant à améliorer les propriétés physicochimiques et d'insérer d'autres cations et anions dans la structure lamellaire. Dans ce contexte, l'assistance d'ultrasons semble être une alternative aux méthodes conventionnelles citées ci-dessus.

5. L'application des ultrasons dans la synthèse de composés HDL

L'application des ultrasons pour la synthèse des matériaux a commencé dans les années 1980 [118] dans la synthèse d'alliages, des oxydes, des carbures, des sulfures ainsi que de biomatériaux plus précisément les microsphères de protéines [119]–[121]. Les ultrasons ont également montré leur efficacité dans l'intercalation des amines et de composés organométalliques dans des solides organiques lamellaires comme ZrS_2 , V_2O_5 , TaS_2 ... [122], [123]. Les apports de l'application de la cavitation acoustique varient en fonction de la nature du produit envisagé. En général, l'application des ondes ultrasonores entraîne une réduction significative de la durée de préparation et de meilleures propriétés texturales, structurales et magnétiques [118]. Ceci est dû aux effets chimiques et physiques entraînés par le phénomène de cavitation acoustique. Dès le début de ce siècle, des essais ont été réalisés sur la synthèse par l'assistance d'ultrasons des composés HDL [124]. Les résultats montrent que l'application des ultrasons améliore les propriétés physicochimiques de ces matériaux et par conséquent leurs performances dans plusieurs domaines (catalyse hétérogène, nanocomposites, traitement des eaux usées, retardateurs de flamme) [125]. En général, dans la synthèse de ces composés, la cavitation acoustique est appliquée à la méthode de co-précipitation, soit dans la phase de maturation ou dès le début de la précipitation [126], [127]. Dans ce qui suit, nous présentons une petite étude sur l'impact des ultrasons sur la synthèse de matériaux HDL employés comme catalyseurs dans diverses applications.

Oxydation catalytique de COVs

L'oxydation catalytique a montré son efficacité dans l'élimination des composés organiques volatils (COVs) classés comme dangereux pour la santé humaine et l'environnement [128]. Plusieurs études ont montré l'efficacité des oxydes mixtes issues des HDL comme catalyseurs dans cette application [129], [130]. Pérez et al. ont préparé des HDL Co-Mg-Al par co-précipitation conventionnelle et sous ultrasons. L'utilisation d'ultrasons a entraîné une augmentation de 22,5% de la surface spécifique ainsi qu'une plus grande réductibilité du catalyseur (augmentation de 36,6% de la consommation de H₂). En outre, le volume des pores est passé de 0,2209 cm³.g⁻¹ à 0,4552 cm³.g⁻¹ après irradiation par ultrasons. Par ailleurs, les échantillons préparés par cavitation acoustique présentent des distributions de taille de pores plus étroites par rapport à ceux synthétisés de manière conventionnelle. Ces caractéristiques conduisent à une meilleure activité catalytique en termes de conversion du butanol ainsi qu'à une plus grande sélectivité vis-à-vis des produits souhaités, le CO₂ et l'H₂O [131]. En outre, Genty et al. ont préparé le catalyseur Co-Al appliqué à l'oxydation du toluène en utilisant la méthode de co-précipitation classique et par l'assistance d'ultrasons. Les résultats montrent une augmentation de la surface spécifique de 26,75% pour les échantillons préparés par ultrasons. L'analyse de la microscopie électronique à transmission (MET) indique une taille plus grande et moins régulière des particules d'oxydes pour le solide résultant de la synthèse classique. D'après les diffractogrammes obtenus par DRX, la taille des cristallites des oxydes a été réduite entre 25,53 et 61,21% sous ultrasons en fonction de la composition du matériau. Enfin, le test catalytique de l'échantillon préparé par US montre une conversion de 50% du toluène à une température inférieure à celle de l'échantillon préparé par voie conventionnelle [126]. Les mêmes auteurs ont travaillé sur la synthèse d'une autre composition de HDL (Mg-Al) par ultrasons appliqués à l'oxydation totale du toluène et du CO. Une augmentation de 51% de la surface spécifique des précurseurs d'hydrotalcite a été observée. Les activités des échantillons calcinés ont été comparées par le T₅₀ (température à laquelle 50% du réactif initial est oxydé) du CO et du toluène. Le T₅₀ a diminué de 479 à 423 °C en utilisant le catalyseur préparé par ultrasons. De même, le T₅₀ de l'oxydation du CO a diminué de 285 à 273 °C [132].

Condensations Knoevenagel et d'aldol

Climent et al. ont préparé des HDL composés de Mg-Al par trois méthodes différentes pour les utiliser comme précurseurs de catalyseurs pour les condensations Knoevenagel et d'aldol où l'utilisation des irradiations ultrasoniques a été effectuée pendant l'étape de précipitation et non celle de maturation. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) ont

montré que les échantillons préparés sous ultrasons présentent une morphologie homogène avec des particules très dispersées caractérisées par une taille moyenne de 80 nm, alors que les échantillons préparés par les deux autres méthodes (co-précipitation classique et méthode assistée par micro-ondes), où des tailles moyennes de particules variant entre 100 et 540 nm. L'adsorption de N₂ à 77 K montre que l'échantillon obtenu par calcination préparés sous ultrasons possède la plus grande surface spécifique (20% d'augmentation par rapport aux deux autres méthodes) et que les oxydes mixtes obtenus après calcination présentent une meilleure activité catalytique. Dans la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le malononitrile, le rendement passe de 23 à 50% en 15 min pour le matériel préparé par ultrasons. En outre, dans la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le cyanoacétate d'éthyle, une augmentation de 31 à 60% a été détectée en 5 min. De même, lors de la condensation aldolique du citral avec l'acétone, le rendement est passé de 68 à 93% et la sélectivité en pseudo-ionones a augmenté de 82 à 95% [133].

Vaporeformage oxydatif d'éthanol

Le vaporeformage oxydatif de l'éthanol (en anglais oxidative steam reforming of ethanol (OSRE)) est une autre application des catalyseurs préparés à l'aide de HDL comme précurseurs. Ce processus permet de produire de l'hydrogène. Espitia-Sibaja et al. ont préparé des HDL Co-Mg-Al par une méthode de co-précipitation assistée par ultrasons avec différents pourcentages de cobalt et ont testé les matériaux dans l'OSRE. Les résultats montrent que la taille moyenne des agrégats, déterminée par l'équation de Scherrer à partir des diffractogrammes DRX des oxydes mixtes, était de 4 nm. L'irradiation ultrasonique facilite la diffusion des particules de Co dans le réseau de la brucite. Cette diffusion maintient la taille des cristallites après le processus de calcination [134]. De même, Muñoz et al. ont préparé des HDL Ni-Co-Mg-Al par co-précipitation et co-précipitation assistée par ultrasons. Les solides synthétisés par voie sonochimique ont une basicité plus élevée (CO₂ adsorbé = 268 μmol.g⁻¹) que le catalyseur conventionnel (CO₂ adsorbé = 199 μmol.g⁻¹). Ce fait peut être lié au développement de défauts de surface, tels que l'exfoliation ou l'érosion des couches externes du matériau, la désintégration des agglomérats en particules plus petites, ou la formation de joints de grains où les atomes d'oxygène des liaisons métal-oxygène ne sont pas parfaitement coordonnés [127].

Elimination du sulfure de carbonyle

Une autre application catalytique dans laquelle les oxydes dérivés de HDL ont été utilisés est l'élimination du sulfure de carbonyle (COS) par désulfuration. La présence de ces composés dans

le gaz de pétrole et le gaz naturel entraîne la désactivation des catalyseurs ainsi que la corrosion des équipements utilisés dans les différents traitements des fractions pétrolières. En outre, les émissions de composés sulfurés dans l'atmosphère produisent des pluies acides [135]. Zhao et al. ont préparé des HDL Ni-Al en utilisant l'irradiation ultrasonique pendant l'étape de maturation. Les images MEB montrent que le matériau préparé par ultrasons est caractérisé par une morphologie homogène et des particules très dispersées alors que l'échantillon préparé sans ultrasons présente un aspect dense. Ceci est dû à l'érosion des particules causée par l'effondrement des bulles provenant du phénomène de cavitation acoustique. La désorption programmée en température (DTP) du CO₂ montre que l'application des ultrasons conduit à un plus grand nombre de sites basiques faibles et modérés que le catalyseur préparé par la méthode conventionnelle. Les oxydes mixtes Ni-Al préparés par ultrasons conduisent à une meilleure activité catalytique (100% d'élimination du COS pendant 90 min) par rapport à celle obtenue par la méthode conventionnelle (100% d'élimination du COS pendant seulement 30 min). Cette différence est due à la meilleure dispersion des particules et à la formation de structures poreuses bien développées [136].

Réaction d'évolution de l'oxygène

Munonde et Zheng ont préparé des HDL Ni-Fe pour la réaction d'évolution de l'oxygène (OER) qui est appliquée à la séparation électrochimique de l'eau. L'objectif de cette approche est la production d'énergie propre sous forme de carburants à base d'oxygène et d'hydrogène. Les performances électrochimiques des HDL ont été améliorées par l'exfoliation en nanofeuillets simples ou plus fins. Ce processus augmente le transfert de masse, exposant davantage de sites actifs et accélérant le transfert d'électrons [137]. L'application d'ultrasons a réduit la taille des nanofeuillets empilés de 70-800 à 30-300 nm et l'épaisseur de 25-40 nm à 12-20 nm dans une durée de sonication optimale de 15 min. En outre, les diffractogrammes de rayons X montrent qu'après l'exfoliation ultrasonique, les raies de diffraction sont devenues plus nettes avec des intensités accrues. Cela indique l'augmentation de la périodicité dans les directions cristallographiques. Le catalyseur Ni-Fe exfolié par ultrasons présente des performances avancées avec un surpotentiel de 250 mV à une densité de courant de 10 mA.cm⁻¹, soit 100 mV de moins que le catalyseur Ni-Fe initial [138].

Carbonylation du glycérol

Les HDL peuvent également être utilisés comme catalyseurs en utilisant "l'effet mémoire". Cet effet est défini comme la reconstruction de l'oxyde mixte obtenu par la décomposition thermique de la HDL par immersion dans une solution aqueuse [139]. Álvarez et al. ont étudié la reconstruction des HDL Zn-Al et Zn-Al-Mg par agitation mécanique et sous ultrasons pendant la réhydratation. Ces matériaux ont été utilisés pour la carbonylation du glycérol avec l'urée. Tout d'abord, la structure de la HDL n'est pas complètement reconstruite car du ZnO est détecté dans les échantillons traités par les deux méthodes. La basicité totale la plus élevée a été obtenue dans le matériau reconstruit préparé par l'assistance d'ultrasons pendant 10 h. De même, après l'ajout de magnésium, le nombre de sites basiques a atteint un maximum dans les échantillons traités par ultrasons pendant 2 h. Dans cette étude, les fréquences de renouvellement (TOF) ont été utilisées pour comparer l'activité de la HDL reconstruite dans la carbonylation du glycérol avec l'urée. Les résultats montrent que l'application d'ultrasons augmente les valeurs de TOF [140].

En conclusion, l'amélioration des performances catalytiques des hydrotalcites ou les oxydes dérivés est due au phénomène de la cavitation asymétrique. Dans le cas de synthèse de matériaux tels que les hydroxydes doubles lamellaires, le milieu est hétérogène et constitué d'une phase liquide-solide ce qui provoque l'émergence d'un jet violent de liquide vers la surface, d'où le nom de cavitation asymétrique dont les effets provoquent le nettoyage de la surface, la destruction des couches limites et l'amélioration du transfert de masse et de chaleur. Ce dernier effet est dû au mélange turbulent et au streaming acoustique. La collision des microjets sur la surface crée une érosion et des sites défectueux et conduit par conséquent à la fragmentation des particules. En outre, les ultrasons provoquent la dispersion de petits groupes de couches de HDL et réduisent l'agglomération pendant l'étape de croissance des cristaux, ce qui donne lieu à des cristaux de petite taille. Par conséquent, l'augmentation des réactions chimiques dans un système liquide-solide est due à la génération de collisions inter-particulaires et à l'augmentation de la surface spécifique par la fragmentation des solides friables.

Le tableau 3 regroupe les conditions appliquées ainsi que le dispositif ultrasonique utilisé dans la synthèse des composés HDL détaillés ci-dessous.

Composition	Dispositif	Fréquence (kHz)	Puissance (W)	Durée (min)	Température (°C)	Application catalytique	Réf.
Co-Mg-Al	Bain	50	-	10	TA*	Oxydation du butanol	[131]
Co-Al	Sonde	20	-	-	TA	Oxydation du toluène	[126]
Mg-Al	Sonde	20	-	-	TA	Oxydation du toluène et du CO	[132]
Mg-Al	Sonde	-	-	-	0, 10, 25, 50	Condensations aldol et Knoevenagel	[133]
Co-Mg-Al	Bain	42	-	90	65	Vaporeformage oxydatif de l'éthanol	[134]
Ni-Co-Mg-Al	Bain	50	-	60	-	Vaporeformage oxydatif de l'éthanol	[127]
Ni-Al	Bain	40	200	-	50	Elimination du sulfure de carbone (COS)	[136]
Ni-Fe	Sonde	-	-	15	-	Réaction d'évolution de l'oxygène	[138]
Zn-Al Zn-Al-Mg	Bain	50	-	30, 120, 600	TA	Carbonylation du glycérol	[140]

*TA : Température ambiante

Tableau 3: Composition d'HDL préparés par les ultrasons, conditions opératoires et applications.

Dans la plupart de ces travaux, la technologie utilisée est un bain ultrasonique, qui est principalement employé pour le nettoyage des instruments de laboratoire et le dégazage des solvants de qualité analytique. Les transducteurs sont situés au fond de la cuve, ce qui limite l'activité de cavitation. Par conséquent, dans ce type de dispositif, le champ acoustique généré n'est pas réparti de manière homogène dans le volume total [141], [142]. Par rapport à d'autres dispositifs à ultrasons, la densité de puissance générée par un bain est très faible [143]. L'utilisation de sondes, méthode d'irradiation directe car une partie de la sonde est immergée dans le milieu réactionnel, peut produire une grande quantité de puissance dans un petit volume. Cependant, la

sonde présente l'inconvénient de la nécessité de changer régulièrement la partie émettrice, d'où la nécessité d'utiliser d'autres dispositifs ultrasoniques. En ce qui concerne les paramètres opérationnels, il est intéressant de noter que les auteurs des différents articles les décrivent de manière incomplète, ce qui laisse penser qu'ils ont peu de connaissances sur la technologie des ultrasons. Les fréquences ultrasonores utilisées sont comprises entre 20 et 80 kHz, ce qui signifie que les effets mécaniques sont préférentiellement recherchés pour la synthèse des matériaux HDL. Ainsi, il apparaît judicieux de réaliser une étude sur la synthèse des matériaux HDL à fréquence plus élevée (>100 kHz) afin d'analyser l'impact des effets des ultrasons sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Ce paramètre peut jouer un rôle important dans la synthèse des HDL, car d'après le tableau 3, il n'existe pas d'études sur l'effet de ce facteur sur les caractéristiques du matériau obtenu. Nous notons que le temps d'irradiation varie de 10 à 600 min mais les puissances délivrées sont souvent omises ou décrites sans indication de volume ce qui ne permet pas d'accéder à la densité de puissance. Un autre facteur important mentionné dans la plupart des articles est la température à laquelle la synthèse a lieu. Nous observons que la température varie entre la température ambiante et 65 °C. Cette plage de température est considérée comme basse par rapport aux températures utilisées dans plusieurs méthodes conventionnelles. Ce facteur est l'un des avantages de l'utilisation des ultrasons dans la synthèse des matériaux inorganiques.

Dans l'objectif d'étudier l'effet de chaque paramètre lié à la méthode de synthèse et aux ultrasons sur les propriétés physicochimiques des matériaux HDL, un plan d'expériences a été mis en place afin d'optimiser le protocole de la méthode de co-précipitation modifiée par les ultrasons. Au regard des éléments cités précédemment, nous avons choisi d'utiliser une canalisation ultrasonique pour la première fois dans l'objectif de dépasser les limites des appareils rapportés dans la littérature. Le protocole a été optimisé en préparant sous différentes conditions un composé à structure HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$). Ce matériau a été choisi comme référence car il est déjà préparé dans la littérature et utilisé comme précurseur de catalyseur dans plusieurs applications telles que le reformage à sec du méthane, le vaporeformage du glycérol ou de l'éthanol, et l'oxydation partielle du méthane. Après l'optimisation de la méthode de synthèse impliquant les irradiations ultrasoniques, deux autres compositions sont préparées en ajoutant du cobalt à la formulation du matériau en raison des effets bénéfiques de l'ajout du Co ($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$). Ces trois matériaux ont été étudiés comme précurseurs de catalyseurs pour le RSM, dans l'objectif d'étudier l'effet de la méthode de synthèse ainsi que de la composition sur leurs performances.

6. Références bibliographiques

- [1] S. C. Bhatia, “Biogas,” in *Advanced Renewable Energy Systems*, Elsevier, 2014, pp. 426–472. doi: 10.1016/B978-1-78242-269-3.50017-6.
- [2] L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, and Y. Li, “Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 40, pp. 1133–1152, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.08.008.
- [3] T. Al Seadi, D. Rutz, H. Prassl, M. Köttner, t. Finsterwalder, S. Volk, and R. Janssen, “*biogas handbook*,” Oct. 2008, <http://lemvigbiogas.com/>.
- [4] S. Aouad, M. Labaki, S. Ojala, P. Seelam, E. Turpeinen, C. gennequin, J. Estephane, and E. Abi Aad, “A Review on the Dry Reforming Processes for Hydrogen Production: Catalytic Materials and Technologies,” in *Frontiers in Ceramic Science*, vol. 2, Eds., BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2018, pp. 60–128. doi: 10.2174/9781681087580118020007.
- [5] Y. Yang, L. Tong, S. Yin, Y. Liu, L. Wang, Y. Qiu, and Y. Ding, “Status and challenges of applications and industry chain technologies of hydrogen in the context of carbon neutrality,” *J. Clean. Prod.*, vol. 376, p. 134347, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134347.
- [6] M. Abdul Mujeebu, “Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review,” *Appl. Energy*, vol. 173, pp. 210–224, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.04.018.
- [7] M. G. Rasul, M. A. Hazrat, M. A. Sattar, M. I. Jahirul, and M. J. Shearer, “The future of hydrogen: Challenges on production, storage and applications,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 272, p. 116326, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.enconman.2022.116326.
- [8] H. Pedersenmjaanes, L. Chan, and E. Mastorakos, “Hydrogen production from rich combustion in porous media,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, no. 6, pp. 579–592, May 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.05.006.
- [9] A. I. Osman, N. Mehta, A. M. Elgarahy, M. hefny, A. Al-Hinai, A. H. Al-Muhtaseb, and D. W. Rooney, “Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 20, no. 1, pp. 153–188, Feb. 2022, doi: 10.1007/s10311-021-01322-8.
- [10] Z. Alipour, V. Babu Borugadda, H. Wang, and A. K. Dalai, “Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type,” *Chem. Eng. J.*, vol. 452, p. 139416, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139416.
- [11] Ş. Özkara-Aydınoglu and A. E. Aksoylu, “CO₂ reforming of methane over Pt–Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 2950–2959, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.080.
- [12] R. Mahfouz, J. Estephane, C. Gennequin, L. Tidahy, S. Aouad, and E. Abi-Aad, “CO₂ reforming of methane over Ni and/or Ru catalysts supported on mesoporous KIT-6: Effect of promotion with Ce,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 104662, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104662.
- [13] I. Luisetto, S. Tuti, C. Romano, M. Boaro, E. Di Bartolomeo, J. K. Kesavan, S. M. S. Kumar, and K. Selvakumar, “Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO₂: New insight on the role of dopants for CO₂ activation,” *J. CO₂ Util.*, vol. 30, pp. 63–78, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.01.006.
- [14] O. Omoregbe, H. T. Danh, C. Nguyen-Huy, H. D. Setiabudi, S.Z. Abidin, Q. D. Truong, and D. V. N. Vo, “Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11283–11294, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.146.
- [15] N. Rahemi, M. Haghghi, A. A. Babaluo, M. F. Jafari, and P. Estifae, “Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO₂ reforming of CH₄,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 5, pp. 1566–1576, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2013.01.024.
- [16] B. Abdullah, N. A. Abd Ghani, and D.-V. N. Vo, “Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts,” *J. Clean. Prod.*, vol. 162, pp. 170–185, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.176.

- [17] M. K. Nikoo and N. A. S. Amin, "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp. 678–691, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.11.027.
- [18] J. Zhang, H. Wang, and A. Dalai, "Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane," *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 300–310, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2007.05.004.
- [19] D. Pham Minh, T. J. Siang, D. V. N. Vo, T. S. Phan, C. Ridart, A. Nzihou, and D. Grouset, "Hydrogen Production from biogas reforming: an overview of steam reforming, dry reforming, dual reforming, and tri-reforming of methane," in *Hydrogen Supply Chains*, Elsevier, 2018, pp. 111–166. doi: 10.1016/B978-0-12-811197-0.00004-X.
- [20] R. Y. Chein, Y. C. Chen, C. T. Yu, and J. N. Chung, "Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 26, pp. 617–629, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jngse.2015.07.001.
- [21] D.-W. Jeong, W.-J. Jang, J.-O. Shim, H.-S. Roh, I. H. Son, and S. J. Lee, "The effect of preparation method on the catalytic performance over superior MgO-promoted Ni–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst for CO₂ reforming of CH₄," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, no. 31, pp. 13649–13654, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.08.026.
- [22] B. Li, Z. Xu, F. Jing, S. Luo, N. Wang, and W. Chu, "Improvement of catalytic stability for CO₂ reforming of methane by copper promoted Ni-based catalyst derived from layered-double hydroxides," *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 6, pp. 1078–1085, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jechem.2016.11.001.
- [23] E. Dahdah, J. Abou Rached, S. Aouad, C. Gennequin, H. L. Tidahy, J. Estephane, A. Aboukaïs, and E. Abi Aad, "CO₂ reforming of methane over Ni_xMg_{6-x}Al₂ catalysts: Effect of lanthanum doping on catalytic activity and stability," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12808–12817, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.197.
- [24] R. Debek, M. Motak, M. E. Galvez, T. Grzybek, and P. Da Costa, "Promotion effect of zirconia on Mg(Ni,Al)O mixed oxides derived from hydrotalcites in CO₂ methane reforming," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 223, pp. 36–46, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.024.
- [25] C. Taniós, C. Gennequin, M. Labaki, H. L. Tidahy, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, "Evaluation of a Catalyst Durability in Absence and Presence of Toluene Impurity: Case of the Material Co₂Ni₂Mg₂Al₂ Mixed Oxide Prepared by Hydrotalcite Route in Methane Dry Reforming to Produce Energy," *Materials*, vol. 12, no. 9, p. 1362, Apr. 2019, doi: 10.3390/ma12091362.
- [26] M. Chaghouri, S. Hany, F. Cazier, H. L. Tidahy, C. Gennequin, and E. Abi-Aad, "Impact of impurities on biogas valorization through dry reforming of methane reaction," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 47, no. 95, pp. 40415–40429, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.248.
- [27] C. Gennequin, S. Hany, H. L. Tidahy, S. Aouad, J. Estephane, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, "Influence of the presence of ruthenium on the activity and stability of Co–Mg–Al-based catalysts in CO₂ reforming of methane for syngas production," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 22, pp. 22744–22760, Nov. 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7453-z.
- [28] M. Abdollahifar, M. Haghghi, and M. Sharifi, "Dry reforming of methane over nanostructured Co/Y catalyst for hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation and Co-loading on catalyst properties and performance," *Energy Convers. Manag.*, vol. 103, pp. 1101–1112, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.04.053.
- [29] F. Rahmani, M. Haghghi, Y. Vafaeian, and P. Estifae, "Hydrogen production via CO₂ reforming of methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 816–827, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.123.
- [30] N. D. Charisiou, G. Siakavelas, K. N. Papageridis, A. Baklavaridis, I. Tzounis, D. G. Avraam, and M. A. Goula, "Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO₂ and/or La₂O₃ alumina catalysts," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 31, pp. 164–183, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jngse.2016.02.021.
- [31] X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z.-J. Zhao, and J. Gong, "Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 683–694, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.09.071.

- [32] L. Karam, S. Casale, H. El Zakhem, and N. El Hassan, "Tuning the properties of nickel nanoparticles inside SBA-15 mesopores for enhanced stability in methane reforming," *J. CO₂ Util.*, vol. 17, pp. 119–124, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2016.12.002.
- [33] Q. Zhang, T. Zhang, Y. Shi, B. Zhao, m. Wang, Q. Liu, J. Wang, K. Long, Y. Duan, P. Ning, "A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane," *J. CO₂ Util.*, vol. 17, pp. 10–19, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2016.11.002.
- [34] O. Daoura, M.-N. Kaydouh, N. El-Hassan, P. Massiani, F. Launay, and M. Boutros, "Mesocellular silica foam-based Ni catalysts for dry reforming of CH₄ (by CO₂)," *J. CO₂ Util.*, vol. 24, pp. 112–119, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2017.12.010.
- [35] M. S. Fan, A. Z. Abdullah, and S. Bhatia, "Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO₂: Preparation, characterization and activity studies," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 365–377, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.013.
- [36] M. Abdollahifar, M. haghghi, A. A. Babaluo, and S. K. Talkhonchech, "Sono-Synthesis and Characterization of Bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst: Effects of Metal Content on Catalytic Properties and Activity for Hydrogen Production via CO₂ Reforming of CH₄," *Ultrason. Sonochem.*, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.12.010
- [37] S. Mahboob, M. Haghghi, and F. Rahmani, "Sonochemically Preparation and Characterization of Bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalyst: Effects of Ultrasound Irradiation Time and Power on Catalytic Properties and Activity in Dry Reforming of CH₄," *Ultrason. Sonochem.*, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.02.039.
- [38] N. A. Abd Ghani, A. Azapour, S. A. F. Syed Muhammad, N. Mohamed Ramli, D.-V. N. Vo, and B. Abdullah, "Dry reforming of methane for syngas production over Ni-Co-supported Al₂O₃-MgO catalysts," *Appl. Petrochem. Res.*, vol. 8, no. 4, pp. 263–270, Dec. 2018, doi: 10.1007/s13203-018-0218-5.
- [39] K. Bakhtiari, A. Shahbazi Kootenaeei, S. Maghsoodi, S. Azizi, and S. M. Tabatabaei Ghomsheh, "Synthesis of high sintering-resistant Ni-modified halloysite based catalysts containing La, Ce, and Co for dry reforming of methane," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 24, pp. 37394–37402, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.062.
- [40] D. Liang, Y. Wang, M. Chen, X. Xie, C. Li, J. Wang, and L. Yuan, "Dry reforming of methane for syngas production over attapulgite-derived MFI zeolite encapsulated bimetallic Ni-Co catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 322, p. 122088, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122088.
- [41] J. Zhu, X. Peng, L. Yao, J. Shen, D. Tong, and C. Hu, "The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7094–7104, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.133.
- [42] Ahmed. S. A. Al-Fatesh, Anis. H. Fakeeha, and Ahmed. E. Abasaed, "Effects of Selected Promoters on Ni/Y-Al₂O₃ Catalyst Performance in Methane Dry Reforming," *Chin. J. Catal.*, vol. 32, no. 9–10, pp. 1604–1609, Sep. 2011, doi: 10.1016/S1872-2067(10)60267-7.
- [43] J. R. Rostrup-Nielsen, "Aspects of CO₂ reforming of Methane, ", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 81, pp. 25–41, Jan. 1994, doi: 10.1016/S0167-2991(08)63847-1.
- [44] Z. Bian, S. Das, M. H. Wai, P. Hongmanorom, and S. Kawi, "A Review on Bimetallic Nickel-Based Catalysts for CO₂ Reforming of Methane," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 22, pp. 3117–3134, Nov. 2017, doi: 10.1002/cphc.201700529.
- [45] L. Wu, X. Xie, H. Ren, and X. Gao, "A short review on nickel-based catalysts in dry reforming of methane: Influences of oxygen defects on anti-coking property," *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 153–160, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.697.
- [46] Z. Bao, Y. Lu, J. Han, Y. Li, and F. Yu, "Highly active and stable Ni-based bimodal pore catalyst for dry reforming of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 491, pp. 116–126, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.12.005.
- [47] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, and Ch. Papadopoulou, "Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 16–26, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.01.013.
- [48] C. Taniou, S. Bsaibes, C. Gennequin, M Labaki, F. Cazier, S. Billet, H. L. Tidahy, B. Nsouli, A. Aboukais, and E. Abi-Aad "Syngas production by the CO₂ reforming of CH₄ over Ni-Co-Mg-Al

- catalysts obtained from hydrotalcite precursors,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12818–12828, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.120.
- [49] M. Argyle and C. Bartholomew, “Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review,” *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, Feb. 2015, doi: 10.3390/catal5010145.
- [50] A. Abdurashed, A. A. Jalil, Y. Gambo, M. Ibrahim, H. U. Hambali, and M. Y. Shahul Hamid, “A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 108, pp. 175–193, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.054.
- [51] K. Wittich, M. Krämer, N. Bottke, and S. A. Schunk, “Catalytic Dry Reforming of Methane: Insights from Model Systems,” *ChemCatChem*, vol. 12, no. 8, pp. 2130–2147, Apr. 2020, doi: 10.1002/cctc.201902142.
- [52] O. Muraza and A. Galadima, “A review on coke management during dry reforming of methane: Revisiting coke management in dry reforming of methane,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 39, no. 9, pp. 1196–1216, Jul. 2015, doi: 10.1002/er.3295.
- [53] Y. H. Hu and E. Ruckenstein, “Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming,” in *Advances in Catalysis*, vol. 48, Elsevier, 2004, pp. 297–345. doi: 10.1016/S0360-0564(04)48004-3.
- [54] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, and M. N. Ahmad, “Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 2570–2585, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.076.
- [55] A. M. Ranjekar and G. D. Yadav, “Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 98, no. 1, p. 100002, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jics.2021.100002.
- [56] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas, “Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 710–744, May 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.
- [57] N. Charisiou, S. L. Douvartzides, G. I. Siakavelas, L. Tzounis, V. Sebastian, V. Stolojan, S. J. Hinder, M. A. Baker, K. Polychronopoulou, and M. A. Goula, “The Relationship between Reaction Temperature and Carbon Deposition on Nickel Catalysts Based on Al₂O₃, ZrO₂ or SiO₂ Supports during the Biogas Dry Reforming Reaction,” *Catalysts*, vol. 9, no. 8, p. 676, Aug. 2019, doi: 10.3390/catal9080676.
- [58] L. E. Sandoval-Diaz, R. Schlögl, and T. Lunkenbein, “Quo Vadis Dry Reforming of Methane? A Review on Its Chemical, Environmental, and Industrial Prospects,” *Catalysts*, vol. 12, no. 5, p. 465, Apr. 2022, doi: 10.3390/catal12050465.
- [59] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Wongsakulphasatch, and D.-V. N. Vo, “Understanding the role of surface basic sites of catalysts in CO₂ activation in dry reforming of methane: a short review,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 35–45, 2020, doi: 10.1039/C9CY01519A.
- [60] J. Hagen, *Industrial Catalysis, a practical approach.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, doi: 10.1002/9783527684625.
- [61] W.-J. Jang, J.-O. Shim, H.-M. Kim, S.-Y. Yoo, and H.-S. Roh, “A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties,” *Catal. Today*, vol. 324, pp. 15–26, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.07.032.
- [62] D. Pakhare and J. Spivey, “A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7813–7837, Feb. 2014, doi: 10.1039/C3CS60395D.
- [63] R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, M. Galvez, and P. Da Costa, “A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane,” *Catalysts*, vol. 7, no. 12, p. 32, Jan. 2017, doi: 10.3390/catal7010032.
- [64] B. AlSabban, L. Falivene, S. M. Kozlov, A. Aguilar-Tapia, S. Ould-Chikh, J. L. Hazemann, L. Cavallo, J. M. Basset, and K. Takanabe, “In-operando elucidation of bimetallic CoNi nanoparticles during high-temperature CH₄/CO₂ reaction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 213, pp. 177–189, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.04.076.
- [65] X. Zhang, C. Yang, Y. Zhang, Y. Xu, S. Shang, and Y. Yin, “Ni–Co catalyst derived from layered double hydroxides for dry reforming of methane,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 46, pp. 16115–16126, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.09.150.
- [66] J. Estephane, S. Aouad, S. Hany, B. El Khoury, C. Gennequin, H. El Zakhem, J. El Nakat, A. Aboukais, and E. Abi Aad, “CO₂ reforming of methane over Ni–Co/ZSM5 catalysts. Aging and

- carbon deposition study,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9201–9208, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.147.
- [67] P. Djinović, J. Batista, and A. Pintar, “Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh–CeO₂ catalyst,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2699–2707, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.107.
- [68] Y.-S. Seo, Y.-S. Jung, W.-L. Yoon, I.-G. Jang, and T.-W. Lee, “The effect of Ni content on a highly active Ni–Al₂O₃ catalyst prepared by the homogeneous precipitation method,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 94–102, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.09.082.
- [69] V. M. Gonzalez-delaCruz, R. Pereñiguez, F. Ternero, J. P. Holgado, and A. Caballero, “In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni–Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 4, pp. 2919–2926, Feb. 2012, doi: 10.1021/jp2092048.
- [70] S. Sokolov, E. V. Kondratenko, M.-M. Pohl, A. Barkschat, and U. Rodemerck, “Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃–ZrO₂ supported Ni catalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 19–30, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.09.035.
- [71] X. E. Verykios, “Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 28, pp. 1045–1063, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00215-X.
- [72] I. Luisetto, S. Tuti, and E. Di Bartolomeo, “Co and Ni supported on CeO₂ as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 15992–15999, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.006.
- [73] T. G. Monroy, L. C. Abella, S. M. Gallardo, and H. Hinode, “Catalytic Dry Reforming of Methane Using Ni/MgO–ZrO₂ Catalyst,” in *Proceedings of the 2nd Annual Gas Processing Symposium*, Elsevier, 2010, pp. 145–152. doi: 10.1016/S1876-0147(10)02017-3.
- [74] X. Huang, W. Mo, X. He, X. Fan, F. Ma, and D. Tax, “Effects of Promoters on the Structure, Performance, and Carbon Deposition of Ni–Al₂O₃ Catalysts for CO₂–CH₄ Reforming,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 25, pp. 16381–16390, Jun. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00918.
- [75] A. Al-Fatesh, “Suppression of carbon formation in CH₄–CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni–Co/γ-Al₂O₃ catalyst,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 101–107, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jksues.2013.09.006.
- [76] A. Serrano-Lotina, A. J. Martin, M. A. Folgado, and L. Daza, “Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12342–12350, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.06.041.
- [77] A. Slagtern, U. Olsbye, R. Blom, I. M. Dahl, and H. Fjellvåg, “Characterization of Ni on La modified Al₂O₃ catalysts during CO₂ reforming of methane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 165, pp. 379–390, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0926-860X(97)00220-2.
- [78] R. Martínez, E. Romero, C. Guimon, and R. Bilbao, “CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni–Al catalysts modified with lanthanum,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 274, no. 1–2, pp. 139–149, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.06.017.
- [79] Z. Alipour, M. Rezaei, and F. Meshkani, “Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2858–2863, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.11.018.
- [80] M. Sharifi, M. Haghighi, F. Rahmani, and S. Karimipour, “Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol–gel methods,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 21, pp. 993–1004, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jngse.2014.10.030.
- [81] M. A. Goula, N. D. Charisiou, K. N. Papageridis, A. Delimitis, E. Pachatouridou, and E. F. Iliopoulou, “Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9183–9200, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.129.
- [82] S. Askari, R. Halladj, and M. Sohrabi, “Methanol conversion to light olefins over sonochemically prepared SAPO-34 nanocatalyst,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 163, pp. 334–342, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.07.041.
- [83] Y. Vafaeian, M. Haghighi, and S. Aghamohammadi, “Ultrasound assisted dispersion of different amount of Ni over ZSM-5 used as nanostructured catalyst for hydrogen production via CO₂

- reforming of methane,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 76, pp. 1093–1103, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.010.
- [84] P. Estifae, M. Haghghi, N. Mohammadi, and F. Rahmani, “CO oxidation over sonochemically synthesized Pd–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen purification: Effect of Pd loading and ultrasound irradiation time,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 3, pp. 1155–1165, May 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.11.019.
- [85] M. Nawfal, C. Gennequin, M. Labaki, B. Nsouli, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, “Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 2, pp. 1269–1277, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.166.
- [86] E. Dahdah, S. Aouad, C. Gennequin, J. Estephane, B. Nsouli, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, “Glycerol steam reforming over Ru–Mg–Al hydrotalcite-derived mixed oxides: Role of the preparation method in catalytic activity,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, no. 43, pp. 19864–19872, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.042.
- [87] M. Tannous, C. E. Bounoukta, S. Siffert, C. Poupin, and R. Cousin, “Total Catalytic Oxidation of Ethanol over MnCoAl Mixed Oxides Derived from Layered Double Hydroxides: Effect of the Metal Ratio and the Synthesis Atmosphere Conditions,” *Catalysts*, vol. 13, p. 1316, Sept. 2023, doi: 10.3390/cataly13091316.
- [88] G. Mishra, B. Dash, and S. Pandey, “Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 153, pp. 172–186, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [89] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, “Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 20, pp. 7040–7066, Jul. 2014, doi: 10.1039/C4CS00160E.
- [90] K.-H. Goh, T.-T. Lim, and Z. Dong, “Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review,” *Water Res.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1343–1368, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2007.10.043.
- [91] N. Dewangan, W. M. Hui, S. Jayaprakash, A. Bawah, A. J. Poerjoto, T. Jie, A. Jangam, K. Hidajat, and S. Kawi, “Recent progress on layered double hydroxide (LDH) derived metal-based catalysts for CO₂ conversion to valuable chemicals,” *Catal. Today*, vol. 356, pp. 490–513, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.06.020.
- [92] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, and C. Zhou, “Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 139–150, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.02.007.
- [93] S. Elbasuney, “Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy,” *Powder Technol.*, vol. 277, pp. 63–73, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2015.02.044.
- [94] X. He, X. Qiu, C. Hu, and Y. Liu, “Treatment of heavy metal ions in wastewater using layered double hydroxides: A review,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 6, pp. 792–801, Jun. 2018, doi: 10.1080/01932691.2017.1392318.
- [95] Y. Song, S. K. Beaumont, X. Zhang, K. Wilson, and A. F. Lee, “Catalytic applications of layered double hydroxides in biomass valorisation,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 22, pp. 29–38, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.11.005.
- [96] K. Yan, Y. Liu, Y. Lu, J. Chai, and L. Sun, “Catalytic application of layered double hydroxides-derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules,” *Catal. Sci. Technol.*, p. 23, 2017, doi: 10.1039/C7CY00274B.
- [97] P. Bobde, R. K. Patel, d. panchal, A. Sharma, A. K. Sharma, R. S. Dhopadpkar, and S. Pal, “Utilization of layered double hydroxides (LDHs) and their derivatives as photocatalysts for degradation of organic pollutants,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 42, pp. 59551–59569, Nov. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-16296-x.
- [98] D. Wierzbicki, R. Baran, R. Dębek, M. Motak, T. Grzybek, m. E. Gálvez, and P. Da Costa, “The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 37, pp. 23548–23555, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.148.

- [99] C. Gennequin, S. Kouassi, L. Tidahy, R. Cousin, J. F. Iamonier, G. Garcon, P. Shirali, f. Cazier, A. Aboukaïs, and 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," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 5, pp. 494–501, May 2010, doi: 10.1016/j.crci.2010.01.001.
- [100] J. Akil, C. Ciotonea, S. Siffert, S. Royer, L. Pirault-Roy, R. Cousin and C. Poupin, "NO reduction by CO under oxidative conditions over CoCuAl mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds: Effect of water," *Catal. Today*, vol. 384–386, pp. 97–105, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.05.014.
- [101] E. Dahdah, J. Estephane, C. Gennequin, A. Aboukaïs, S. Aouad, and E. Abi-Aad, "Effect of La promotion on Ni/Mg–Al hydrotalcite derived catalysts for glycerol steam reforming," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104228, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104228.
- [102] H. Dib, R. El Khawaja, G. Rochard, C. Poupin, S. Siffert, and R. Cousin, "CuAlCe Oxides Issued from Layered Double Hydroxide Precursors for Ethanol and Toluene Total Oxidation," *Catalysts*, vol. 10, no. 8, p. 870, Aug. 2020, doi: 10.3390/catal10080870.
- [103] C. Gennequin, M. Safariamin, S. Siffert, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, "CO₂ reforming of CH₄ over Co–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors," *Catal. Today*, vol. 176, no. 1, pp. 139–143, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.01.029.
- [104] R. Dębek, M. Radlik, M. Motak, M. E. Galvez, W. turek, P. Da Costa, and T. Grzybek, "Ni-containing Ce-promoted hydrotalcite derived materials as catalysts for methane reforming with carbon dioxide at low temperature – On the effect of basicity," *Catal. Today*, vol. 257, pp. 59–65, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.017.
- [105] H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. da Costa, and M. E. Gálvez, "La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures," *Fuel*, vol. 182, pp. 8–16, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.073.
- [106] J. de Souza Rossi, O. M. Perrone, M. R. Siqueira, D. P. Volanti, E. Gomes, R. Da-Silva, and M. Boscolo, "Effect of lanthanide ion doping on Mg–Al mixed oxides as active acid–base catalysts for fatty acid ethyl ester synthesis," *Renew. Energy*, vol. 133, pp. 367–372, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.10.038.
- [107] M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts," *Catal. Today*, vol. 77, no. 4, pp. 299–314, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00375-9.
- [108] 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, no. 2, pp. 506–515, Sep. 1999, doi: 10.1006/jssc.1999.8413.
- [109] M. Baerns, Ed., *Basic Principles in Applied Catalysis*, vol. 75. in Springer Series in Chemical Physics, vol. 75. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. doi: 10.1007/978-3-662-05981-4.
- [110] P. Munnik, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, "Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687–6718, Jul. 2015, doi: 10.1021/cr500486u.
- [111] M. R. Othman, Z. Helwani, Martunus, and W. J. N. Fernando, "Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 23, no. 9, pp. 335–346, Sep. 2009, doi: 10.1002/aoc.1517.
- [112] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, 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, no. 1–2, pp. 229–247, Sep. 2000, doi: 10.1016/S1387-1811(00)00197-9.
- [113] A. Smalenskaite, D. E. L. Vieira, A. N. Salak, M. G. S. Ferreira, A. Katelnikovas, and A. Kareiva, "A comparative study of co-precipitation and sol-gel synthetic approaches to fabricate cerium-substituted Mg Al layered double hydroxides with luminescence properties," *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, pp. 175–183, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.03.036.
- [114] E. M. Modan, and A. G. Plăiașu, "Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials," *Ann. "Dunarea Jos" Univ. Galati Fascicle IX Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 53–60, Mar. 2020, doi: 10.35219/mms.2020.1.08.
- [115] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, and X. Duan, "Preparation of Layered Double Hydroxides," in *Layered Double Hydroxides*, vol. 119, X. Duan and D. G. Evans, Eds., in Structure

- and Bonding, vol. 119. , Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, pp. 89–119. doi: 10.1007/430_006.
- [116] R. Guil-López, R. M. Navarro, M. A. Peña, and J. L. G. Fierro, “Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1512–1523, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.084.
- [117] E. Conterposito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, and M. Milanese, “Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 470, pp. 36–50, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ica.2017.08.007.
- [118] D. Peters, “Ultrasound in materials chemistry,” *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 10, p. 1605, 1996, doi: 10.1039/jm9960601605.
- [119] K. S. Suslick, S.-B. Choe, A. A. Cichowlas, and M. W. Grinstaff, “Sonochemical synthesis of amorphous iron,” *Nature*, vol. 353, no. 6343, pp. 414–416, Oct. 1991, doi: 10.1038/353414a0.
- [120] K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, and A. A. Cichowlas, “Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 204, no. 1–2, pp. 186–192, Dec. 1995, doi: 10.1016/0921-5093(95)09958-1.
- [121] S. S. Low, M. Yew, C. N. Lim, W. S. Chai, L. E. Low, S. Manickam, b. T. Tey, and P. L. Show, “Sonoproduction of nanobiomaterials – A critical review,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 82, p. 105887, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ulsonch.2021.105887.
- [122] K. Chatakondur, M. L. H. Green, M. E. Thompson, and K. S. Suslick, “The enhancement of intercalation reactions by ultrasound,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 12, p. 900, 1987, doi: 10.1039/c39870000900.
- [123] K. S. Suslick, D. J. Casadonte, M. L. H. Green, and M. E. Thompson, “Effects of high intensity ultrasound on inorganic solids,” *Ultrasonics*, vol. 25, no. 1, pp. 56–59, Jan. 1987, doi: 10.1016/0041-624X(87)90013-8.
- [124] Y. Seida, Y. Nakano, and Y. Nakamura, “Crystallization of layered double hydroxides by ultrasound and the effect of crystal quality on their surface properties,” *Clays Clay Miner.*, vol. 50, no. 4, pp. 525–532, Aug. 2002, doi: 10.1346/000986002320514244.
- [125] H. Kalawoun, M. Obeid, C. Ciotonea, M. Chaghouri, C. Poupin, S. Aouad, M. Labaki, C. Gennequin, E. Abi-Aad, and F. Delattre, “Review on the contribution of ultrasounds in layered double hydroxides synthesis and in their performances,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 26, pp. 167–179, Nov. 2023, doi: 10.5802/crchim.249.
- [126] 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, no. 2, pp. 851–867, May 2015, doi: 10.3390/catal5020851.
- [127] 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. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12284–12294, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.090.
- [128] G. Rochard, L. Olivet, M. Tannous, C. Poupin, S. Siffert, and R. Cousin, “Recent Advances in the Catalytic Treatment of Volatile Organic Compounds: A Review Based on the Mixture Effect,” *Catalysts*, vol. 11, no. 10, p. 1218, Oct. 2021, doi: 10.3390/catal11101218.
- [129] C. Abou Serhal, I. Mallard, C. Poupin, M. Labaki, S. Siffert, and R. Cousin, “Ultraquick synthesis of hydrotalcite-like compounds as efficient catalysts for the oxidation of volatile organic compounds,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 11, pp. 993–1000, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.09.012.
- [130] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, and A. Aboukaïs, “Co–Mg–Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 5, pp. 482–491, May 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9183-7.
- [131] 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, no. 1, pp. 286–291, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.088.
- [132] E. Genty, C. Abou Serhal, R. El Khawaja, H. Dib, M. Labaki, I. Mallard, C. Poupin, S. Siffert, and R. Cousin, “Mixed Oxides Issued from Hydrotalcite Precursors for Toluene and CO Total

- Oxidation: Comparison of Preparation Method,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 20, no. 2, pp. 1130–1139, Feb. 2020, doi: 10.1166/jnn.2020.16978.
- [133] M. 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, no. 2, pp. 316–326, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.027.
- [134] M. Espitia-Sibaja, M. Muñoz, 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, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.086.
- [135] C. Rhodes, S. A. Riddell, J. West, B. P. Williams, and G. J. Hutchings, “The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: a review,” *Catal. Today*, vol. 59, no. 3–4, pp. 443–464, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00309-6.
- [136] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, F. Gao, Q. Yu, Y. Zhou, J. Wang, Y. Huang, and Z. Yang, “Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 32, pp. 336–342, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.04.001.
- [137] N. Mao, C. H. Zhou, D. S. Tong, W. H. Yu, and C. X. Cynthia Lin, “Exfoliation of layered double hydroxide solids into functional nanosheets,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 144, pp. 60–78, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.04.021.
- [138] T. S. Munonde and H. Zheng, “The impact of ultrasonic parameters on the exfoliation of NiFe LDH nanosheets as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline media,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 76, p. 105664, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105664.
- [139] H. Ye, S. Liu, D. Yu, X. Zhou, L. Qin, C. Lai, F. Qin, M. Zhang, W. Chen, W. Chen, and L. Xiang, “Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 450, p. 214253, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2021.214253.
- [140] M. G. Álvarez, R. J. Chimentão, N. Barrabés, K. Föttinger, F. Gispert-Guirado, E. Kleymenov, D. Tichit, and F. Medina, “Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 83–84, pp. 1–11, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.08.006.
- [141] J.-M. Lévêque, G. Cravotto, F. Delattre, and P. Cintas, *Organic Sonochemistry: Challenges and Perspectives for the 21st Century*. in SpringerBriefs in Molecular Science. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-98554-1.
- [142] K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, and H. Matsumoto, “Sonochemical Preparation and Catalytic Behavior of Highly Dispersed Palladium Nanoparticles on Alumina,” *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 3006–3011, Oct. 2000, doi: 10.1021/cm0001915.
- [143] H. Xu, B. W. Zeiger, and K. S. Suslick, “Sonochemical synthesis of nanomaterials,” *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 7, pp. 2555–2567, 2013, doi: 10.1039/C2CS35282F.

Partie 2

Chapitre 2 : Partie expérimentale

1. Synthèse des composés HDL par co-précipitation classique	170
2. Optimisation du protocole de synthèse des composés HDL par co-précipitation assistée par ultrasons 171	
3. Synthèse des composés HDL par co-précipitation assistée par ultrasons	174
4. Caractérisations physicochimiques des solides obtenus.....	174
4.1. Diffraction de Rayons X (DRX).....	175
4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	176
4.3. Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétriques (ATG)	177
4.4. Physisorption d'azote liquide (N ₂ adsorption/désorption).....	177
4.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).....	178
4.6. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	179
5. Tests catalytiques	180
5.1. Dispositif expérimental	180
5.2. Conditions opératoires.....	181
5.3. Formules de calcul.....	182
6. Références bibliographiques	183

Dans cette partie, nous commençons par décrire l'optimisation du protocole de synthèse des composés hydroxydes double lamellaires (HDL) par la technique de canalisation ultrasonique décrite dans le chapitre 2 de la partie 1. Le composé à structure HDL $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ a été choisi comme référence afin d'étudier l'impact d'ultrasons sur ses propriétés physicochimiques. L'effet de différentes variables comme la puissance, le temps d'irradiation et le mode de fonctionnement sur les propriétés physicochimiques du matériau préparé est étudié. En outre, d'autres paramètres liés à la méthode appliquée, tels que la durée de précipitation, l'étape de maturation et la température, sont également étudiés. Afin de clarifier les étapes réalisées, nous abordons tout d'abord la préparation des matériaux hydrotalcites par la méthode classique de co-précipitation puis nous détaillons l'optimisation du protocole impliquant les ultrasons dans la synthèse de ces composés.

1. Synthèse des composés HDL par co-précipitation classique

Les solides à structure hydrotalcite préparés par la méthode classique ayant la composition suivante : $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$, $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ sont nommés : Ni-HT-Cp, NiCo-HT-Cp et Co-HT-Cp respectivement. Les indices indiquent le rapport molaire. Les solides calcinés à 800 °C pendant 4 h ($1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sont nommés : Ni-OM-Cp, NiCo-OM-Cp et Co-OM-Cp.

Les trois compositions ont été synthétisées en précipitant une solution aqueuse préparée en dissolvant dans 50 mL d'eau déminéralisée 4,28 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, pureté 97,7%), ou 4,26 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, pureté 98%), 7,44 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS ORGANICS, pureté 99%), 4,92 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CHEM-LAB, pureté 98,5%) et 0,62 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, pureté 99,9%) goutte à goutte à 100 mL d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 (ACROS ORGANICS, pureté 99,5%) (1 M) sous agitation chauffée à 60 °C pour préparer une quantité totale de 5 g. Le pH est maintenu entre 9,5 et 10 par l'ajout d'une solution aqueuse de NaOH (ACS, pureté 98%) (2 M). Après précipitation, une agitation pendant 1 h des solutions à 60 °C a été effectuée. La cristallisation de la phase hydrotalcite est réalisée en plaçant la suspension obtenue dans l'étuve à 60 °C pendant 18 h. Ensuite, le précipité est filtré et lavé plusieurs fois par de l'eau déminéralisée chaude (60 °C) jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Après séchage dans l'étuve à 60 °C pendant 48 h, le précipité est broyé dans un mortier en porcelaine afin d'obtenir une poudre fine qui sera calcinée à 800 °C pendant 4 h dans un four à moufle avec

une montée en température de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La figure 1 résume la synthèse des précurseurs hydroxalcalites par la méthode classique par co-précipitation.

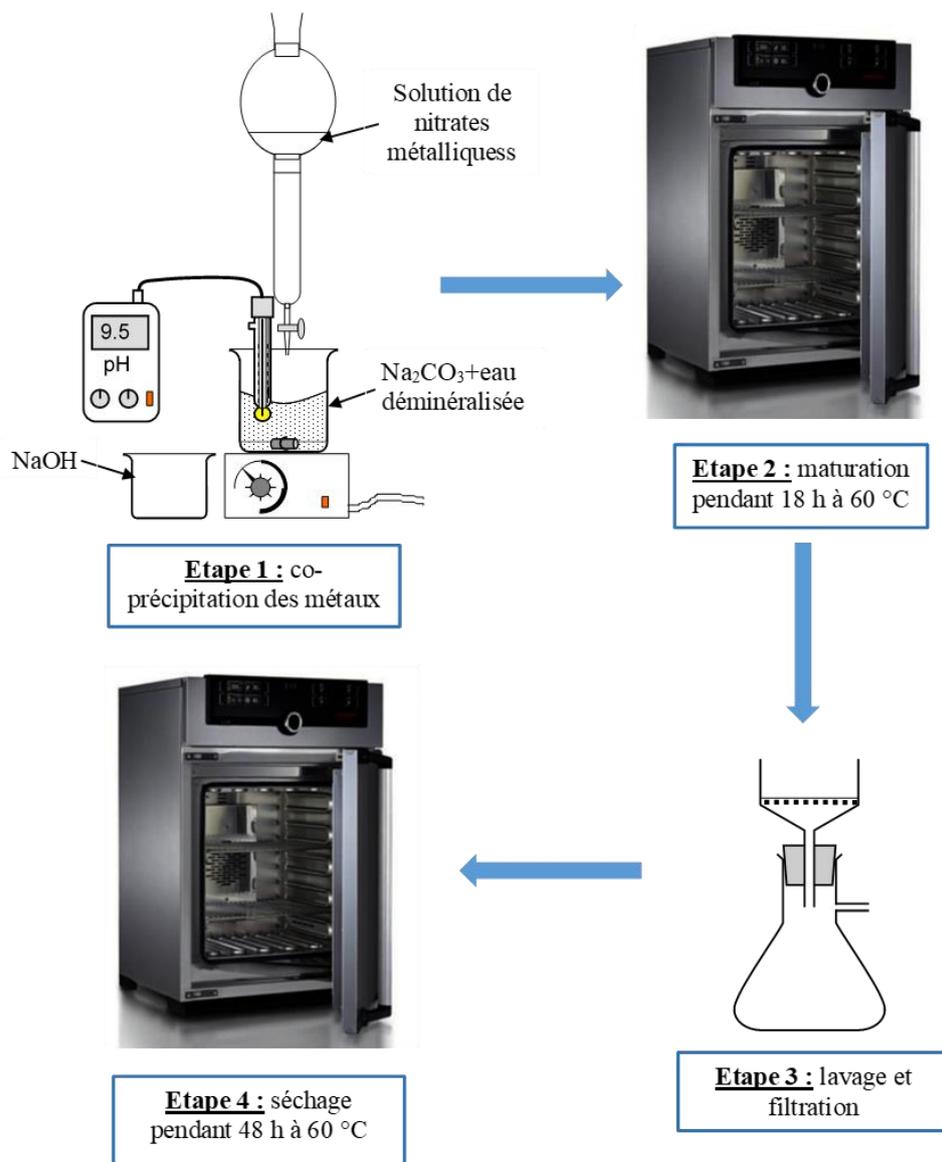


Figure 1 : Schéma représentant la synthèse des composés HDL par la méthode classique de co-précipitation.

2. Optimisation du protocole de synthèse des composés HDL par co-précipitation assistée par ultrasons

La figure 2 montre le montage de synthèse appliqué à la préparation des composés HDL par la canalisation ultrasonique (22 kHz). Un réacteur contenant 100 mL d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 (1 M) est placé au milieu du canal de l'appareil séparé par de l'acier de 8 transducteurs

distribués symétriquement. Une ampoule contenant la solution aqueuse de nitrates métalliques des éléments présents (50 mL) est fixée par un support au-dessus du réacteur où la vitesse d'ajout des gouttes est réglée selon la durée envisagée. L'agitation est maintenue grâce à une petite plaque placée au-dessous du réacteur.

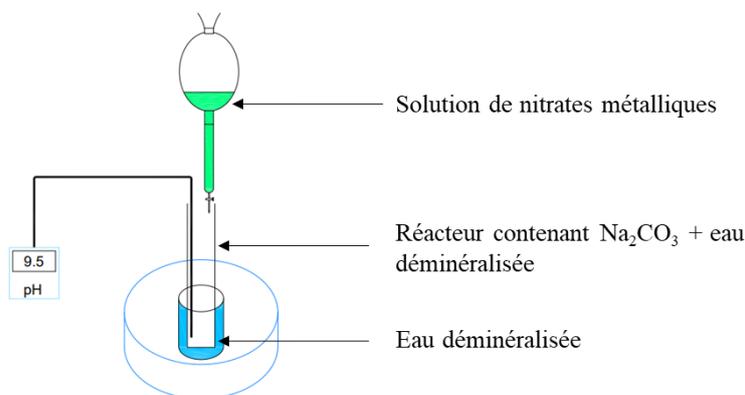


Figure 2: Montage de synthèse des composés HDL par la canalisation ultrasonique.

Le pH est suivi par une microsonde placée dans le réacteur et il est maintenu entre 9,5 et 10 par une solution de NaOH (2 M).

Le tableau 1 montre les huit préparations de $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ sous différentes conditions. L'entrée A correspond au matériau préparé par la méthode classique de co-précipitation décrite ci-dessus. Les entrées B à H correspondent aux synthèses sous ultrasons à différentes densités de puissances, températures, mode et temps d'irradiation.

Entrée	Température (°C)	Densité de puissance (W.L ⁻¹)	Mode de fonctionnement	Durée d'irradiation de l'étape de précipitation (min)	Maturation
A	60	-	-	-	Sans US
B	60	360	C*	45	Sans US
C	60	360	C	45	US
D	60	360	C	15	US
E	20	360	C	15	US
F	20	180	C	15	US
G	20	90	C	15	US
H	20	360	P^	15	US

Tableau 1: Stratégie employée pour optimiser le protocole expérimental de synthèse de $Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$ par l'assistance d'ultrasons. * : Mode continu, ^ : Mode pulse, Sans US : Maturation classique par agitation durant 30 min suivie par mise dans l'étuve à 60 °C pendant 18 h.

L'effet des ultrasons sur l'étape de maturation a été étudiée en réalisant cette étape dans les mêmes conditions que la précipitation (60 °C, 360 W.L⁻¹ et en mode continu) pour une durée totale de 30 min (Entrées B et C). La durée de précipitation sous ultrasons est ensuite ramenée à 15 min (Entrée D). Dans les quatre dernières entrées E-H, ce temps d'irradiation est ensuite appliqué. L'entrée E correspond au matériau préparé dans les mêmes conditions que D mais en effectuant la synthèse à la température ambiante (20 °C). Pour les entrées E, F et G, ce sont les densités de puissance qui sont comparées. Enfin, pour l'entrée H, le mode pulse est appliqué. Ce mode consiste à appliquer les irradiations ultrasoniques d'une façon alternative. Dans cette étude, nous avons appliqué le mode pulse (50% on/50% off), c'est-à-dire, dans les premières 500 ms, le milieu est irradié par les ultrasons suivit de 500 ms de silence sans irradiations et ainsi de suite jusqu'à la fin de la synthèse.

Ce plan d'expériences a permis d'établir une étude approfondie sur l'impact de chaque facteur et ainsi de choisir les meilleures conditions pour préparer des matériaux HDL par la technique de la canalisation ultrasonique. L'objectif de notre étude est d'établir un protocole expérimental pour la synthèse des matériaux à structure hydrotalcite par les ultrasons. L'effet de chaque paramètre expérimental sur les propriétés structurales et texturales des précurseurs HDL et des oxydes mixtes est étudié afin de choisir les meilleures conditions opératoires. Au global, nous cherchons à préparer des matériaux dans une durée courte afin de réduire le coût total de la préparation avec

de meilleures caractéristiques afin d'obtenir de meilleures performances catalytiques en terme d'activité et de stabilité dans le processus de reformage à sec du méthane.

3. Synthèse des composés HDL par co-précipitation assistée par ultrasons

Les trois composés déjà préparés par la méthode classique ont été synthétisés en appliquant des irradiations ultrasoniques dans les meilleures conditions (22 kHz, 360 W.L⁻¹, mode continu) déterminés suite aux expériences réalisées sur la synthèse de Ni₂Mg₄Al_{1,8}La_{0,2} durant l'étape de la coulée. Cette étape dure 15 min. Une fois que la dernière goutte est ajoutée à la solution aqueuse de Na₂CO₃ (ACROS ORGANICS, pureté 99,5%) (1 M), le mélange est agité sous l'action des ultrasons durant 30 min dans les mêmes conditions (22 kHz, 360 W.L⁻¹, mode continu). Toutes ces étapes s'effectuent à une température de 20 °C. Ensuite, le précipité est filtré, lavé, séché, broyé et calciné de la même façon que dans la méthode conventionnelle. Les solides à structure hydrotalcite synthétisés par l'assistance d'ultrasons sont nommés : Ni-HT-US, NiCo-HT-US et Co-HT-US. Les solides calcinés à 800 °C pendant 4 h (1 °C.min⁻¹) sont nommés : Ni-OM-US, NiCo-OM-US, Co-OM-US.

4. Caractérisations physicochimiques des solides obtenus

Afin d'analyser l'impact de divers paramètres expérimentaux sur les propriétés physicochimiques de matériaux HDL et des oxydes mixtes obtenus après calcination, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre.

Les échantillons ont été caractérisés par : analyse de Diffraction de Rayons X (DRX), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrique (ATD/ATG), Physisorption d'azote liquide (N₂ adsorption/désorption), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX), et Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX). La partie suivante donne le concept général et le principe de ces diverses techniques de caractérisation. De plus, la procédure de mesure pour chaque technique est décrite.

4.1. Diffraction de Rayons X (DRX)

La DRX est une technique non destructive qui permet d'étudier la structure cristalline des matériaux, de calculer les paramètres de maille ainsi que de déterminer la taille des cristallites [1]. Les rayons X sont générés par la focalisation d'un faisceau d'électrons accélérés dans un champ à haute tension sur une cible solide (Cu ou Mo). Suite à la collision des électrons avec les atomes du solide, un spectre continu de rayons X est généré. Les rayons X sont monochromatiques et collimatés. Les solides cristallins sont formés d'arrangements atomiques formant des cellules unitaires. Ces cellules sont empilées dans un espace tridimensionnel où chaque cellule est décrite par un ensemble de positions atomiques. Suite à l'interaction de rayons X avec les solides cristallins, les ondes diffusées à partir de plans réticulaires séparés par la distance inter-réticulaire « d » vont interférer d'une façon constructive. Cette interférence se fait dans les directions où la différence de marche « $2d\sin\theta$ » est égale à un nombre entier correspondant à n fois la longueur d'onde [2]. Cette relation est connue par la loi de Bragg :

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

n : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement (Å)

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire (Å)

θ : angle de diffraction (°)

La structure des solides avant et après calcination est analysée à température ambiante via un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une anode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les intensités sont mesurées sur une plage angulaire en 2θ allant de 5° à 80° pour les échantillons non calcinés et de 20° à 80° pour les échantillons calcinés avec un pas de mesure $2\theta = 0,02^\circ$ et une durée d'intégration de 2 secondes. Les phases cristallines sont identifiées en comparant les diffractogrammes avec ceux des composés de référence issues de la base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » (JCPDS) établie par l'« International Center for Diffraction Data » (ICDD). Ces comparaisons sont effectuées grâce au logiciel EVA. De même, les échantillons après test sont analysés par cette technique ce qui permet d'identifier les différents types de carbone (graphitique, hexagonal, cubique) pouvant se former durant la réaction catalytique étudiée. Par ailleurs, cette technique permet de calculer la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D : taille des cristallites (nm)

λ : longueur d'onde (nm)

β : largeur à mi-hauteur

θ : angle de diffraction ($^{\circ}$)

4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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

Le principe de cette technique est basé sur le phénomène de vibrations d'une molécule. Les photons IR ont une énergie suffisante pour entraîner la vibration des atomes tout en maintenant les liaisons liant ces atomes. Les liaisons chimiques vibrent à des valeurs caractéristiques de fréquence. Une fois exposées aux rayonnements IR, les liaisons absorbent le rayonnement qui correspond à leur mode de vibration. Cela entraîne une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise qui sera enregistrée. La Transformée de Fourier (TF) est une technique mathématique utilisée pour faciliter l'interprétation du spectre [3]. La région du spectre électromagnétique correspondant à l'IR est généralement divisée en trois parties, IR proche dont le nombre d'onde varie entre 14 000 et 4 000 cm^{-1} sensible à la combinaison de vibrations, IR moyenne (4 000-400 cm^{-1}) et IR lointain (400-10 cm^{-1}) utilisé dans l'étude de rotation des molécules. D'une façon générale, la zone moyenne du spectre est la plus utilisée pour identifier les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels [4]. Un spectromètre IR est constitué principalement de trois composants : une source d'irradiation, un interféromètre et un détecteur. La fonction d'interféromètre est de produire un seul type de signal IR contenant tous les fréquences, ce qui contribue à une réduction significative de la durée totale d'analyse [3].

Les matériaux préparés dans cette étude ont été analysés par Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR SPECTRUM BX II, Perkin Elmer). Chaque échantillon a été soigneusement préparé sous forme d'une poudre fine. Pour obtenir les données, les paramètres de mesure ont été définis comme la gamme spectrale, la résolution et l'accumulation de balayages. Des mesures de fond ont été effectuées pour tenir compte des interférences environnementales et instrumentales. Les spectres ont été enregistrés en transmittance dans la gamme 4 000-400 cm^{-1} avec une accumulation de 64 scans et une résolution de 2 cm^{-1} .

4.3. Analyses Thermiques Différentielle (ATD) et Gravimétriques (ATG)

Les techniques d'analyse thermique permettent d'étudier les réactions de changement d'état physico-chimique d'un matériau. Parmi ces techniques, l'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure d'une différence de température entre un échantillon (matériau à structure HDL dans notre étude) et une référence inerte. Pendant cette mesure, ils sont soumis au même programme de chauffage. La différence de température détectée indique l'occurrence de réactions ou de changements de phases dans l'échantillon étudié. Cette technique est généralement couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de suivre les étapes de décomposition, de déshydratation ou d'oxydation d'un matériau en fonction de la température et de déterminer les pertes ou les gains de masse correspondantes [5].

Les analyses thermiques ATD/ATG sont simultanément effectuées sur un appareil NETZSCH STA 409 de la température ambiante jusqu'à 1 000 °C avec une montée en température de 5 °C.min⁻¹ sous un flux d'air sec de 75 mL.min⁻¹. Environ 10 mg de chaque échantillon est pris pour l'analyse. Cette quantité est mise dans un creuset en alumine. Un autre creuset vide jouant le rôle de référence est également placé symétriquement par rapport au premier creuset sur le plateau d'une balance placée dans un four. La température est mesurée durant toute la durée de l'analyse par un système de thermocouples. La différence de température détectée entre les deux creusets permet de tracer les courbes d'ATD/ATG. Le logiciel « NETZSCH PROTEUS ANALYSIS » permet de traiter les résultats obtenus. Cette technique a pour objectif de suivre les étapes de la destruction de la structure hydrotalcite et la formation des oxydes mixtes. De même, les catalyseurs après test sont analysés afin d'identifier et de quantifier le carbone déposé.

4.4. Physisorption d'azote liquide (N₂ adsorption/désorption)

Cette technique est utilisée pour déterminer la surface spécifique, le volume des pores, le diamètre des pores... Ces caractéristiques correspondent aux propriétés texturales d'un matériau. En catalyse, ces propriétés affectent fortement les performances des catalyseurs.

A partir de l'adsorption d'un gaz (N₂, Ar, Kr, O₂, CO₂) une isotherme d'adsorption est obtenue. Cette isotherme est la relation entre la quantité du gaz adsorbé et la pression partielle P/P_0 à température constante. La forme de l'isotherme indique la nature qualitative du matériau (micro, méso et macroporeux). La surface spécifique est calculée à l'aide de l'algorithme connu sous le

sigle BET (Brunauer- Emmett-Teller) dans la gamme de P/P_0 de 0,1 à 0,25. La méthode BET est basée sur la détermination de la quantité du gaz nécessaire pour couvrir la surface externe et les pores d'un solide par une couche mono-moléculaire complète. Le volume et le diamètre de pores sont déterminés à $P/P_0 = 0,95$ sur la branche d'adsorption en utilisant la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

La surface spécifique, le volume des pores et le diamètre des pores d'oxydes mixtes ont été déterminés par l'adsorption de l'azote liquide à -196 °C sur Micromeritics VacPrep 061. Les échantillons calcinés ont été prétraités sous vide à 350 °C durant 4 h dans le but d'éliminer des impuretés probablement présentes sur les sites d'adsorption. Après ces 4 h, le retour à la température ambiante est fait par l'injection d'azote sec. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET tandis que la méthode BJH est appliquée pour déterminer le volume et le diamètre de pores.

4.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX)

La morphologie de surface d'un matériau a un impact sur l'adsorption et la diffusion des réactifs. La MEB est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capables de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. C'est un appareil complexe formé de plusieurs unités (faisceau d'électrons, lentille condensatrice, bobine de balayage, lentille objective, détecteur d'électrons) ainsi que différentes techniques de prise d'images et de modification de magnification et des ordinateurs pour analyser les images. Ces images sont obtenues par détection des électrons secondaires de faible énergie produits par les collisions inélastiques entre les électrons émis par le faisceau et ceux des couches superficielles de l'échantillon. Le détecteur d'électrons secondaires va émettre un signal électronique qui est par la suite converti en image 3D en noir et blanc. Par ailleurs, certains électrons secondaires, d'énergie élevée, issus de la rétro-diffusion sont également convertis pour donner une cartographie de numéro atomique permettant de différencier les atomes composant la surface du matériau. Une troisième partie des électrons du faisceau incident sont absorbés par la surface de l'échantillon, conduisant à l'émission de rayons X. Après être captés par un détecteur à rayons X, la composition élémentaire de la surface peut être déterminée. Cette technique permet d'obtenir des images montrant la distribution de chaque élément présent dans l'échantillon.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur les matériaux HDL et les oxydes mixtes correspondants à l'aide de l'appareil JEOL™ JSM7100F. Pour les mesures EDX, cet appareil est équipé de trois détecteurs de rayons X à dispersion d'énergie à fenêtre ultra-mince (30 mm²) (Bruker™ XFlash 6/30). Les échantillons en poudre sont broyés, fixés sur un film adhésif en carbone et collés sur un porte échantillon. Avant chaque expérience, les échantillons ont été recouverts d'une couche de chrome de 10 nm pour permettre une meilleure interaction avec le faisceau électronique (système de préparation d'échantillons Quorum™ Q150T ES). Les acquisitions spectrales ont été réalisées à 15 kV, 145 pA.

4.6. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)

C'est une technique d'analyse utilisée pour déterminer la composition chimique des matériaux comme les catalyseurs, biomatériaux, céramiques, fibres, métaux, polymères, ... L'analyse quantitative permet également d'obtenir des informations sur l'état chimique de chaque élément. Tous les éléments sont détectés par cette technique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

L'échantillon est introduit dans une chambre sous ultravide, puis est bombardé par des rayons X qui éjectent des électrons de cœur des atomes présents à la surface du matériau (profondeur de 1 à 10 nm). L'énergie cinétique de ces électrons, nommés photoélectrons, est mesurée et un spectre formé des pics correspondants à chaque énergie est obtenu. Les photoélectrons possèdent des énergies propres à chaque élément, permettant ainsi de déterminer la composition de l'échantillon en mesurant l'aire des pics. De plus, la forme et la position des pics dépendent de l'état chimique des éléments.

Les analyses de matériaux HDL ont été réalisées sur un spectromètre Kratos Analytical Axis Ultra DLD, équipé d'une source monochromatique de rayons X Al K α (1486,6 eV) fonctionnant à 225 W (15 kV, 15 mA). Un système de neutralisation des charges a été utilisé pour toutes les acquisitions, avec une énergie de passage de 20 eV et une mesure de pas de 0,05 eV. Les échantillons ont été analysés sous ultravide avec une pression de 5×10^{-10} torr. Les valeurs des énergies de liaison sont indiquées avec une précision de 0,15 eV. La simulation des pics a été réalisée avec le logiciel CasaXPS en utilisant les pics gaussiens et lorentziens.

Afin de comparer les performances des matériaux préparés, des tests de reformage à sec du méthane ont été réalisés sur un montage présent dans notre laboratoire. Une description brève de

ce montage est mentionnée, les formules de calculs ainsi que les conditions appliquées sont détaillées.

5. Tests catalytiques

5.1. Dispositif expérimental

Les tests de reformage à sec du méthane ont été effectués sur le dispositif présenté dans la figure 3. Ce dispositif expérimental, développé au laboratoire est composé de trois parties principales :



Figure 3: Montage expérimental du test catalytique en reformage à sec du méthane utilisé dans le laboratoire, (1) mélangeur de gaz, (2) ordinateur déterminant les débits, (3) four contenant le réacteur, (4) système de vannes, (5) micro-chromatographie en phase gazeuse.

(1) Un système d'introduction et de régulation des réactifs :

Il est formé d'un mélangeur de gaz et d'un ensemble de connexions qui lient les bouteilles de gaz sous pression (Ar, H₂, CH₄ et CO₂) au réacteur catalytique. Les flux de gaz introduits sont limités par des manomètres fixés sur les bouteilles, puis régulés précisément à l'aide du mélangeur connecté à un ordinateur.

(2) Le réacteur catalytique :

Le mélangeur de gaz est relié au réacteur par une vanne. Cette vanne permet, soit d'injecter les gaz dans le réacteur, soit de court-circuiter le réacteur (by-pass) et d'envoyer les gaz directement

vers les analyseurs. Ceci permet d'identifier et de déterminer les quantités de gaz introduit dans le système afin de mesurer le blanc utilisé comme référence pour le calcul des degrés de conversion. Un micro-réacteur en quartz de type U à lit fixe est utilisé et placé dans un four. L'orifice du four est bouché par du coton, afin de limiter la dissipation de la chaleur et assurer un meilleur contrôle de température.

(3) **Un système de détection et de quantification des espèces gazeuses réactives et produites :**

Une micro-chromatographie en phase gazeuse de marque Varian CP micro-4900 assure l'analyse des réactifs (CH_4 , CO_2) et des produits (H_2 , CO) sortant du réacteur. Les espèces gazeuses, réactifs et produits, sont analysées avec un détecteur à conductivité thermique (TCD) après séparation sur un tamis moléculaire (H_2 , CO et CH_4), et une colonne Poraplot Q (CO_2). Le gaz vecteur utilisé est l'argon de grande pureté ($P = 99,9999\%$) caractérisé par une conductivité thermique de $5,2 \text{ cal/cm.s degré} \times 10^5$ (à $100 \text{ }^\circ\text{C}$) ce qui améliore la sensibilité de la détection par TCD. La figure 4 présente le montage détaillé du test catalytique en reformage à sec du méthane.

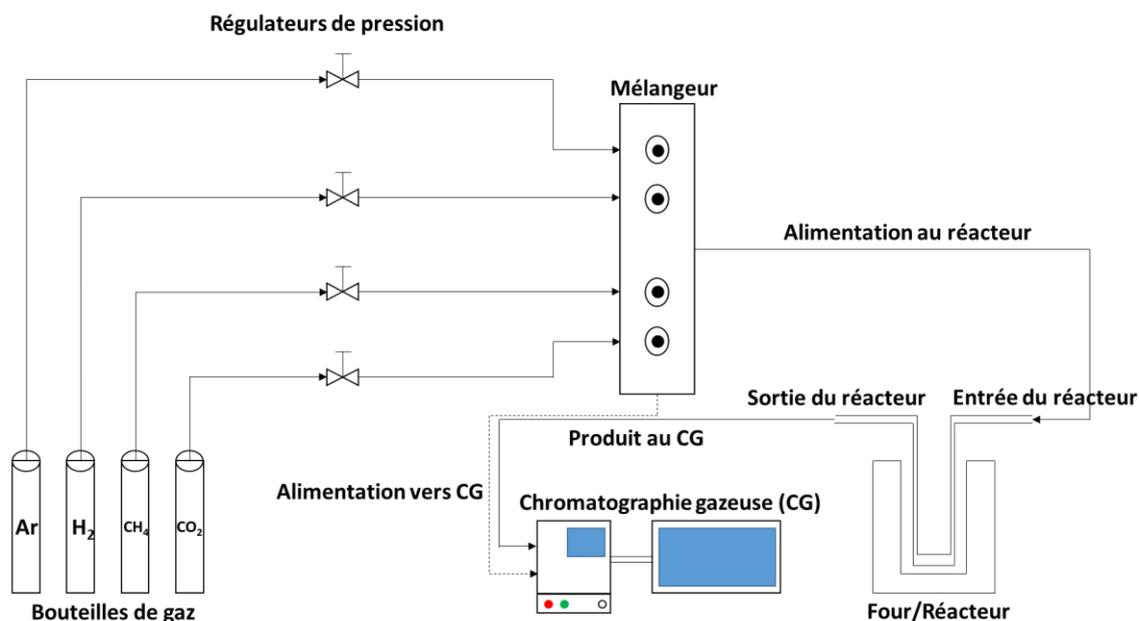


Figure 4: Montage du test catalytique en reformage à sec du méthane.

5.2. Conditions opératoires

Préalablement aux tests catalytiques, les oxydes mixtes issus de la calcination des précurseurs HDL sont tamisés afin de séparer la fraction entre 63 et 300 μm . Le but du tamisage est de prévenir

les limitations du transfert de la masse et de la chaleur. Pour chaque test, une masse de 100 mg du catalyseur tamisé est introduite dans le réacteur sur un fritté en silice de diamètre égal à 1 mm. Ce dernier est alimenté par un mélange gazeux de CH₄/CO₂/Ar respectivement dans les proportions suivantes 20%/20%/60% sous pression atmosphérique. Le débit total est de 100 mL.min⁻¹ et la vitesse volumique horaire est de 30 000 h⁻¹. Comme mentionné précédemment, le matériau doit être activé par une réduction dans un environnement de 10%H₂/90%Ar. Cette étape se déroule à 800 °C durant 1 h avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min⁻¹. Ensuite la température est amenée à 750 °C sous flux d'argon pour démarrer le test de stabilité à cette température. Après quatre mesures de référence (blanc), le flux gazeux est introduit dans le réacteur et des analyses par micro-chromatographie en phase gazeuse se font toutes les cinq minutes. Ces analyses permettent de calculer les conversions des réactifs, les sélectivités et les rendements en produits.

5.3. Formules de calcul

Les conversions de CH₄ (X_{CH₄}) et de CO₂ (X_{CO₂}), les sélectivités en H₂ (S_{H₂}) et en CO (S_{CO}), le rapport H₂/CO et les rendements de H₂ (H₂) et de CO (CO) sont calculés par les formules ci-dessous :

$$X_{CH_4} = \frac{CH_4 \text{ ent} - CH_4 \text{ sort}}{CH_4 \text{ ent}} \times 100$$

$$X_{CO_2} = \frac{CO_2 \text{ ent} - CO_2 \text{ sort}}{CO_2 \text{ ent}} \times 100$$

$$S_{H_2} = \frac{H_2 \text{ sort}}{2 \times (CH_4 \text{ ent} - CH_4 \text{ sort})} \times 100$$

$$S_{CO} = \frac{CO \text{ sort}}{(CH_4 \text{ ent} + CO_2 \text{ ent}) - (CH_4 \text{ sort} + CO_2 \text{ sort})} \times 100$$

$$\text{Rapport H}_2/\text{CO} = \frac{S_{H_2}}{S_{CO}}$$

$$H_2 = \frac{H_2 \text{ sort}}{2 \times (CH_4 \text{ ent})} \times 100$$

$$CO = \frac{CO \text{ sort}}{(CH_4 \text{ ent} + CO_2 \text{ ent})} \times 100$$

6. Références bibliographiques

- [1] F. Sima, C. Ristoscu, L. Duta, O. Gallet, K. Anselme, and I. N. Mihailescu, “Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications,” in *Laser Surface Modification of Biomaterials*, Elsevier, 2016, pp. 77–125. doi: 10.1016/B978-0-08-100883-6.00003-4.
- [2] Y.-D. Dong and B. J. Boyd, “Applications of X-ray scattering in pharmaceutical science,” *Int. J. Pharm.*, vol. 417, no. 1–2, pp. 101–111, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.ijpharm.2011.01.022.
- [3] A. Dutta, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, Jan. 2017, pp. 73–93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.
- [4] S. Veerasingham, M. Ranjani, R. Venkatachalapathy, A. bagaev, V. Mukhanov, D. Litvinyuk, M. Mugilarasan, K. Gurumoorthi, L. Gunganathan, V. M. Aboobacker, and P. Vethamony, “Contributions of Fourier transform infrared spectroscopy in microplastic pollution research: A review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 22, pp. 2681–2743, Nov. 2021, doi: 10.1080/10643389.2020.1807450.
- [5] V. Vágvölgyi, S. J. Palmer, J. Kristóf, R. L. Frost, and E. Horváth, “Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 318, no. 2, pp. 302–308, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2007.10.033.

Partie 2

Chapitre 3 : Caractérisation physicochimique des solides et application au reformage à sec du méthane

1. Optimisation des différents paramètres des ultrasons (US) utilisés pour la synthèse du solide $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$	185
1.1. Effet d’ultrasons sur les étapes de précipitation et de maturation	185
1.2. Effet de la durée d’irradiation ultrasonique durant l’étape de précipitation	194
1.3. Effet de la température	198
1.4. Effet de la densité de puissance	200
1.5. Effet du mode de fonctionnement	202
2. Caractérisation approfondie	204
2.1. Microscopie Electronique à Balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX)	204
2.2. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)	206
3. Application des ultrasons pour la synthèse des solides $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ de type hydrotalcite	210
3.1. Etude des solides avant traitement thermique	210
3.2. Etude des solides après traitement thermique	214
4. Evaluation de la performance des solides $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ dans le reformage à sec du méthane (RSM)	217
5. Caractérisation des solides $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ après reformage à sec du méthane	221
5.1. Analyse de la structure par Diffraction de Rayons X (DRX)	221
5.2. Etude du dépôt de carbone par Analyses Thermiques (ATD/ATG)	225
6. Conclusion	229
7. Références bibliographiques	230

Dans ce chapitre, nous commençons par étudier l'effet de chaque paramètre lié aux ultrasons ainsi qu'à la méthode de co-précipitation sur les propriétés physicochimiques des matériaux à structure hydrotalcite (HDL) et les oxydes mixtes correspondants. L'objectif est de choisir les meilleures conditions opératoires pour préparer les autres formulations. Les matériaux préparés par la méthode classique de co-précipitation constituent la référence sur laquelle les effets apportés par les ultrasons sont comparés. Ensuite, les performances de ces différentes compositions vont être étudiées dans le processus de reformage à sec du méthane afin de voir l'impact de la méthode de préparation et de la composition sur l'activité et la stabilité.

1. Optimisation des différents paramètres des ultrasons (US) utilisés pour la synthèse du solide $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$

1.1. Effet d'ultrasons sur les étapes de précipitation et de maturation

La méthode de co-précipitation est composée de deux étapes successives. La première est la précipitation de nitrates métalliques dans une solution basique de carbonate de sodium. La seconde étape est la maturation de la solution obtenue pour cristalliser la structure HDL préparée. Au début de notre travail, nous examinons l'influence des ultrasons sur ces deux étapes constituant la méthode conventionnelle de co-précipitation. Le matériau préparé par la méthode classique (Ni-HT-Cp) est également caractérisé par les différentes techniques de caractérisation afin de le comparer au même matériau préparé par l'assistance d'ultrasons. Les échantillons préparés seront désignés avant calcination par la terminologie Ni-HT-UM et Ni-HT-UA et après traitement thermique par Ni-OM-UM et Ni-OM-UA. Le sigle HT correspond à la structure hydrotalcite et le sigle OM correspond aux oxydes mixtes. Le sigle UM correspond à l'échantillon préparé par précipitation sous ultrasons et maturation dans une étuve pendant 18 h, tandis que le sigle UA correspond à l'échantillon préparé et mûri sous ultrasons pendant 30 min.

Les profils de diffraction des rayons X de ces trois échantillons sont exposés dans la figure 1. Tous les diffractogrammes présentent les sept raies caractéristiques typiques de la structure hydrotalcite représentant les plans réticulaires (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (113) reflétant à $2\theta = 11,3^\circ ; 22,8^\circ ; 34,5^\circ ; 38,6^\circ ; 45,5^\circ ; 60^\circ$ et 62° respectivement [1]. Dans les échantillons préparés et/ou mûris par la méthode classique (échantillons (Ni-HT-Cp, Ni-HT-UM)), la phase correspondant à LaCO_3OH (JCPDS N° 49-0981) est détectée. La formation de ce composé est attribuée à la difficulté d'insertion du lanthane en raison du grand rayon ionique des ions lanthane par rapport aux autres ions ($\text{Al}^{3+} : 0,060 \text{ nm}$, $\text{Mg}^{2+} : 0,065 \text{ nm}$, $\text{Ni}^{2+} :$

0,069 nm, Co^{2+} : 0,074 nm et La^{3+} : 0,116 nm) et à la différence d'électronégativité (Al : 1,5, Mg : 1,31, Ni : 1,91, Co : 1,88 et La : 1,10) [2].

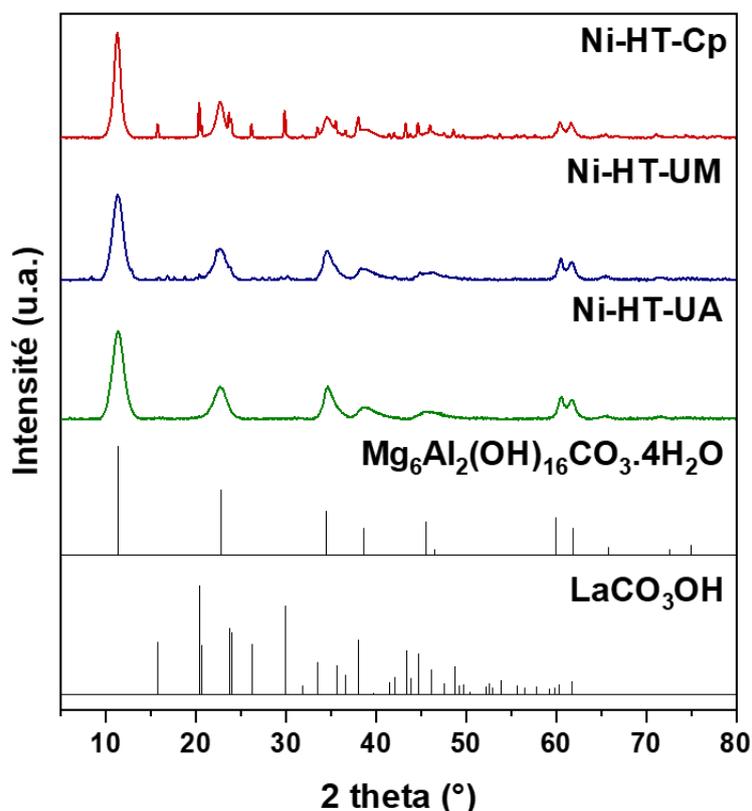


Figure 1: Diffractogrammes de rayons X du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS N° 22-0700), LaCO_3OH (JCPDS N° 49-0981).

L'intensité des raies liées à la phase LaCO_3OH diminue en appliquant les ultrasons pendant la seule étape de précipitation (Ni-HT-UM). Cela indique une diminution de la quantité totale de ces composés et une plus grande incorporation des ions lanthane dans la structure lamellaire. En revanche, seules les raies de diffraction de la structure hydrotalcite ont été détectées dans l'échantillon (Ni-HT-UA) préparé et mûri par les ultrasons. De plus, la différence observée dans l'intensité des sept raies caractéristiques de la phase HDL indique une perte de cristallinité suite à l'application des ondes ultrasonores. Ceci est dû à la déformation des couches brucite suite à l'incorporation des ions lanthane caractérisés par un rayon ionique plus grand que celui des autres ions présents [3]. Ces résultats montrent l'incorporation totale et complète des ions La^{3+} par l'application des ultrasons durant les étapes de précipitation et de maturation. Ceci est dû à l'effondrement violent des microbulles issues du phénomène de la cavitation acoustique. Cela conduit à des microjets et à des ondes de choc qui entraînent des collisions

interparticulaires provoquant un transfert de masse rapide, ce qui conduit à une plus grande incorporation d'ions lanthane dans les couches brucite [4].

Une autre indication sur l'incorporation totale d'ions lanthane dans les couches de type brucite est fournie par le calcul des paramètres de maille. Une structure hydroxycarbonate est caractérisée par une symétrie rhomboédrique. Le paramètre « a » correspond à la distance moyenne entre deux ions métalliques dans la couche brucite, tandis que le paramètre « c » correspond à la distance entre les couches [5]. Le paramètre « a » a été calculé à partir de la première raie du doublet à environ $2\theta = 60^\circ$ en utilisant la relation suivante : $a = 2 \times d(110)$. Le paramètre « c » est calculé à partir de la position de la raie ($2\theta = 11,3^\circ$) selon la relation suivante : $c = 3 \times d(003)$ [6]. Les deux paramètres de maille de ces trois échantillons sont groupés dans le tableau 1.

Echantillon	a (Å)	c (Å)
Ni-HT-Cp	3,0500	23,059
Ni-HT-UM	3,0572	23,441
Ni-HT-UA	3,0581	23,491

Tableau 1: Paramètres de maille des matériaux HDL ($Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques.

Les valeurs regroupées dans le tableau 1 montrent que les solides préparés par l'assistance d'ultrasons dans l'une des étapes de synthèse sont caractérisés par des paramètres de maille plus élevés. Cela indique l'incorporation de lanthane car le La^{3+} a le plus grand rayon ionique et, par conséquent, l'augmentation du paramètre « a » est liée à l'expansion de la distance cation-cation dans la couche brucite résultant de l'incorporation de lanthane. En outre, le La^{3+} a une faible capacité de polarisation. Cela entraîne une diminution des forces électrostatiques entre les couches de brucite [7]. Par conséquent, l'épaisseur couche-intercouche est modifiée et le paramètre « c » augmente.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est largement employée dans la caractérisation structurale des hydroxydes doubles lamellaires [8]. La figure 2 présente les spectres infrarouges des trois échantillons préparés sous différentes conditions dans la région comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} . Le spectre infrarouge d'un matériau HDL où les ions carbonates constituent l'anion de compensation peut être divisé en trois régions différentes. La première est la zone de faible nombre d'onde (ν) entre 500 et 900 cm^{-1} . La deuxième correspond à la gamme du nombre d'onde de 1300 à 1750 cm^{-1} . La dernière région est située aux nombres

d'onde élevés ($3440 < \nu < 3550 \text{ cm}^{-1}$). Chaque bande dans ces zones réfère à des vibrations de liaisons provenant des différents constituants du matériau HDL (anions, groupements moléculaires et molécules d'eau) [9].

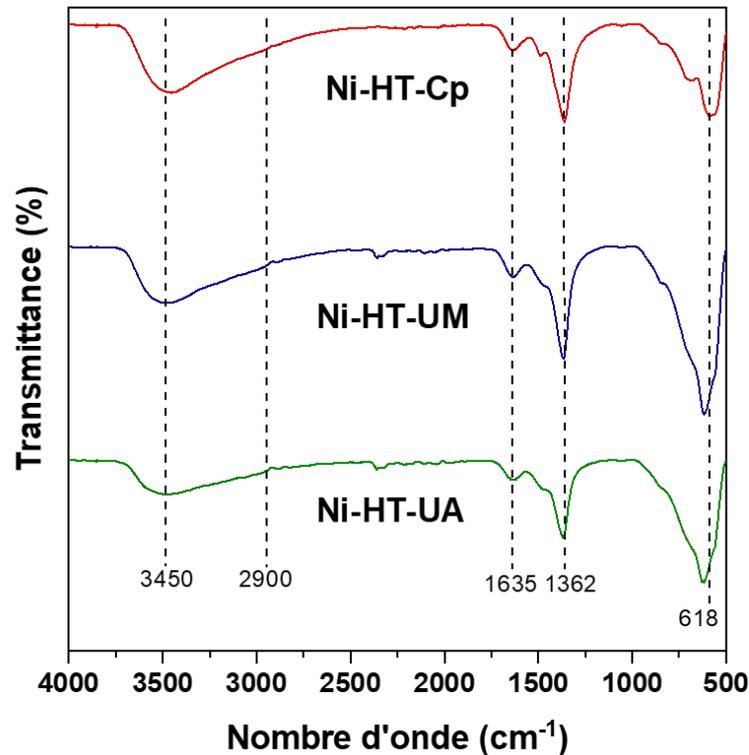


Figure 2: Spectres infrarouges du matériau HDL ($\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1.8}\text{La}_{0.2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques.

L'allure générale de ces spectres est commune aux spectres des matériaux HDL rapportés dans la littérature. La large bande observée aux alentours de 3450 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons hydrogènes des groupements hydroxyles (O-H) liés aux cations présentes dans les feuillets brucite (M-OH) (M = Ni, Mg, Al, La) et dans les molécules d'eau (H-OH) présentes dans la région interlamellaire [10]. Un épaulement situé entre 2900 et 3000 cm^{-1} correspond à un second type de vibration hydroxyle, résultant de l'interaction entre les molécules d'eau et les anions carbonates présents en interfeuillelet [11]. De même, un épaulement est observé dans la zone (900 - 950 cm^{-1}) dû à la flexion du groupement hydroxyle (OH). La bande centrée à 1635 cm^{-1} est due à la vibration de flexion des molécules d'eau situées dans l'espace interfeuillelet et adsorbées sur la surface du matériau [12]. De plus, la bande étroite à 1362 cm^{-1} est attribuée à l'élongation asymétrique de la liaison (C=O) des anions carbonates (CO_3^{2-}) [13]. Les bandes observées aux faibles nombres d'onde ($500 < \nu < 900 \text{ cm}^{-1}$) dont la plus

claire est observée aux alentours de 618 cm^{-1} , sont causées par les vibrations du réseau M-O dans les différentes liaisons (M-OH, M-O et O-M-O) avec M = Ni, Mg, Al, La [14].

En observant les spectres des deux échantillons préparés par l'assistance d'ultrasons (Ni-HT-UM et Ni-HT-UA), il y a un léger déplacement vers des nombres d'onde plus élevés des deux bandes liées aux vibrations des liaisons dans les couches brucites. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation de la force de liaison M-OH suite à l'augmentation de la teneur en lanthane dans les feuillets causée par l'application des ultrasons [15].

Ni-HT-Cp, Ni-HT-UM et Ni-HT-UA ont été également caractérisés par analyse thermique (ATD/ATG). Les profils ATD sont présentés dans la figure 3. A 500 °C , les précurseurs HDL sont complètement détruits. La décomposition d'un matériau à structure hydrotalcite se déroule en trois étapes qui diffèrent par la température à laquelle se produit la perte de masse [16]. Les deux premiers pics correspondent à l'élimination de l'eau physisorbée et de l'eau en intercouche ($< 200\text{ °C}$) tandis que le troisième pic est associé à la déshydroxylation des couches et à la décomposition des anions intercouche ($200 < T < 400\text{ °C}$). En outre, un quatrième pic endothermique est observé dans les profils ATD de l'échantillon préparé par la méthode classique de co-précipitation (Ni-HT-Cp) et de l'échantillon préparé sous ultrasons mais mûri dans l'étuve durant 18 h (Ni-HT-UM). Il est attribué à la décomposition du carbonate de lanthane ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$) [17]. Ceci est en accord avec l'observation des composés contenant du lanthane dans les diffractogrammes de ces deux échantillons (Figure 1). Dans le matériau préparé et mûri par les ultrasons (Ni-HT-UA), ce pic supplémentaire n'est pas détecté. Ces résultats confirment l'incorporation totale de La^{3+} dans les couches de brucite. Rives et Kannan ont attribué la présence d'un quatrième pic lors de la décomposition de l'hydrotalcite à la présence de carbonates fortement liés aux couches brucite [18]. Daza et al. ont expliqué que ceci est dû à la déposition des complexes métalliques à la surface externe du matériau à structure hydroxydes doubles lamellaires et par conséquent la décomposition des carbonates à des températures supérieures [19].

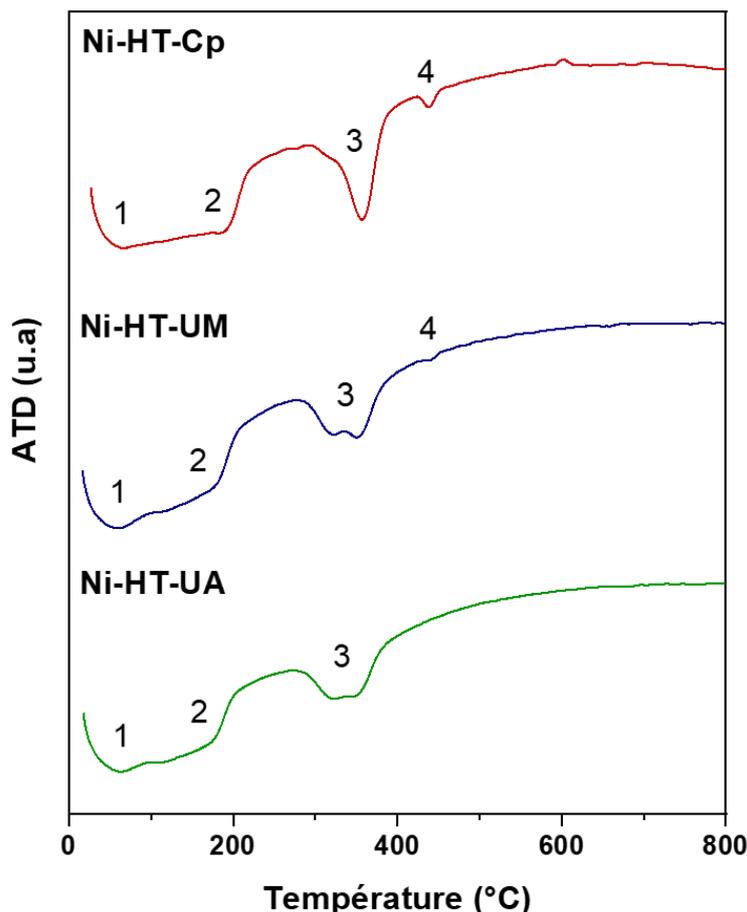


Figure 3: Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) du matériau HDL ($Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques.

L'effondrement de la structure hydrotaalcite entraîne la formation d'oxydes métalliques. Il en résulte une perte de masse suite à l'élimination du CO_2 et de H_2O . La décomposition sous air du matériau préparé est décrite par l'équation chimique théorique suivante :



Les pertes de masse expérimentales sont déterminées à partir des courbes ATG (Annexe 1). Les pertes de masse expérimentales sont 37,88% pour Ni-HT-Cp, 38,54% pour Ni-HT-UM et 39,36% pour Ni-HT-UA, tandis que la perte de masse théorique est de 35,97%. Les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques. De plus, une légère différence est observée dans la perte de masse des solides préparés par les ultrasons par rapport à la perte de masse détectée dans le solide préparé par la méthode classique. Les trois échantillons ont été calcinés à 800 °C durant 4 h afin d'obtenir les oxydes mixtes. Ces oxydes ont été également caractérisés par plusieurs techniques de caractérisation.

Les diffractogrammes de rayons X des oxydes mixtes issus de la calcination de ces trois matériaux HDL sont présentés dans la figure 4.

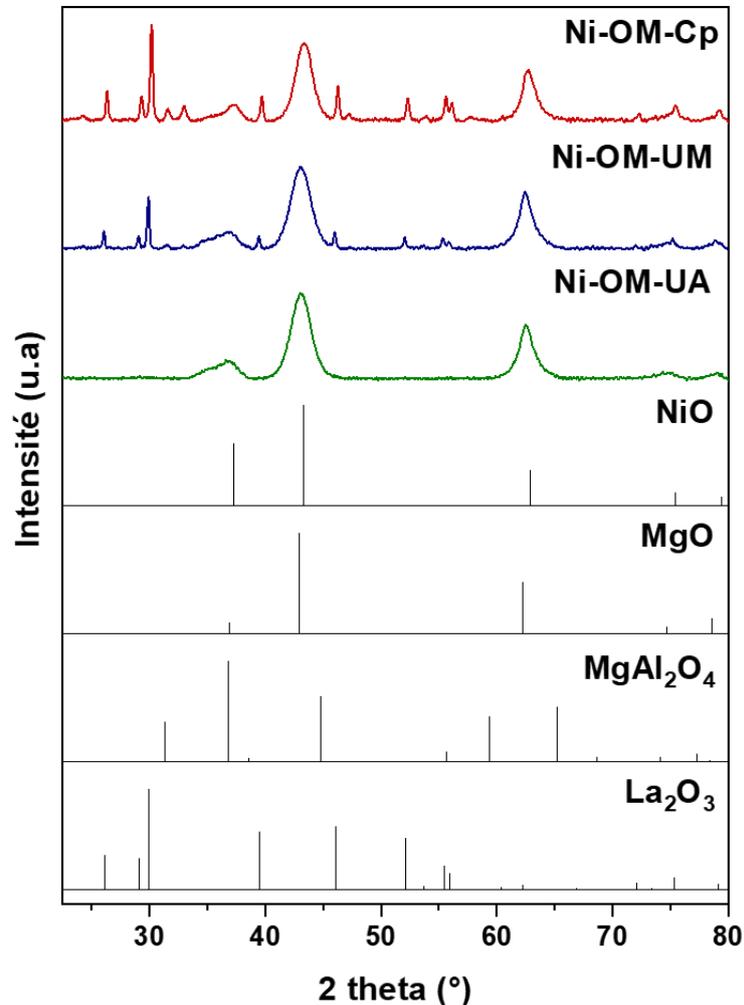


Figure 4: Diffractogrammes de rayons X des oxydes mixtes issus de la calcination des matériaux HDL à 800 °C (1 °C.min⁻¹), NiO (JCPDS N° 44-1159), MgO (JCPDS N° 43-1022), MgAl₂O₄ (JCPDS N° 21-1152), La₂O₃ (JCPDS N° 05-0602).

Les analyses révèlent la destruction totale de la phase hydrotalcite après traitement thermique à 800 °C (1 °C.min⁻¹, 4 h) et la formation de phases cristallines. Dans l'échantillon Ni-OM-Cp il y a détection des phases MgO, NiO, MgAl₂O₄, et MgNiO₂. En outre, d'autres composés issus de la décomposition des carbonates identifiés dans les profils DRX des précurseurs HDL, tels que La₂O₃ et LaNiO₃ ont été également détectés. Dans les échantillons préparés par l'assistance d'ultrasons, seules les raies des principaux oxydes mixtes de Mg(Ni,Al)O avec une structure de périclase ont été observées. Cela indique une meilleure distribution du lanthane à la surface du matériau en raison des effets mécaniques des jets et des ondes de choc provenant de l'effondrement des bulles formées [4].

Les oxydes mixtes ont été analysés par physisorption d'azote liquide à - 196 °C. Les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ des échantillons calcinés sont présentées dans la figure 5.

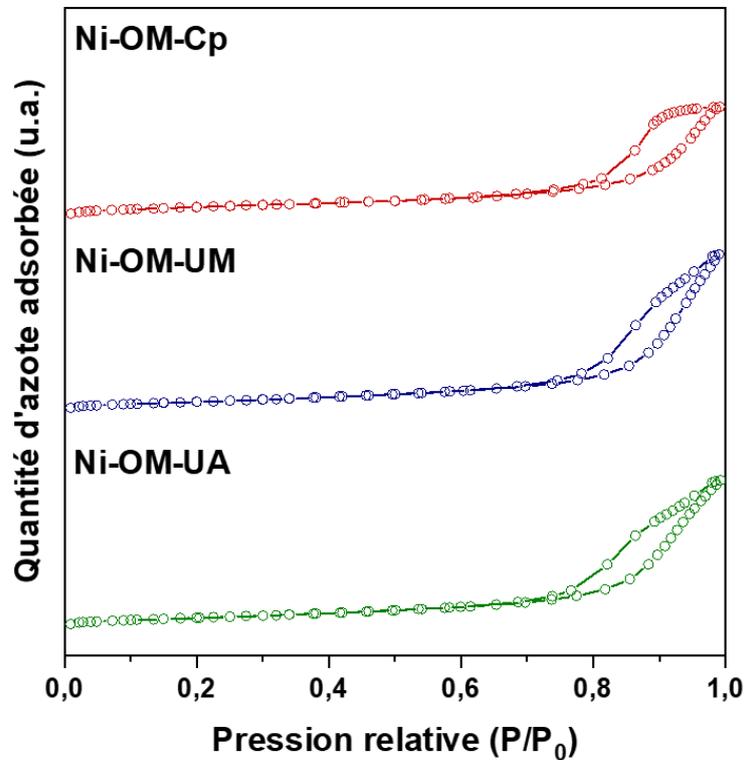


Figure 5: Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ des oxydes mixtes.

Pour tous les échantillons, nous observons une isotherme de type IV(a) avec une large boucle d'hystérésis de type H₃. Aux petites valeurs de la pression relative (P/P_0), il y a adsorption d'une monocouche, tandis qu'à partir de $P/P_0 = 0,8$, l'adsorption se fait sous forme de multicouches où la condensation se réalise, entraînant une forte augmentation du volume d'adsorption. Cela indique la présence de matériaux mésoporeux dont la taille de pores varie entre 2 et 50 nm selon la classification IUPAC [20]. En outre, la forme de la boucle d'hystérésis indique que les échantillons ont des agrégats non rigides de particules semblables à des plaquettes qui forment des pores en forme de fente [21]. Comme l'illustre la figure 5, l'utilisation d'irradiations ultrasoniques pendant la synthèse entraîne des modifications de la forme et de la taille des pores. Ceci est mis en évidence par la modification des formes d'isothermes. En outre, la forme asymétrique des boucles d'hystérésis dans les échantillons préparés par les ultrasons indique une modification de la taille et/ou de la forme des pores [22]. Ceci est montré par la distribution du diamètre ou la taille des pores des oxydes mixtes (Figure 6).

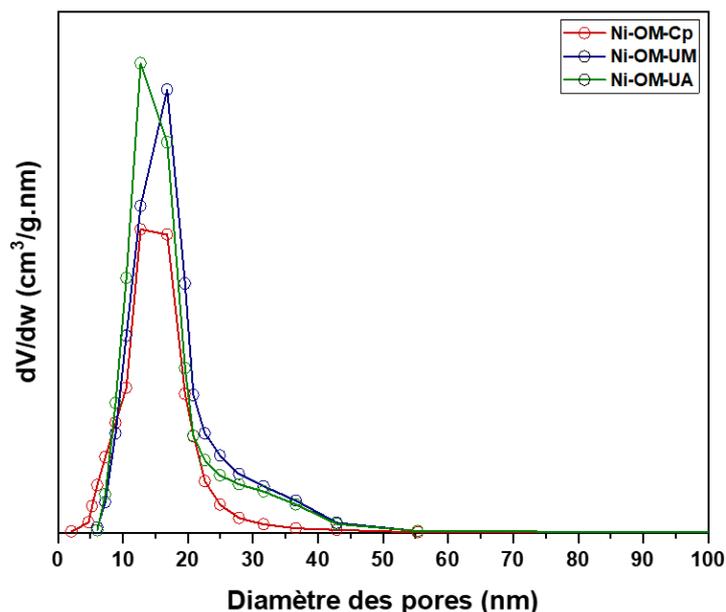


Figure 6: Distribution du diamètre des pores des oxydes mixtes.

La distribution de la taille des pores de ces échantillons est déterminée par la méthode BJH appliquée à la branche de désorption. Les courbes obtenues montrent une distribution unimodale. Le diamètre des pores varie entre 8 et 22 nm, ce qui constitue une autre indication sur la formation de matériaux mésoporeux. De plus, il y a absence des pores de petite taille (<2 nm) qui correspond aux micropores et des pores de grande largeur (macropores) caractérisés par une taille des pores supérieure à 50 nm [20]. Cela révèle l'uniformité de la structure poreuse. D'après ces courbes, la valeur de la taille moyenne est déterminée. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 2 où les deux échantillons issus des précurseurs préparés par l'assistance d'ultrasons sont caractérisés par une taille moyenne des pores plus grande.

Les autres propriétés texturales ont été calculées à partir des isothermes, en utilisant les algorithmes spécifiques et les valeurs sont présentées dans le tableau 2. D'après ces valeurs, il y a une augmentation de la surface spécifique de 157 à 172 m².g⁻¹ suite à l'application d'ultrasons durant l'étape de précipitation. Par comparaison entre les échantillons Ni-OM-UM et Ni-OM-UA, une légère différence dans la valeur de la surface est observée. Cela indique que l'étape de maturation dans l'étuve à 60 °C durant 18 h n'a pas d'effet remarquable sur les propriétés texturales après la réalisation de précipitation sous des irradiations ultrasoniques. En outre, l'application d'ultrasons dans la synthèse de composés HDL a entraîné une réduction significative de la durée totale de préparation de 19 h 15 min à 1 h 15 min.

Echantillon	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{p}^{b} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyenne des pores ^c (nm)
Ni-OM-Cp	157	0,48	13,72
Ni-OM-UM	172	0,78	15,68
Ni-OM-UA	170	0,74	14,21

Tableau 2: Surfaces spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes.

^a : calculé par l'algorithme BET dans la gamme P/P₀ de 0,10 à 0,25

^b : calculé par la méthode BJH en utilisant P/P₀ à 0,95

^c : déterminé en utilisant la distribution de la taille des pores estimée par la méthode BJH

En outre, une augmentation du volume des pores et de la taille moyenne des pores a été observée. L'augmentation de la S_{BET} est liée à la prévention de l'agglomération des particules pendant la nucléation et la croissance des cristaux par l'application d'ultrasons. De plus, les microjets issus de l'effondrement violent des bulles de cavitation choquent la surface des particules, ce qui entraîne leur fragmentation et par conséquent la réduction de leur taille [23]. En résumé, l'application d'ultrasons comme modification de la méthode classique de co-précipitation a permis de contrôler la taille des cristaux et d'éviter leur agglomération.

D'après la caractérisation de ces trois matériaux, nous pouvons conclure que l'application d'ultrasons durant les deux étapes constituant la méthode classique de co-précipitation conduit à l'incorporation totale des ions lanthane dans la structure lamellaire. De plus, d'après l'analyse des propriétés texturales, le phénomène de la cavitation acoustique a conduit à une augmentation de 10% en surface spécifique et de 63% en volume des pores par rapport aux oxydes mixtes issus du traitement thermique de l'échantillon préparé par voie conventionnelle. Ces meilleures propriétés ont été obtenues avec une durée totale de synthèse de 1 heure 15 minutes.

1.2. Effet de la durée d'irradiation ultrasonique durant l'étape de précipitation

Afin d'étudier l'effet de la durée d'irradiation ultrasonique durant l'étape de précipitation, deux échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions (60 °C, 360 W.L⁻¹, mode continu, précipitation et maturation sous ultrasons). La seule différence est la durée de la précipitation. L'un durant 45 min, déjà mentionnée dans la section précédente par Ni-HT-UM est maintenant Ni-HT-45 et le deuxième échantillon est nommé Ni-HT-15 puisqu'il est préparé sous ultrasons pendant 15 min.

Les profils de diffraction de rayons X de Ni-HT-45 et Ni-HT-15 sont présentés dans la figure 7.

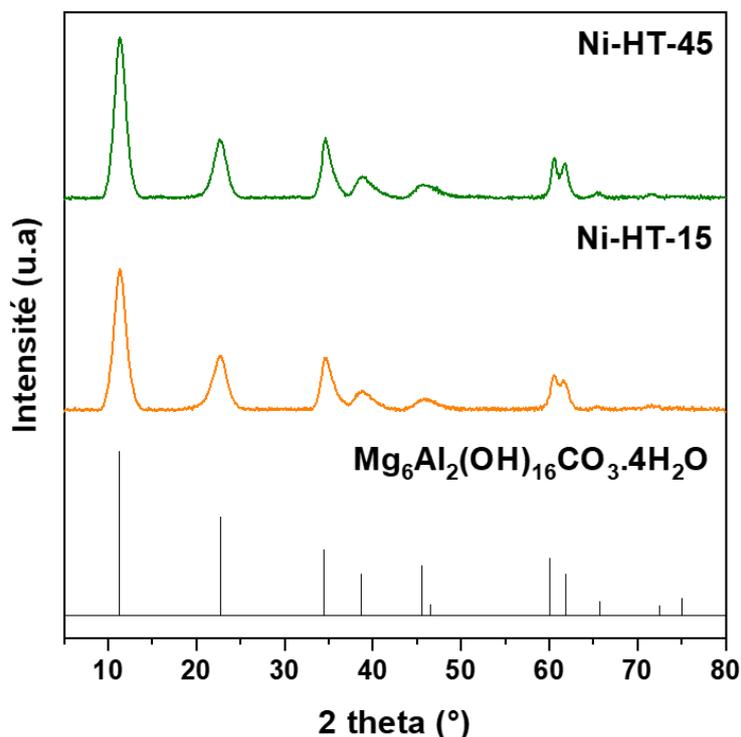


Figure 7: Diffractogrammes de rayons X du matériau HDL ($Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) préparé à différentes durées d'irradiations ultrasonique durant l'étape de précipitation, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (JCPDS N° 22-0700).

A partir de l'équation de Scherrer, la taille de cristallites est calculée pour ces deux échantillons. Les résultats montrent une diminution de la taille des cristallites de 6 à 5,18 nm en réduisant le temps d'irradiation de 1 h 15 min à 45 min.

Les oxydes mixtes issus de la calcination de ces matériaux sont caractérisés par la physisorption d'azote liquide. Les isothermes d'adsorption et de désorption ont apporté des précisions sur leur porosité (Figure 8).

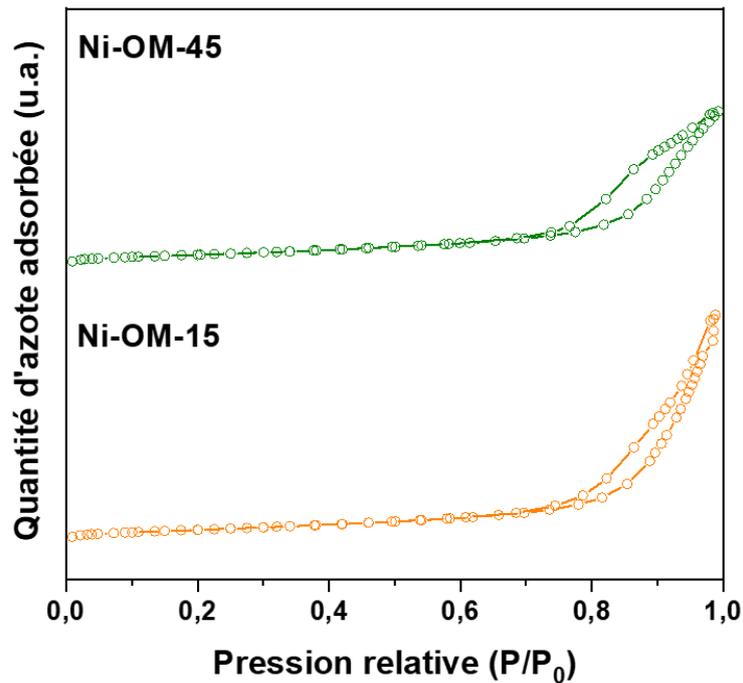


Figure 8: Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ des oxydes mixtes Ni-OM-45 et Ni-OM-15.

D'après la forme de ces isothermes, il y a une modification de la forme de boucle d'hystérésis dans les oxydes mixtes (Ni-OM-15). La boucle d'hystérésis est plus étroite et les branches d'adsorption et de désorption ne sont pas parallèles. Cela indique la modification des pores en termes de taille et/ou de forme en comparaison avec l'échantillon préparé durant 45 min (Ni-OM-45) [24]. Le calcul de la taille moyenne des pores (Tableau 3) montre une augmentation de taille de 14,21 à 15,74 nm pour les oxydes mixtes (Ni-OM-15). De plus, la figure 9 montre une distribution moins uniforme de la taille des pores dans Ni-OM-15 que celle de Ni-OM-45.

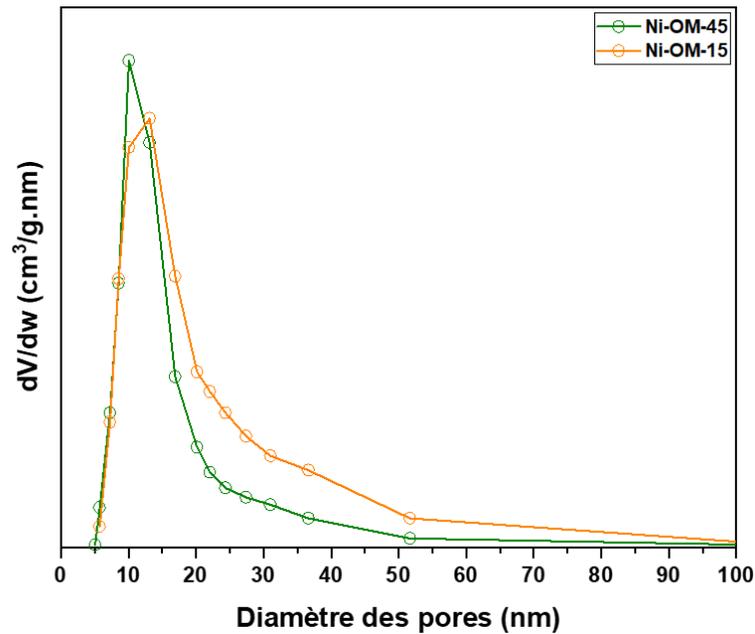


Figure 9: Distribution de la taille des pores des oxydes mixtes Ni-OM-45 et Ni-OM-15.

Dans le tableau 3, les propriétés texturales de ces deux échantillons sont regroupées. Une augmentation de la surface spécifique de 170 à 183 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ est observée en réduisant la durée de précipitation de 45 min à 15 min.

Echantillon	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyennes des pores (nm)
Ni-OM-45	170	0,74	14,21
Ni-OM-15	183	0,89	15,74

Tableau 3: Surface spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes Ni-OM-45 et Ni-OM-15.

Comme il est indiqué dans la littérature, le temps d'irradiation long a un impact positif sur la morphologie des matériaux préparés à l'aide d'ultrasons par rapport à d'autres techniques telles que l'imprégnation [25]. Cependant, plusieurs études ont recommandé d'utiliser des temps d'irradiation ultrasonique courts pendant l'étape de précipitation dans la méthode de co-précipitation. Ceci est dû au fait que lorsque des temps longs sont appliqués, le système atteint l'équilibre et la croissance des particules commence. Par conséquent, des particules plus grosses sont formées [26]. La réduction de la taille des particules est due à l'augmentation du taux de nucléation par l'effondrement violent des bulles, qui empêche l'agglomération et la croissance des particules. La réduction du nombre d'agglomérations entraîne une augmentation de la surface. La caractérisation structurale et texturale des échantillons Ni-HT-45 et Ni-HT-15 et

des oxydes mixtes correspondants montre que l'application des ultrasons pour une durée totale de 45 min (15 min de précipitation + 30 min de maturation) conduit à des matériaux caractérisés par une surface spécifique et un volume de pores plus élevés et une taille de cristallites plus faible.

1.3. Effet de la température

Toutes les synthèses présentées ont été réalisées à une température de 60 °C. Dans cette section, nous allons étudier l'effet de la température en préparant le même matériau à température ambiante (20 °C) et à 60 °C. L'échantillon préparé à 60 °C est nommé Ni-HT-60 (Ni-HT-15 dans le dernier paragraphe) tandis que le solide préparé dans les mêmes conditions (15 min de précipitation + 30 min maturation sous ultrasons, densité de puissance 360 W.L⁻¹ en mode continu) mais à la température ambiante est indiqué par Ni-HT-20.

La température est l'un des paramètres qui influencent l'activité sonochimique. La fréquence appliquée appartient au domaine des basses fréquences (22 kHz). Pour cette gamme de fréquences, les effets physiques des ultrasons sont prédominants et par conséquent une augmentation de la température sera détectée. Le contrôle de la température de travail est très important pour éviter les "fausses sonochimies" ou en anglais « false sonochemistry ». Ce terme est attribué aux cas où les effets bénéfiques d'une synthèse ultrasonique sont liés à tort aux effets des irradiations ultrasoniques mais en fait à une modification de la température. Ainsi, lorsque la synthèse a lieu à 60 °C (Ni-HT-60), de l'eau chaude devra être ajoutée régulièrement pour maintenir la température pendant la synthèse. De même, à 20 °C (Ni-HT-20), de l'eau froide a été ajoutée pour éviter toute augmentation de la température. La variation de la température affecte fortement les propriétés du liquide utilisé (viscosité, volatilité et densité) [27]. Chaque liquide possède sa plage optimale d'intensité de cavitation. Comme indiqué ci-dessus, le liquide utilisé est l'eau dont la plage de température dans laquelle l'intensité de cavitation atteint 70% à 100% se situe entre 20 et 50 °C [28]. En général, l'augmentation de la température de fonctionnement entraîne une augmentation de la pression de vapeur du liquide et une diminution de la viscosité du liquide ou de sa tension superficielle. Ces conséquences entraînent une diminution du seuil de cavitation et une formation plus facile des bulles. Cependant, les bulles formées contiennent plus de vapeur, ce qui réduit les effets sonochimiques puisque la teneur élevée en vapeur amortit l'implosion des bulles [29], [30].

Les valeurs de la taille moyenne des cristallites calculées à partir des raies de diffraction de ces deux matériaux représentées dans la figure 10 et les propriétés texturales obtenues à partir

des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote liquide (non présentées) sont rassemblées dans le tableau 4.

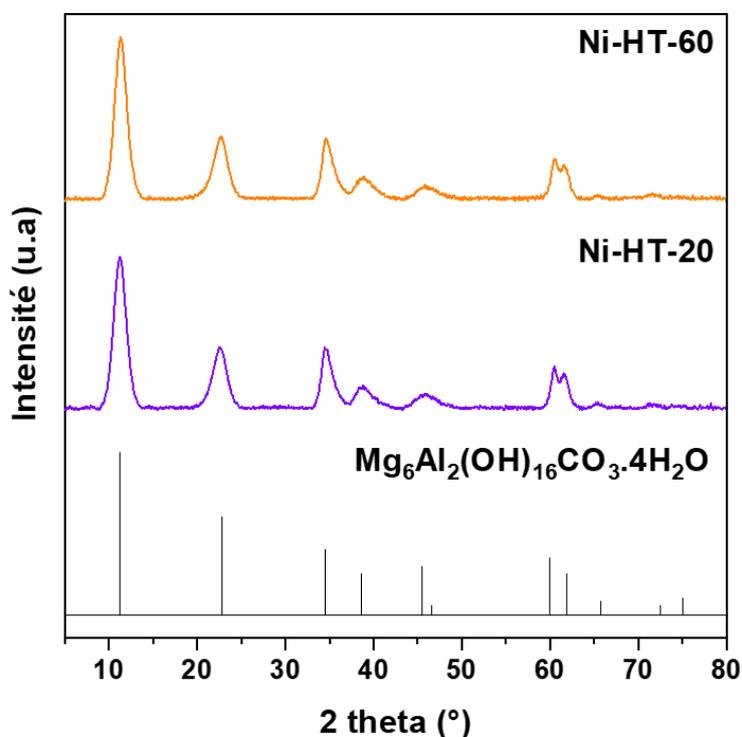


Figure 10: Diffractogrammes de rayons X du matériau HDL ($Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) préparé à différentes températures, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (JCPDS N° 22-0700).

Echantillon	Taille moyenne des cristallites (nm)	S_{BET} (OM) ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p (OM) ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Taille moyenne des pores (nm)
Ni-HT-60	5,18	183	0,89	15,74
Ni-HT-20	4,88	187	1,11	17,78

Tableau 4: Taille de cristallites des matériaux HDL ($Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) et propriétés texturales des oxydes mixtes préparés à différentes températures.

À la température ambiante, une réduction de 6% de la taille des cristallites par rapport à celle préparée à 60 °C est remarquée. Cette différence peut être due à l'atténuation de l'effondrement des bulles en opérant à haute température. De même, une légère différence est observée dans les valeurs de la surface spécifique et le volume de pores entre les deux échantillons. La surface augmente de 183 à 187 $m^2 \cdot g^{-1}$ et le volume de pores de 0,89 à 1,11 $cm^3 \cdot g^{-1}$. La synthèse à température ambiante est d'une grande importance à l'échelle industrielle car cela réduit

considérablement les coûts de préparation de ces matériaux. Dans les sections suivantes, toutes les synthèses sont réalisées à température ambiante.

1.4. Effet de la densité de puissance

Trois valeurs de densité de puissance ont été étudiées : 90, 180 et 360 W.L⁻¹. Les profils DRX des solides préparés sous différentes densités de puissance sont représentés dans la figure 11. D'après ces diffractogrammes, il y a formation d'une structure HDL pure quelle que soit la puissance d'irradiation. Le calcul de la taille des cristallites montre une légère différence entre les trois échantillons (entre 4,88 et 4,65 nm). Cependant, d'après les propriétés texturales rapportées dans le tableau 5 calculées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (Figure 12), il y a une variation remarquable dans les valeurs de ces propriétés.

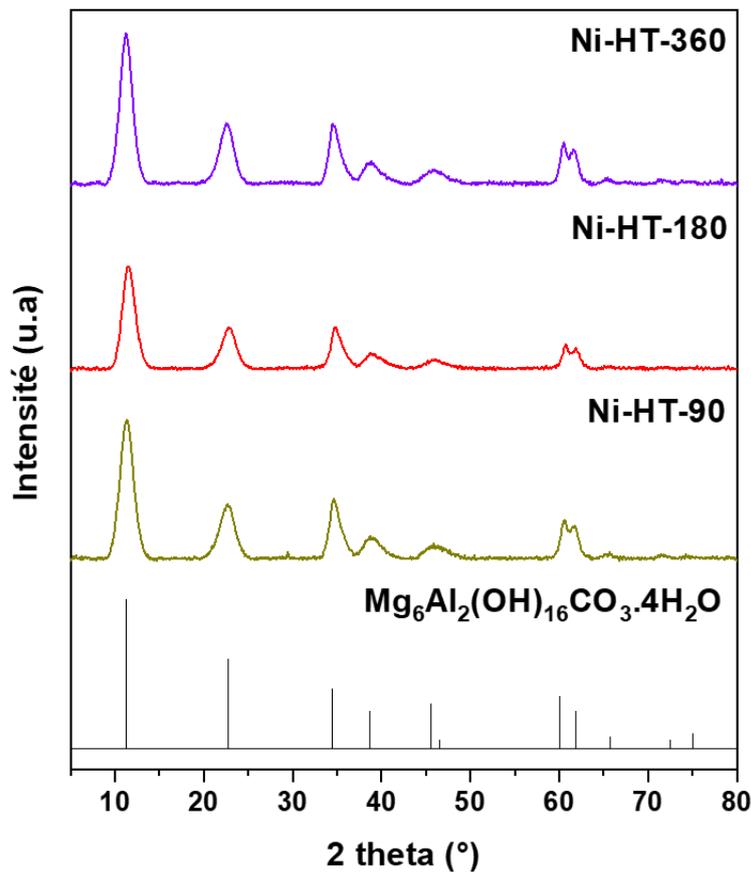


Figure 11: Diffractogrammes de rayons X d du matériau HDL ($Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) préparé sous différentes densités de puissance, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (JCPDS N° 22-0700).

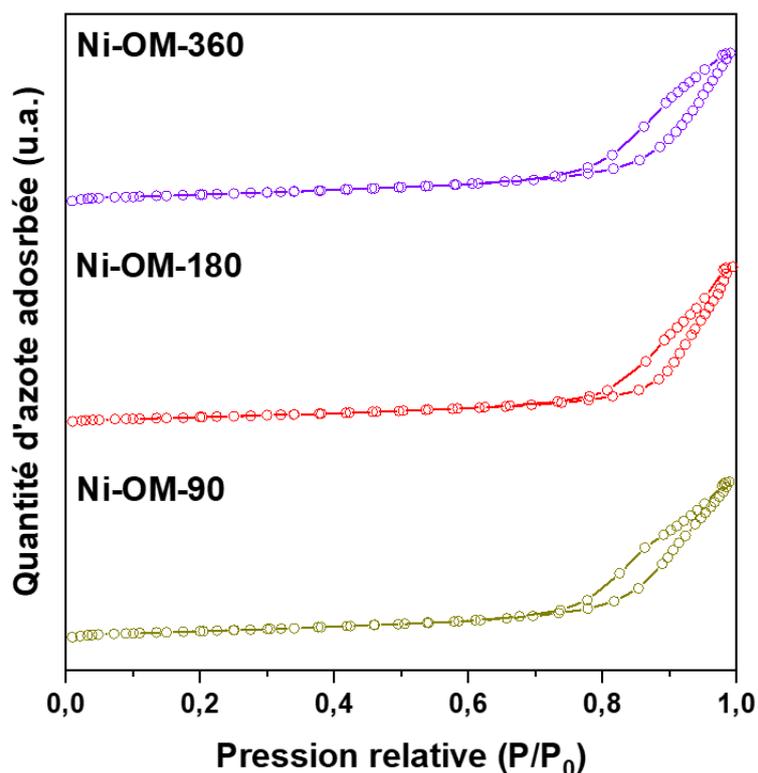


Figure 12: Isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différentes densités de puissance.

Echantillon	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _p (cm ³ ·g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (nm)
Ni-OM-360	187	1,11	17,78
Ni-OM-180	180	0,87	15,68
Ni-OM-90	153	0,54	18,28

Tableau 5: Surface spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différentes densités de puissance.

D'après le tableau 5, nous remarquons qu'en diminuant la densité de puissance ultrasonique de 360 à 180 W.L⁻¹, il y a une légère diminution de la surface spécifique de 187 à 180 m².g⁻¹. Ceci est important d'un point de vue économique car la diminution de la densité de puissance à la moitié entraîne une réduction significative de la consommation d'énergie tout en maintenant l'apport des ultrasons sur les caractéristiques physicochimiques des matériaux préparés. Une autre diminution de la densité de puissance à 90 W.L⁻¹ entraîne une diminution significative du S_{BET} de 180 à 153 m².g⁻¹. Cela indique qu'il existe un effet de seuil de la densité de puissance ultrasonore. En d'autres termes, il existe une valeur minimale de densité de puissance qui

conduit à l'amélioration des propriétés texturales et structurales des oxydes mixtes issus du traitement thermique des matériaux HDL.

D'après la littérature, le phénomène de la cavitation acoustique empêche la croissance des cristaux en augmentant le taux de nucléation. Ce dernier est lié à la puissance appliquée. Lorsque la puissance appliquée augmente, le taux de nucléation augmente également, ce qui entraîne la production de cristaux plus petits. Ceci est dû à l'augmentation des microbulles dans la solution et à l'augmentation de la différence de température et de pression. Ces conséquences conduisent à un effondrement plus violent des bulles et, par conséquent, à la formation de cristaux plus petits [26]. Cela est la cause principale de la différence remarquée en termes des propriétés texturales entre les deux échantillons Ni-OM-360 et Ni-OM-90. En revanche, d'après l'analyse DRX il est difficile de calculer avec une grande précision la taille des cristallites et d'affirmer l'hypothèse.

1.5. Effet du mode de fonctionnement

À notre connaissance, aucune étude montre l'effet du mode de fonctionnement sur la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires par les ultrasons. Le rapport cyclique est défini comme le rapport entre le temps pendant lequel les ultrasons sont activés et le temps total pendant lequel les irradiations sont activées et désactivées. Les rapports cycliques peuvent être continus (100% on) ou pulses (<100% on). Cependant, le rapport cyclique joue un rôle important dans de nombreux domaines dans lesquels les irradiations ultrasoniques sont appliquées, comme la médecine, l'extraction de composés phénoliques, ... [31]–[33].

Dans ce travail, deux modes de fonctionnement sont étudiés, continu (Ni-HT-P) et pulse (Ni-HT-C) (50%) qui est constitué d'irradiations alternatives, 500 ms on et 500 ms off. La caractérisation de ces échantillons montre qu'il y a une petite différence dans les caractéristiques des matériaux préparés sous irradiation ultrasonique en mode continu ou en mode pulse. Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ (Figure 13) montrent une forme presque similaire dans la forme de la boucle d'hystérésis indiquant une légère différence dans les propriétés texturales.

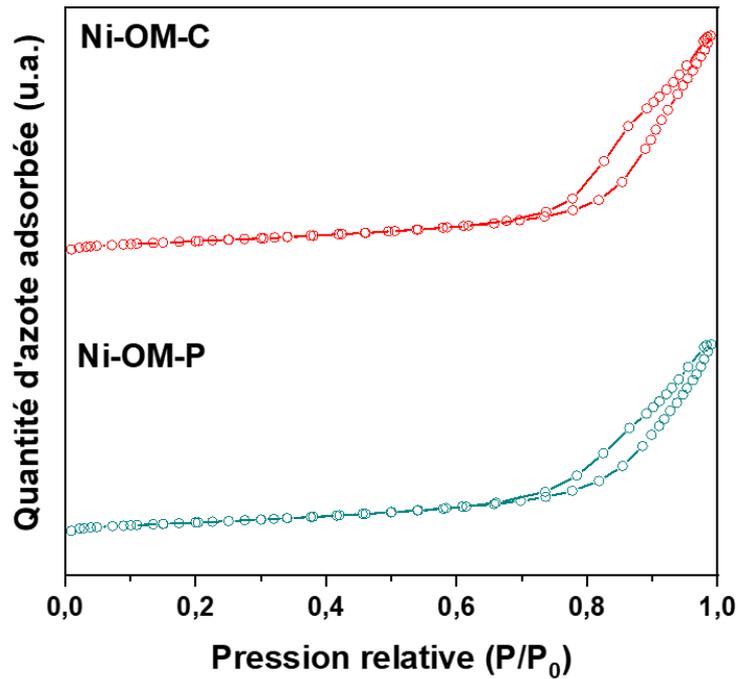


Figure 13: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différents modes de fonctionnement.

Ceci est confirmé par les valeurs de la surface spécifique et du volume des pores rapportés dans le tableau 6. Il n'y a pas une grande différence dans les propriétés texturales des oxydes mixtes issus du traitement thermique des matériaux HDL préparés par les deux modes de fonctionnement. Les oxydes Ni-OM-C se caractérisent par une surface spécifique un peu plus grande que celle de Ni-OM-P.

Echantillon	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Taille moyenne des pores (nm)
Ni-OM-C	180	0,87	15,68
Ni-OM-P	174	0,75	14,45

Tableau 6: Surfaces spécifique, volume et tailles moyenne des pores des oxydes mixtes issus des HDL préparés sous différents modes de fonctionnement.

Ceci est dû au fait que l'application du mode continu implique un long temps d'exposition des ultrasons au mélange réactionnel. Cela entraîne la formation d'un plus grand nombre de bulles de cavitation dont l'effondrement violent provoque des ondes de choc à haute énergie. Cependant, l'application du mode pulse est préférable dans de nombreuses applications, car l'utilisation d'un mode continu pendant une longue période peut endommager les transducteurs qui génèrent les ondes ultrasonores. En outre, l'application du mode continu entraîne une

production excessive de chaleur et une efficacité énergétique moindre [34]. Mais dans cette étude, le mode continu est appliqué pendant une courte période de 45 minutes. Par conséquent, les transducteurs ne sont pas endommagés. Comme le montre le tableau 6, l'application du mode pulse conduit à la formation d'un matériau HDL caractérisé par des propriétés optimales. Cela indique que l'utilisation du mode pulse peut-être une solution pour obtenir des matériaux avec de bonnes propriétés et une consommation d'énergie réduite.

Pour résumer cette partie, toutes les caractérisations physicochimiques effectuées sur le matériau à structure HDL ayant la formulation $Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$ ont confirmé la formation de la structure lamellaire par l'application de la méthode classique de co-précipitation et par l'implication des irradiations ultrasoniques. Les résultats ont montré que l'application du phénomène de la cavitation acoustique durant les étapes de précipitation et de maturation conduit à l'incorporation totale des ions lanthane dans les couches brucite. De plus, les échantillons préparés par l'assistance d'ultrasons se caractérisent par une taille de cristallite plus petite, une surface spécifique plus grande ainsi qu'un volume de pores plus large. L'optimisation de différents paramètres a montré qu'une densité de puissance de 360 W.L^{-1} en mode continu pour une durée totale de 45 minutes et à température ambiante sont les meilleures conditions pour améliorer significativement les propriétés structurales et texturales du matériau HDL et des oxydes mixtes qui en sont issus.

Dans la partie suivante, l'échantillon préparé par la voie conventionnelle et celui préparé dans les meilleures conditions seront caractérisés par microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX) et par la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX). L'objectif est de mieux étudier les apports d'ultrasons sur les propriétés structurales et morphologiques du matériau préparé.

2. Caractérisation approfondie

2.1. Microscopie Electronique à Balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX)

La morphologie de la surface a un impact important sur les performances des matériaux HDL et des oxydes mixtes issus par traitement thermique. En effet, l'application des hydroxydes doubles lamellaires consiste en l'adsorption/diffusion de réactifs et de produits [35]. Plusieurs travaux ont étudié la morphologie des HDL par MEB. Ils ont observé que la morphologie dépend de plusieurs facteurs, notamment la méthode de préparation, les conditions de synthèse (pH) et la nature des anions et des cations dans la composition des HDL [36]–[38].

La figure 14 montre les images MEB de l'échantillon préparé par la méthode classique de co-précipitation (Ni-HT-Cp) et celui préparé par les ultrasons (Ni-HT-US) dans les conditions optimales (précipitation et maturation par US, 360 W.L⁻¹, mode continu, température ambiante et durée totale de 45 min) ainsi que les images d'oxydes mixtes correspondants (Ni-OM-Cp et Ni-OM-US).

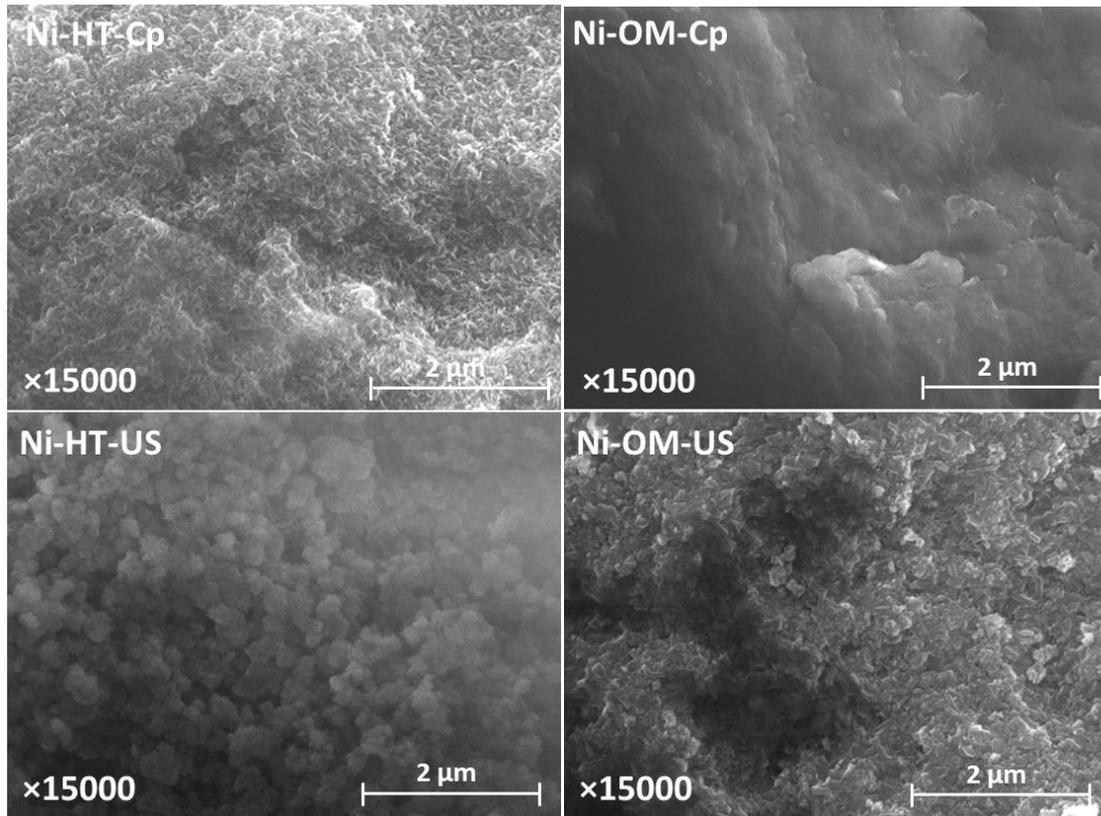


Figure 14: Images MEB des matériaux HDL Ni-HT-Cp et Ni-HT-US et des oxydes mixtes correspondants Ni-OM-Cp et Ni-OM-US.

Les micrographies du Ni-HT-Cp et du Ni-HT-US révèlent la formation de HDL avec une morphologie en rosette. La morphologie en rosette ou en rose des sables est observée dans plusieurs travaux [36], [39]. Les rosettes sont constituées de plaquettes se chevauchant dans différentes directions. D'après les images, la morphologie en rosette est plus claire dans l'échantillon préparé à l'aide d'ultrasons.

La calcination du Ni-HT-Cp entraîne la formation d'oxydes mixtes (Ni-OM-Cp) et conduit à la coalescence des plaquettes et à la formation de larges régions à surface lisse. Au contraire, les oxydes mixtes (Ni-OM-US) issus du traitement thermique du Ni-HT-US ont conservé la morphologie en plaques. En outre, nous avons détecté des agrégats ayant une morphologie en flocons avec des formes irrégulières et une exfoliation de surface notable. Ces observations

révèlent la présence de défauts et de distorsions qui jouent un rôle important dans la catalyse hétérogène [40]. Il est remarquable que l'application d'irradiations ultrasoniques conduit à la formation d'agrégats ou de particules de plus petite taille avec des pores interparticulaires plus petits.

Les images de cartographie SEM-EDX du La dans les oxydes mixtes issus des échantillons préparés par les deux méthodes (Figure 15) révèlent que l'application d'ultrasons conduit à une dispersion homogène du La à la surface.

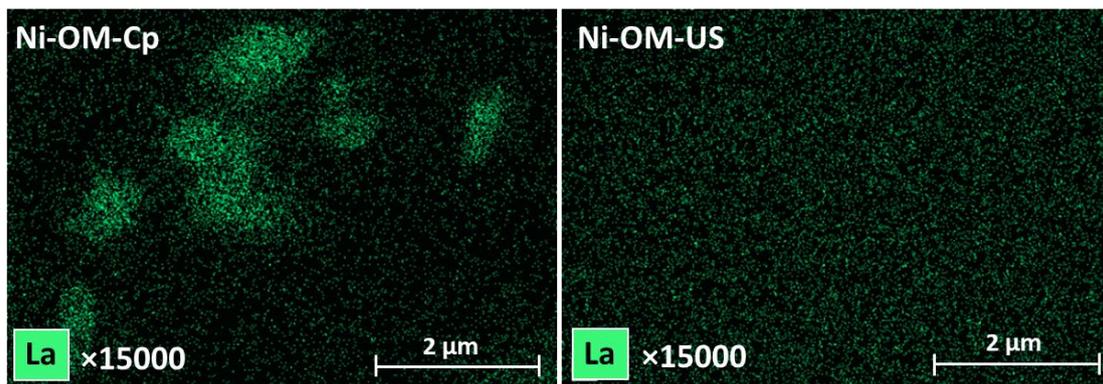


Figure 15: Cartographie du lanthane des oxydes mixtes Ni-OM-Cp et Ni-OM-US obtenus par la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX).

Cependant, dans l'échantillon préparé par la méthode de co-précipitation classique, il y a présence d'agglomérats résultant de la présence d'espèces de La_2O_3 ségréguées à la surface du solide. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par les diffractogrammes des oxydes mixtes issus de la calcination de l'échantillon (Ni-HT-Cp) qui présentaient les raies caractéristiques de la phase La_2O_3 . Au contraire, ces raies ne sont pas détectées dans les diffractogrammes de rayons X des oxydes mixtes de l'échantillon (Ni-HT-US), ce qui confirme les résultats obtenus par SEM-EDX.

2.2. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Afin d'étudier l'analyse élémentaire de la surface, une analyse SPX a été réalisée pour les échantillons (Ni-HT-Cp) et (Ni-HT-US). Les spectres SPX (Figure 16) confirment l'existence de Ni, Mg, Al, La, O et C dans les échantillons préparés.

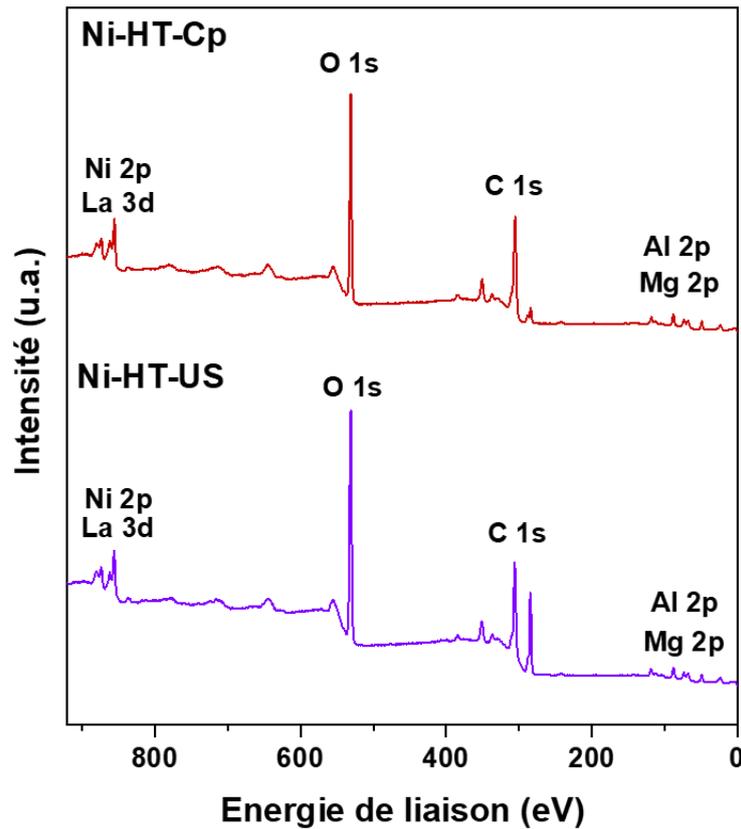


Figure 16: Spectres SPX des matériaux HDL Ni-HT-Cp et Ni-HT-US.

Les résultats de l'identification des éléments à partir de ces spectres sont présentés dans le tableau 7. Les valeurs des énergies de liaison indiquent l'état chimique dans lequel les différents éléments sont présents. Les pics C 1s sont composés de trois pics situés à environ 285, 286 et 289 eV. Le premier réfère au carbone adventice tandis que les deux autres correspondent au carbone dans le groupe carbonate [41]. Les pics O 1s sont composés de trois pics dont le principal apparaît à 531,7 eV et correspond à l'oxygène dans le groupe hydroxyde [42]. Les énergies de liaison des autres pics révèlent la présence de Ni, Mg, Al, et La sous formes des hydroxydes, ce qui constitue une affirmation de la formation des couches brucites contenant les hydroxydes métalliques [43]–[45]. Afin de mieux comprendre, l'effet des ultrasons sur la structure des matériaux HDL, les pics de Ni 2p et de La 3d_{5/2} ont été étudiés en détails.

Echantillon	Pic	Energie de liaison (eV)	Etat chimique
Ni-HT-Cp	Ni 2p _{1/2}	873,6	Ni(OH) ₂
	Ni 2p _{3/2}	855,4	Ni(OH) ₂
	La 3d _{3/2}	851,4	La(OH) ₃
	La 3d _{5/2}	835,3	La(OH) ₃
	Mg 2p	49,8	Mg(OH) ₂
	Al 2p	74,0	Al(OH) ₃
	C 1s	284,8	C-C
		286,3	C-OH
		289,0	C=O
	O 1s	529,4	M-O
531,7		M-OH	
533,5		H ₂ O	
Ni-HT-US	Ni 2p _{1/2}	873,7	Ni(OH) ₂
	Ni 2p _{3/2}	855,5	Ni(OH) ₂
	La 3d _{3/2}	851,5	La(OH) ₃
	La 3d _{5/2}	834,8	La(OH) ₃
	Mg 2p	50,0	Mg(OH) ₂
	Al 2p	74,3	Al(OH) ₃
	C 1s	284,8	C-C
		286,3	C-OH
		288,7	C=O
	O 1s	530,3	M-O
531,7		M-OH	
533,2		H ₂ O	

Tableau 7: Les paramètres spectraux obtenus pour Ni-HT-Cp et Ni-HT-US [43]–[45].

Dans la figure 17, le doublet Ni 2p a été déconvolué en Ni 2p_{3/2} et Ni2p_{1/2} situés respectivement à 855,98 et 873,57 eV, avec deux pics satellites correspondants trouvés à 861,68 et 880,4 eV dans le matériau HDL préparé par la méthode classique.

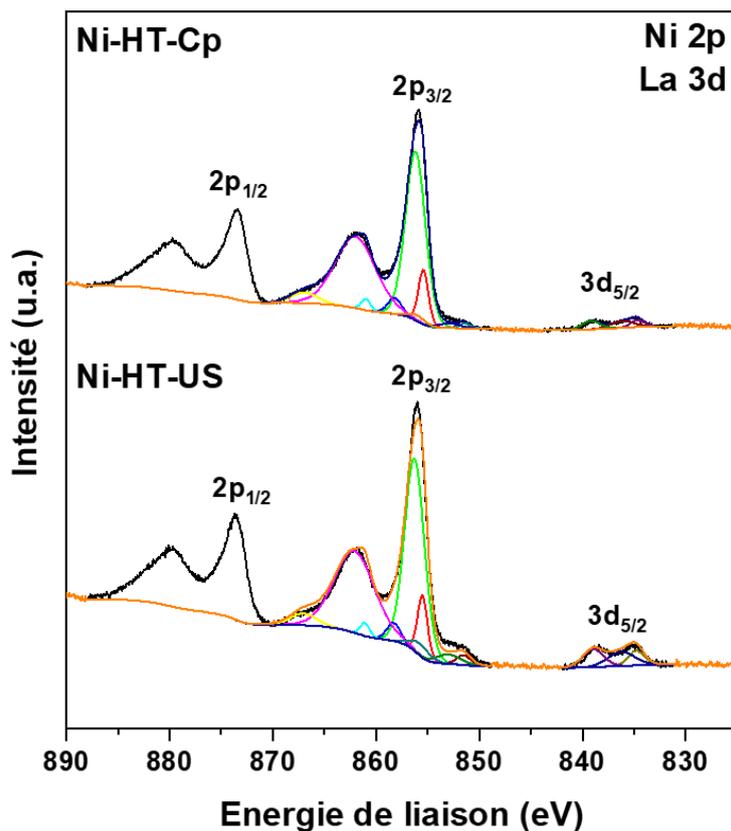


Figure 17: Spectres SPX de Ni 2p et de La 3d des matériaux HDL Ni-HT-Cp et Ni-HT-US.

En revanche, dans le spectre de Ni 2p du matériau préparé par la méthode ultrasonique, nous observons un léger déplacement vers des énergies de liaison plus élevées (856,01 et 873,71 eV). Ces pics révèlent la présence de Ni^{2+} provenant de l'hydroxyle du Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) [46]. Il s'agit d'une autre indication de la formation d'hydroxydes doubles lamellaires par les deux méthodes, car les matériaux préparés sont constitués de couches de brucite formées par des hydroxydes de différents métaux.

Les pics de lanthane sont détectés dans deux régions. Il y a deux pics à 835,29 et 838,79 eV pour l'échantillon (Ni-HT-Cp) tandis que dans l'échantillon (Ni-HT-US), il y a un léger déplacement vers des énergies de liaison plus basses (835,14 et 838,49 eV). Ces pics correspondent à $\text{La}3d_{5/2}$, ce qui révèle la présence d'ions lanthane dans $\text{La}(\text{OH})_3$. La deuxième région se superpose à la région de Ni $2p_{3/2}$. Le pic correspondant est attribué à $\text{La} 3d_{3/2}$ (851,84eV) pour l'échantillon (Ni-HT-Cp) et 851,59 eV pour l'échantillon (Ni-HT-US)), ce qui correspond également à l'état chimique de $\text{La}(\text{OH})_3$ [47]. Le calcul de la différence d'énergie de liaison (ΔE) entre les pics de $\text{La} 3d_{5/2}$ permet d'identifier la structure dans laquelle les ions lanthane sont présents. D'après le spectre SPX du matériau HDL préparé par la méthode classique, la différence est de 3,5 eV, ce qui correspond davantage au lanthane présent sous

forme de carbonate [48]. Dans l'échantillon préparé par ultrasons, la différence est de 3,75 eV. Cette valeur est plus proche de la différence détectée dans le cas d'hydroxyde de lanthane (3,9 eV) [49]. Ce résultat est une autre indication de l'amélioration du taux d'incorporation totale des ions lanthane dans les couches de brucite.

3. Application des ultrasons pour la synthèse des solides $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ de type hydrotalcite

Après avoir étudié l'effet de différents paramètres liés à la méthode de synthèse et aux irradiations ultrasoniques dans la synthèse de $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$, nous avons préparé deux autres matériaux HDL en substituant le nickel par le cobalt. Ces matériaux ont été préparés par la voie conventionnelle de co-précipitation et par l'assistance d'ultrasons afin d'étudier l'effet de la substitution de nickel et celui des ultrasons sur les performances catalytiques dans le processus de reformage à sec du méthane. Le matériau ayant la composition suivante : $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ sera présenté par NiCo-HT et celui ayant la formulation $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ sera indiqué par Co-HT.

3.1. Etude des solides avant traitement thermique

Les diffractogrammes de rayons X des solides ayant différentes compositions préparées par les deux méthodes sont présentés dans la figure 18.

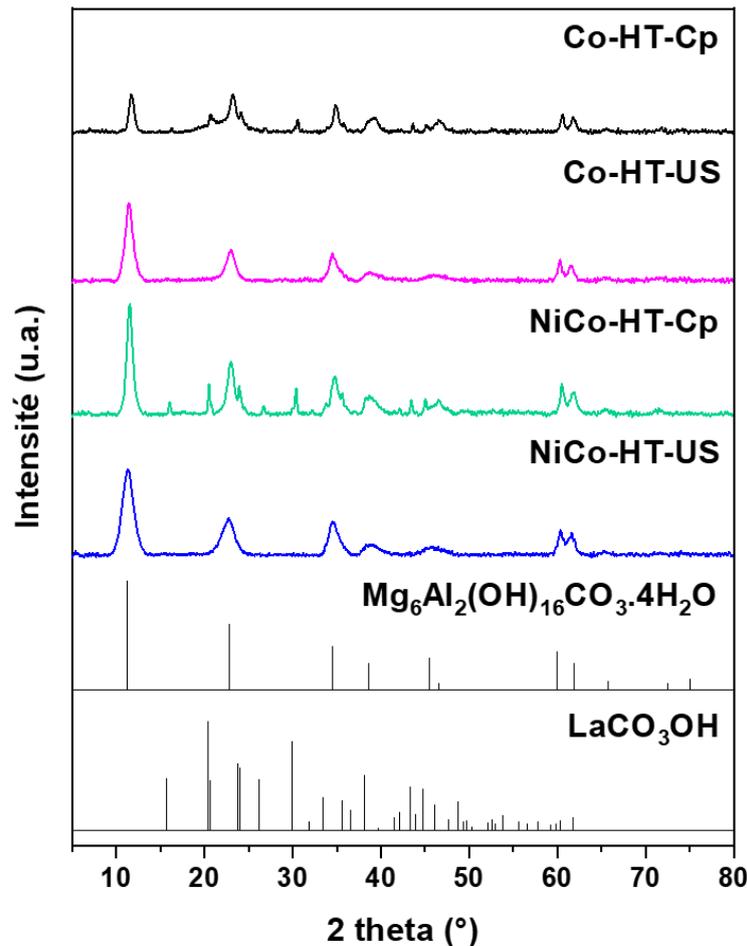


Figure 18: Diffractogrammes de rayons X des matériaux HDL préparés par voie conventionnelle (NiCo-HT-Cp et Co-HT-Cp) et sous ultrasons (NiCo-HT-US et Co-HT-US), $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (JCPDS N° 22-0700), $LaCO_3OH$ (JCPDS N° 49-0981).

Les raies obtenues correspondent à la phase hydrotalcite rhomboédrique de composition chimique $M(II)_6M(III)_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ avec M(II) et M(III) représentant les cations bivalents et trivalents respectivement. Comme déjà mentionné dans la section (1.1), les raies correspondent à la composition typique d'un matériau à structure hydrotalcite [50]. En effet, cette phase est représentée par des raies intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2 thêta et de raies moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées [51]. Dans les échantillons préparés par la méthode classique (NiCo-HT-Cp) et (Co-HT-Cp), il y a détection des raies dues à la présence du lanthane sous forme de $LaCO_3OH$. Par contre, dans les échantillons préparés par l'assistance d'ultrasons (NiCo-HT-US) et (Co-HT-US), il y a absence de ces raies ce qui indique le succès de la méthode optimisée dans la première partie dans la synthèse des autres compositions [52]. Par comparaison aux profils DRX des matériaux HDL ayant la composition $Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$, la substitution de nickel par le cobalt conduit à la diminution de la cristallinité du produit. Ceci est démontré par la diminution de l'intensité des

raies dans Co-HT par rapport à NiCo-HT. Ceci est expliqué par la différence des rayons ioniques des cations présents. Le rayon ionique de Co^{2+} (0,074 nm) est un peu plus grand que les rayons ioniques de Mg^{2+} (0,065 nm) et de Al^{3+} (0,060 nm), tandis que le rayon de Ni^{2+} (0,069 nm) est plus proche des rayons des cations magnésium et aluminium présents dans l'hydrocalcite naturel. Par conséquent, l'incorporation des ions Co^{2+} conduit à la déformation de la structure lamellaire entraînant la diminution de la cristallinité des matériaux préparés [53].

Le tableau 8 résume les paramètres cristallographiques des solides séchés obtenus par les deux méthodes, déterminés par des mesures de DRX, en utilisant les indices de Miller.

Echantillon	a (Å)	c (Å)
NiCo-HT-Cp	3,0572	23,0237
NiCo-HT-US	3,0645	23,3284
Co-HT-Cp	3,0563	22,6148
Co-HT-US	3,0681	23,1680

Tableau 8: Paramètres de maille des matériaux HDL ($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$) préparées par les deux méthodes.

Il est clair que l'application des irradiations ultrasoniques conduit à une augmentation des deux paramètres de maille « a » et « c ». La modification du premier paramètre (paramètre représentant la distance cation-cation dans un feuillet hydroxyde) est due à l'augmentation du degré de substitution des ions Al^{3+} par les ions La^{3+} qui se caractérisent par un rayon ionique plus grand. Parallèlement, l'augmentation du paramètre « c » (paramètre représentant trois fois la distance entre le centre d'une couche brucite et le bord de la couche suivante) est expliquée par l'augmentation de la quantité des ions La^{3+} dans les couches brucites caractérisés par une capacité polarisante plus faible que les autres ions présents. Cela affaiblit l'interaction hydroxydes-anions carbonate et par conséquent une augmentation de ce paramètre est observée [54], [55].

Les différents échantillons séchés ont été étudiés par analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD/ATG). Les courbes ATD sont présentées dans la figure 19.

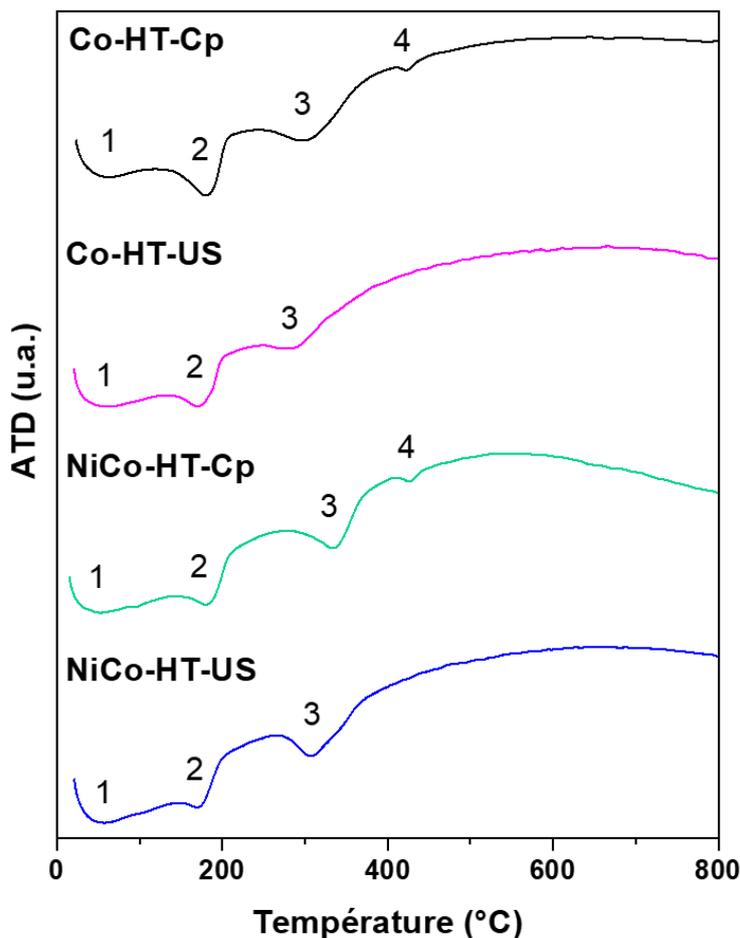
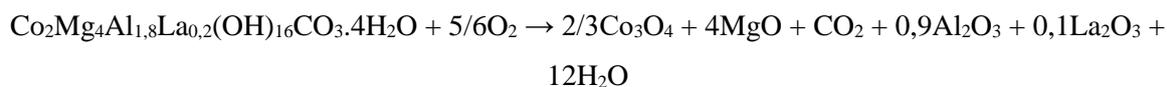
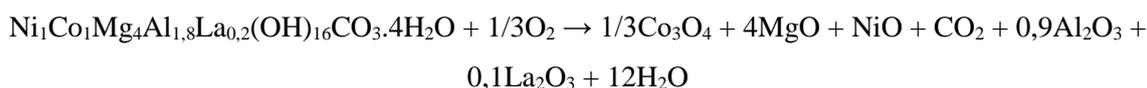


Figure 19: Courbes des analyses thermiques différentielles (ATD) des matériaux HDL ($Ni_1Co_1Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$ et $Co_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) préparés par les deux méthodes.

Tous les profils ATD 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 entre 290 et 330 °C, est dû à l'effondrement de la structure hydrotalcite et la formation d'oxydes métalliques [56]. Ces pertes sont résumées dans les équations suivantes :



Dans les échantillons préparés par la voie conventionnelle (NiCo-HT-Cp et Co-HT-Cp), il y a détection d'un quatrième pic à 425 °C dû à la décomposition du carbonate de lanthane, indiquant la difficulté de l'insertion de ces ions par la méthode classique.

Les pertes de masses sont regroupées dans le tableau 9. Le calcul des pertes de masses ne prend pas en considération le pic numéro 1 correspondant à l'élimination de l'eau physisorbée.

Echantillon	Perte de masse théorique (%)	Perte de masse expérimentale (%)
Ni₁Co₁Mg₄Al_{1,8}La_{0,2}	35,42	36,42 (NiCo-HT-Cp) 37,75 (NiCo-HT-US)
Co₂Mg₄Al_{1,8}La_{0,2}	34,62	39,54 (Co-HT-Cp) 39,45 (Co-HT-US)

Tableau 9: Pertes de masse théorique et expérimentale des matériaux HDL (Ni₁Co₁Mg₄Al_{1,8}La_{0,2} et Co₂Mg₄Al_{1,8}La_{0,2}) préparés par les deux méthodes.

Les valeurs rassemblées dans le tableau 9 indiquent qu'il y a une petite différence entre la perte de masse expérimentale et celle théorique pour les deux compositions. De plus, il n'y a pas une différence remarquable dans les pertes de masses observées dans la décomposition des solides séchés préparés par les deux voies.

3.2. Etude des solides après traitement thermique

Après le traitement thermique à 800 °C, les différentes poudres ont été analysées par DRX (Figure 20).

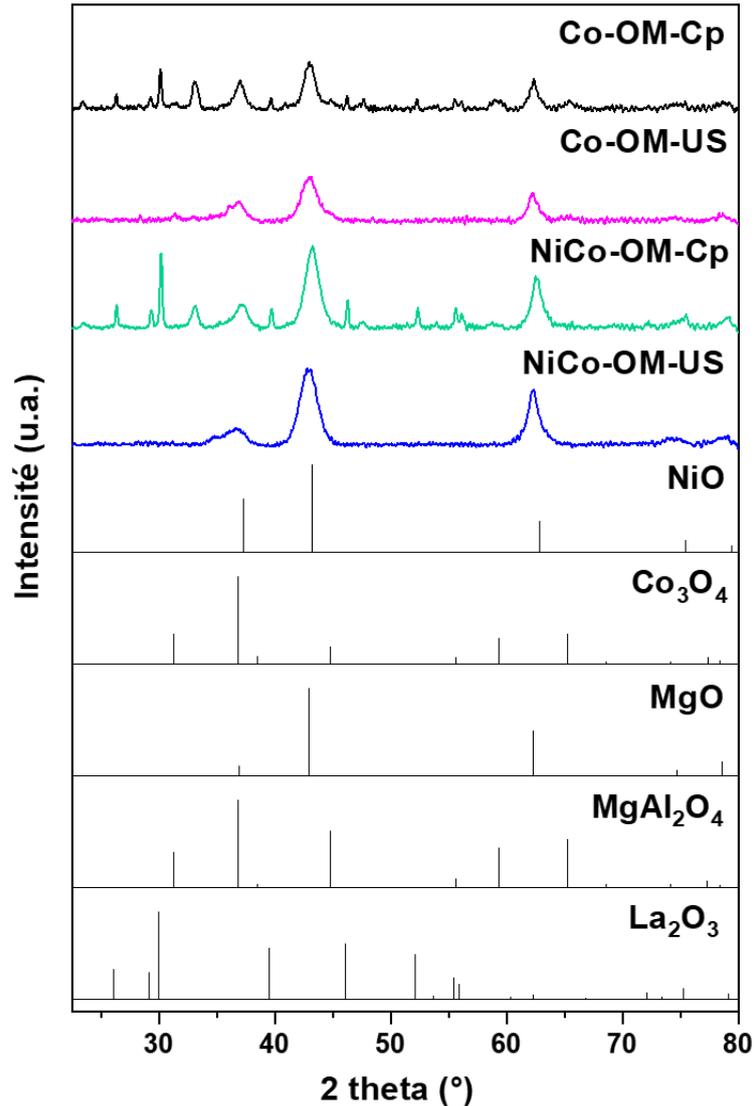


Figure 20: Diffractogrammes de rayons X des oxydes mixtes (NiCo-OM-Cp, NiCo-OM-US, Co-OM-Cp et Co-OM-US), NiO (JCPDS N° 44-1159), Co₃O₄ (JCPDS N° 42-1467), MgO (JCPDS N° 43-1022), MgAl₂O₄ (JCPDS N° 21-1152), La₂O₃ (JCPDS N° 05-0602).

L'absence des sept raies caractéristiques de la phase HDL pour tous les échantillons calcinés indique la destruction de cette phase et la formation de nouvelles phases.

Les raies observées sont attribuées aux oxydes métalliques des éléments présents, le NiO, Co₃O₄, MgO et La₂O₃. De plus, il y a des raies caractéristiques d'une phase spinelle (MgAl₂O₄) et d'autres phases aussi (LaCoO₃, LaNiO₃, MgNiO₂/MgO-NiO). Les raies de diffraction de l'oxyde de lanthane sont détectées uniquement dans les oxydes mixtes issus de la calcination des échantillons préparés par la voie conventionnelle (NiCo-OM-C et Co-OM-C). Cela indique la formation et la déposition de La₂O₃ sur la surface des échantillons calcinés [57]. Cette espèce provient de la conversion des phases isolées, détectées dans les profils DRX des précurseurs

HDL, par traitement thermique [58]. De plus, cela indique la bonne dispersion de La_2O_3 dans les oxydes mixtes provenant du traitement thermique des précurseurs HDL préparés par les ultrasons puisque le lanthane constitue le plus faible pourcentage massique des éléments présents [59].

Les oxydes mixtes ont été également analysés par la physisorption d'azote liquide. Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote de tous les échantillons sont de type IV(a) avec une large boucle d'hystérésis de type H_3 (Figure 21).

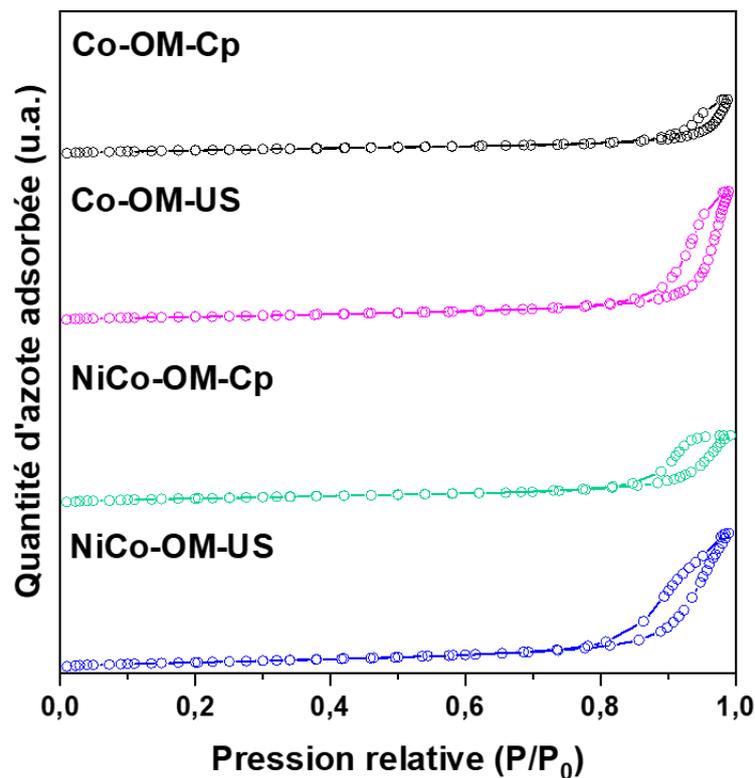


Figure 21: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des oxydes mixtes issus des HDL Co-HT-Cp, Co-HT-US, NiCo-HT-Cp, NiCo-HT-US préparés par les deux méthodes.

Ce type de boucle d'hystérésis se forme lorsque les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas. Cela est causé par le phénomène physique de la condensation capillaire dans les mésopores. La figure 21 montre que les échantillons présentent une évolution horizontale de la branche d'hystérésis sur une plage appréciable d'adsorption de gaz (P/P_0 0,8), alors qu'au-delà, elle est verticale. Ce type de boucle d'hystérésis est souvent observé dans les échantillons formés d'agrégats non rigides de particules semblables à des plaquettes qui forment des pores en forme de fente [60].

Les surfaces spécifiques des quatre échantillons issus de la synthèse classique et de la synthèse sous ultrasons sont reportées dans le tableau 10.

Echantillon	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyenne des pores (nm)
NiCo-OM-Cp	134	0,50	14,91
NiCo-OM-US	170	0,92	19,4
Co-OM-Cp	108	0,45	14,57
Co-OM-US	139	1,07	24,15

Tableau 10: Surface spécifique, volume et taille moyenne des pores des oxydes mixtes issus des HDL Co-HT-Cp, Co-HT-US, NiCo-HT-Cp, NiCo-HT-US préparés par les deux méthodes.

L'application des ultrasons a conduit à une augmentation de 134 à 170 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et de 108 à 139 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$. De même, une augmentation significative en volume de pores et en taille moyenne des pores est observée.

Dans la première section de cette partie, les résultats des techniques de caractérisation appliquées au composé $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ préparé par la méthode classique de co-précipitation ainsi que sous ultrasons dans différentes conditions opératoires ont été présentés. Ensuite, deux autres compositions ont été préparées en substituant le nickel par le cobalt ($\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$). Ces deux formulations ont été également préparées par la voie conventionnelle ainsi que par la méthode modifiée par les ultrasons. Maintenant, ces trois compositions préparées par les deux méthodes vont être étudiées dans le processus de reformage à sec du méthane afin de comparer leurs performances en fonction de la voie de synthèse et de leur composition.

4. Evaluation de la performance des solides $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ dans le reformage à sec du méthane (RSM)

L'activité catalytique des différents matériaux a été mesurée en fonction de la conversion du méthane, de la conversion du CO_2 et de la proportion de gaz de synthèse dans le flux de produits. Les données de conversion et de rapport ont été obtenues en effectuant les expériences d'activité catalytique en continu en fonction du temps de réaction. Les figures 22 et 23 représentent les conversions de méthane et de dioxyde de carbone obtenues pour tous les échantillons durant 12 heures sous un flux continu constitué de 20% CH_4 /20% CO_2 /60% Ar à 750 °C. La température a été choisie parce que, d'un point de vue thermodynamique, les températures les plus élevées (> 750 °C) favorisent la réaction de reformage à sec du méthane au profit de plusieurs réactions secondaires [61]. Ces réactions secondaires pourraient contribuer à la désactivation du

catalyseur par le dépôt de carbone, comme la décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) et la réaction inverse de gazéification du carbone ($\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$) [62].

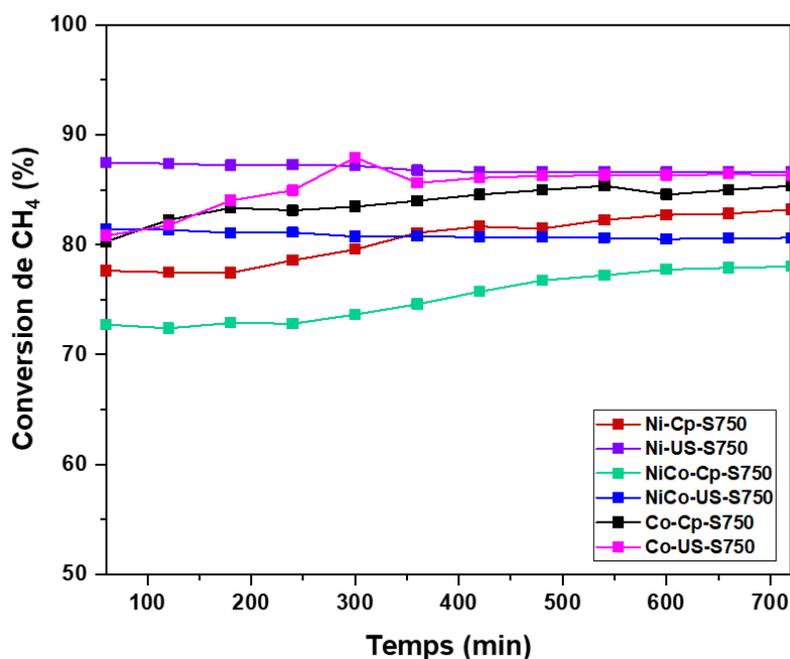


Figure 22: Conversion de CH_4 des différents catalyseurs préparés par les deux méthodes.

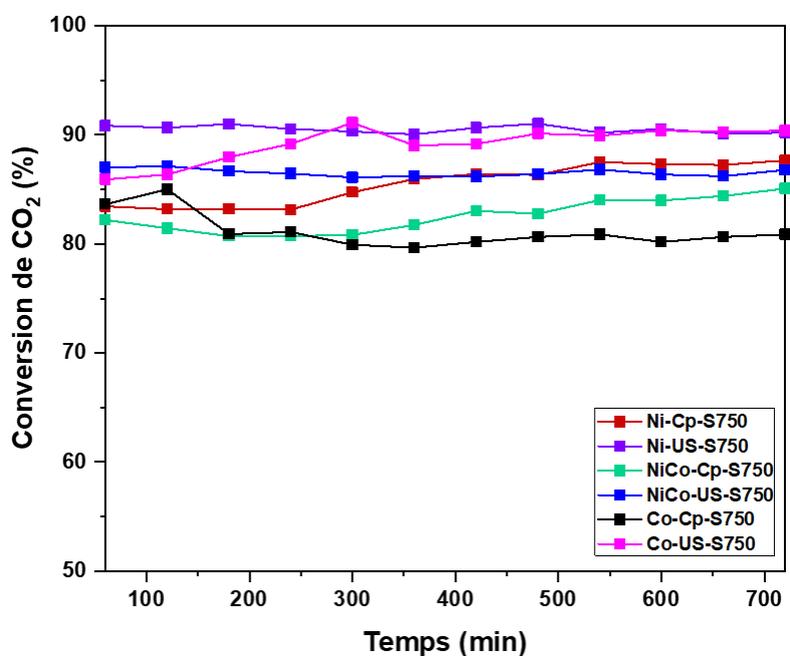


Figure 23: Conversion de CO_2 des différents catalyseurs préparés par les deux méthodes.

Pour tous les catalyseurs, l'activité est stable pendant toute la durée du test. Comme nous pouvons le voir, le pourcentage (%) de conversion du CO_2 est supérieur à celui du CH_4 pour

tous les catalyseurs. Ceci est attribué à l'intervention de réactions secondaires telles que la réaction inverse du gaz à l'eau ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) et la réaction inverse de Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$) [63]. Ces réactions entraînent une consommation plus importante d'hydrogène et production de monoxyde de carbone, et par conséquent le rapport H_2/CO doit être inférieur à 1.

Ceci est validé par la variation du rapport H_2/CO durant le test de stabilité (Figure 24) qui est inférieur à 1 dans tous les catalyseurs.

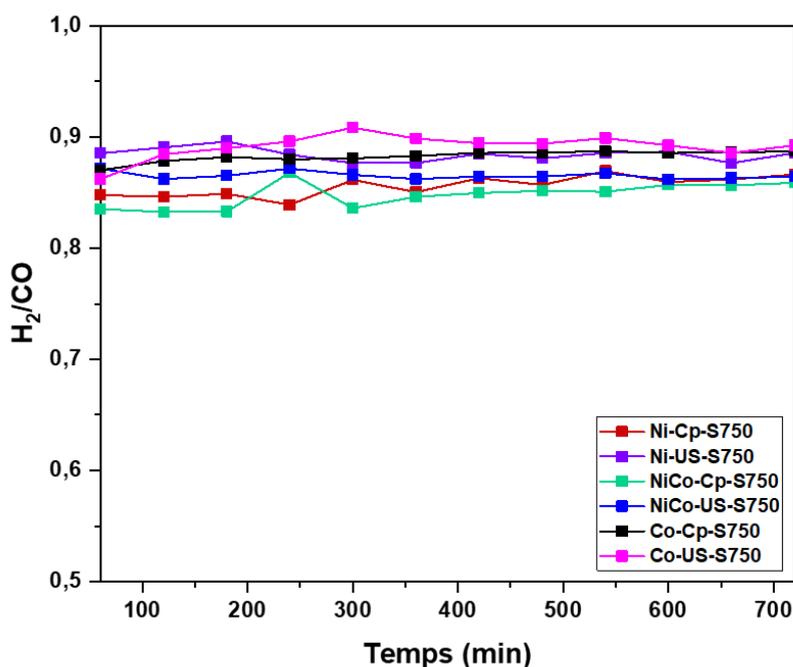


Figure 24: Variation du rapport H_2/CO des différents catalyseurs préparés par les deux méthodes.

Une autre raison de cette différence dans les degrés de conversion est l'adsorption du CO_2 sur les sites basiques de la surface du catalyseur. En outre, ces résultats pourraient être un indice de la prévention du dépôt de carbone par la décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$).

Le tableau 11 regroupe les pourcentages de conversion du CH_4 , du CO_2 ainsi que le rapport H_2/CO obtenus à la première heure et à la fin du test de stabilité. Les graphes (Figures 22 et 23) et le tableau 11 montrent également que la composition du catalyseur a un impact sur les performances. Le catalyseur à base de cobalt (Co-S750) présente une faible activité en début de réaction, mais par la suite le pourcentage de conversion est comparable à celui atteint par le meilleur catalyseur à base de nickel (Ni-S750). La substitution d'une mole de nickel par une mole de cobalt a conduit à une réduction de l'activité mais avec une meilleure stabilité surtout

dans le catalyseur issu des matériaux HDL préparés par les ultrasons (NiCo-US-S750) pendant le test de stabilité de 12 heures.

Catalyseur	Conversion de CH ₄ (%)		Conversion de CO ₂ (%)		H ₂ /CO	
	1 h	12h	1 h	12h	1 h	12h
Ni-Cp-S750	77,6	83,2	83,4	87,6	0,84	0,86
Ni-US-S750	87,4	86,6	90,8	90,1	0,88	0,88
NiCo-Cp-S750	72,6	78	83,1	85	0,84	0,85
NiCo-US-S750	81,3	80,6	87,1	86,8	0,88	0,88
Co-Cp-S750	80,2	85,3	83,6	80,8	0,86	0,88
Co-US-S750	80,8	86,3	85,9	90,3	0,86	0,89

Tableau 11: Conversion de CH₄ et de CO₂, rapport H₂/CO en présence des catalyseurs après 1 h et après 12 h à 750 °C.

En général, la conversion du méthane et du dioxyde de carbone suit la séquence suivante :



Ceci est dû à la plus grande réactivité du nickel dans le reformage à sec du méthane que celle du cobalt [64]. Cependant, certains auteurs ont observé une légère différence dans l'activité des matériaux à base de Co et de Ni. C'est le cas d'Al-Fatesh qui a observé approximativement les mêmes degrés de conversion du CH₄ et du CO₂ dans les matériaux Co/ γ -Al₂O₃ et Ni/ γ -Al₂O₃ [65].

D'après les figures 22 et 23 et le tableau 11, il est clair que les catalyseurs préparés sous ultrasons conduisent à des conversions plus élevées de CO₂ et de CH₄. L'augmentation de la conversion du CH₄ varie entre 1,46 et 6,71% en fonction de la composition du matériau durant toute la durée du test. De même, le pourcentage de conversion du CO₂ augmente entre 3,95 et 7,46% en appliquant des irradiations ultrasoniques pendant la synthèse. En comparant les valeurs mentionnées dans le tableau 11 aux conversions rapportés dans la littérature (chapitre 1, paragraphe 2.3, tableau 2), les catalyseurs issus des précurseurs HDL préparés par l'assistance d'ultrasons ont montré des conversions comparables. Par ailleurs, la stabilité de quatre matériaux à différentes compositions (deux à base d'oxydes mixtes : Ni-Mg-Al-Zr et Ni-Co-Mg-Al, et deux catalyseurs supportés : Ni/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ et Ni-Co/MgO-ZrO₂) a été réalisée à la même température appliquée dans ce travail (750 °C). Les catalyseurs préparés dans cette étude ont montré des performances similaires ou meilleures par rapport à ces matériaux. De plus, l'avantage des matériaux préparés dans cette étude est la courte durée de

synthèse (45 min) en comparaison avec les durées relativement longues de préparation de ces quatre catalyseurs (entre 4 et 20 h).

En outre, le tableau 11 montre une différence légère dans la conversion des deux réactifs après 1 h du test et à la fin pour les matériaux préparés par la méthode ultrasonique à l'exception de Co-US-S750. Par contre, une différence significative est détectée dans la conversion de deux réactifs au début et à la fin du test dans les matériaux préparés par la méthode classique. Il y a une augmentation du degré de conversion des deux réactifs (3% pour la conversion du CO₂ et 5% pour la conversion du CH₄). Ce comportement peut être dû à l'activation des catalyseurs préparés par la méthode classique pendant le début du test de stabilité par le méthane (agent réducteur) et après par le H₂ et le CO produits durant le processus du RSM [66]. D'après les résultats de DRX, des matériaux avec une taille de cristallite plus petite ont été formés. Cette réduction de la taille des cristallites est un facteur important dans la catalyse hétérogène, car elle conduit à une surface plus accessible aux réactifs. En outre, la surface spécifique et le volume de pores plus élevés obtenus par l'application d'ultrasons conduisent à une amélioration de l'activité catalytique pour le reformage à sec du méthane. L'augmentation en surface spécifique dans les échantillons préparés par l'assistance d'ultrasons facilite l'entrée des réactifs et par conséquent, leur transformation [67].

Un autre facteur contribuant à la meilleure performance des matériaux issus de la calcination des précurseurs HDL préparés par le phénomène de la cavitation acoustique est la meilleure dispersion de l'oxyde de lanthane (La₂O₃). D'après la littérature, l'ajout de cet oxyde contribue à une meilleure dispersion de la phase active formée des atomes Ni et Co dans notre étude. Cependant, l'agrégation des ions lanthane observée par le MEB dans les solides préparés par la méthode classique de co-précipitation limite l'effet positif de l'addition du lanthane sur la dispersion des sites actifs [68]. De l'autre côté, la meilleure dispersion de l'élément lanthane par la cavitation acoustique favorise la meilleure dispersion de la phase active. Afin de mieux comprendre l'impact de la composition et de la méthode de préparation sur les performances des matériaux, les catalyseurs usés ont été étudiés par plusieurs techniques de caractérisation.

5. Caractérisation des solides Ni_xCo_yMg₄Al_{1,8}La_{0,2} après reformage à sec du méthane

5.1. Analyse de la structure par Diffraction de Rayons X (DRX)

Les figures 25 et 26 montrent les profils DRX des catalyseurs après réduction et après test de stabilité.

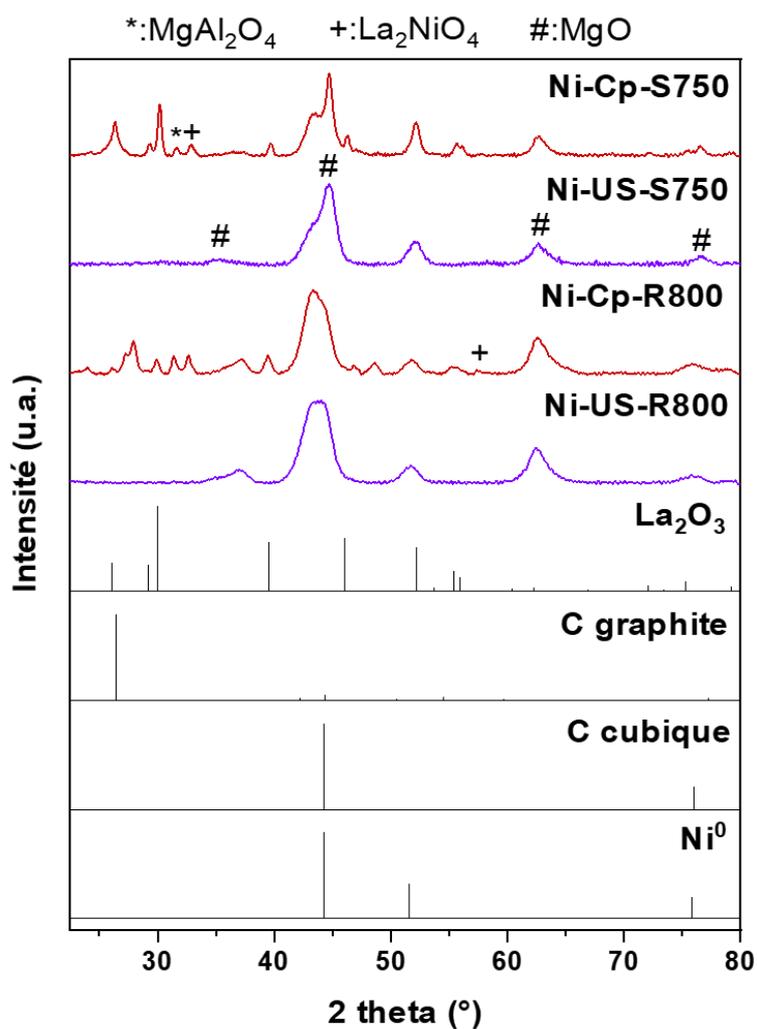


Figure 25: Diffractogrammes des catalyseurs (Ni) préparés par les deux méthodes après réduction (R800) et après test (S750), La₂O₃ (JCPDS N° 05-0602), C graphite (JCPDS N° 41-1487), C cubique (JCPDS N° 80-0017), Ni⁰ (JCPDS N° 04-0850), MgAl₂O₄ (JCPDS N° 21-1152), La₂NiO₄ (JCPDS N° 81-1960), MgO (JCPDS N° 43-1022).

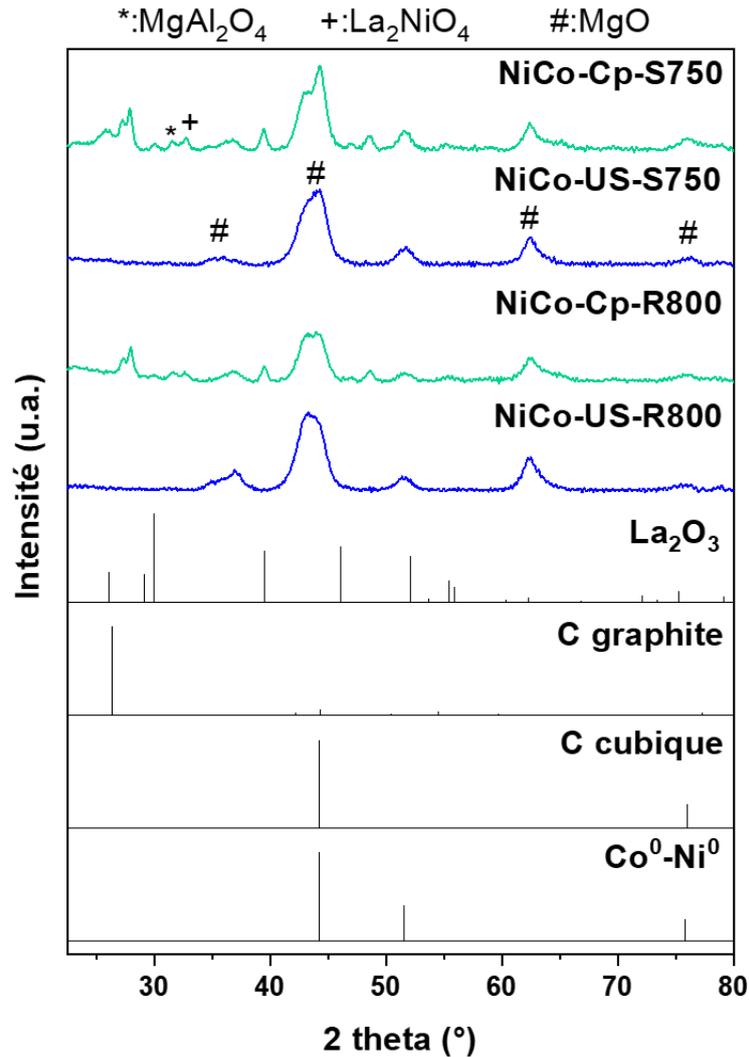


Figure 26: Diffractogrammes des catalyseurs (NiCo) préparés par les deux méthodes après réduction (R800) et après test (S750), La₂O₃ (JCPDS N° 05-0602), C graphite (JCPDS N° 41-1487), C cubique (JCPDS N° 80-0017), Ni⁰ (JCPDS N° 04-0850), Co⁰ (JCPDS N° 15-0806), MgAl₂O₄ (JCPDS N° 21-1152), La₂NiO₄ (JCPDS N° 81-1960), MgO (JCPDS N° 43-1022).

L'objectif est d'étudier les phases présentes et la stabilité au frittage. Dans les profils DRX de tous les catalyseurs, la raie de diffraction du carbone est présente. Cependant, il est difficile de différencier la raie observée à 26° qui correspond au carbone graphitique de celle de La₂O₃ pour les catalyseurs préparés par la méthode classique qui se situe dans la même région angulaire. De même, le carbone cubique (JCPDS N° 80-0017) diffracte également au même angle que le cobalt et le nickel métallique. La présence de ces raies de diffraction (2 θ = 44°, 52° et 76°) indique que les matériaux initialement réduits, n'ont pas été complètement réoxydés au cours du test en raison de l'effet réducteur du H₂ et du CO [69].

En outre, d'après les diffractogrammes de rayons X de Co-Cp-S750 et Co-US-S750 (non présentés à cause de l'absence des pics caractéristiques de la phase active (Co⁰) due à l'oxydation

rapide de ces espèces), il est clair que le catalyseur à base de cobalt préparé par les deux méthodes contient la plus grande quantité de carbone en raison de la présence d'une raie intense liée au carbone hexagonal.

En résumé, les profils DRX nous donnent une idée générale de la nature du carbone déposé. À partir de ces diffractogrammes, la taille des cristallites des particules métalliques réduites (Ni, Co) a été calculée avant et après le test de stabilité. En comparaison avec les profils DRX des oxydes mixtes, la taille des cristallites a été calculée à partir de la raie correspondante au Ni et Co réduit à 52° car elle est bien définie. Le tableau 12 regroupe la taille des cristallites des échantillons préparés par les deux méthodes.

Catalyseur	Taille moyenne de cristallites (réduit) (nm)	Taille moyenne de cristallites (après test) (nm)
Ni-Cp-S750	7,1	12,1
Ni-US-S750	5,7	6,3
NiCo-Cp-S750	7	7,8
NiCo-US-S750	6,5	7

Tableau 12: Taille moyenne de cristallites des catalyseurs après réduction et après test de stabilité.

Pour le Co-R800 et Co-S750, la taille des cristallites n'a pas été déterminée en raison de l'absence d'une raie de diffraction claire au même angle. Ceci est dû à la réoxydation rapide après le contact avec l'air. Après réduction, la taille moyenne des cristallites du métal (Ni⁰ ou Co⁰) des matériaux préparés par les ultrasons (Ni-US-R800 et NiCo-US-R800) est légèrement plus petite que la taille des échantillons réduits issus des matériaux préparés par la méthode classique de co-précipitation (Ni-Cp-R800 et NiCo-Cp-R800). Cela indique que la présence de la quantité totale du lanthane et sa dispersion homogène favorise la formation des petites particules de la phase active [59]. De plus, les résultats montrent qu'il y a une légère augmentation de la taille des cristallites des matériaux préparés par ultrasons avant et après le test. En revanche, il y a une différence remarquable dans la taille des échantillons préparés par la méthode classique, en particulier pour Ni-Cp-S750. Cela indique que les catalyseurs issus des précurseurs préparés par la méthode assistée par ultrasons sont plus stables vis-à-vis du frittage qui se produit durant le test de stabilité. Le frittage est un type de désactivation du catalyseur qui se produit à des températures élevées (> 500 °C). Dans cette étude, le frittage fait référence à la croissance des cristallites de la phase catalytique qui induit une perte de surface catalytique [70]. A notre connaissance, il n'y a pas d'étude sur l'apport des ultrasons sur la

stabilité des matériaux appliqués comme catalyseurs dans le RSM vis-à-vis du frittage. D'après la littérature, la force de l'interaction métal-support joue un rôle important dans la prévention de frittage. Dans notre étude, le matériau utilisé comme catalyseur est formé des particules constituant la phase active (Ni^0 et/ou Co^0) dispersé sur trois oxydes considérés comme support (MgO , La_2O_3 , Al_2O_3). L'application des ultrasons peut entraîner une amélioration de l'interaction métal-support ce qui limite l'agrégation des particules [71].

5.2. Etude du dépôt de carbone par Analyses Thermiques (ATD/ATG)

Afin d'identifier et de quantifier la formation de carbone au cours du test de stabilité, des analyses thermiques ont été réalisées. La figure 27 regroupe les profils ATD/ATG des matériaux étudiés.

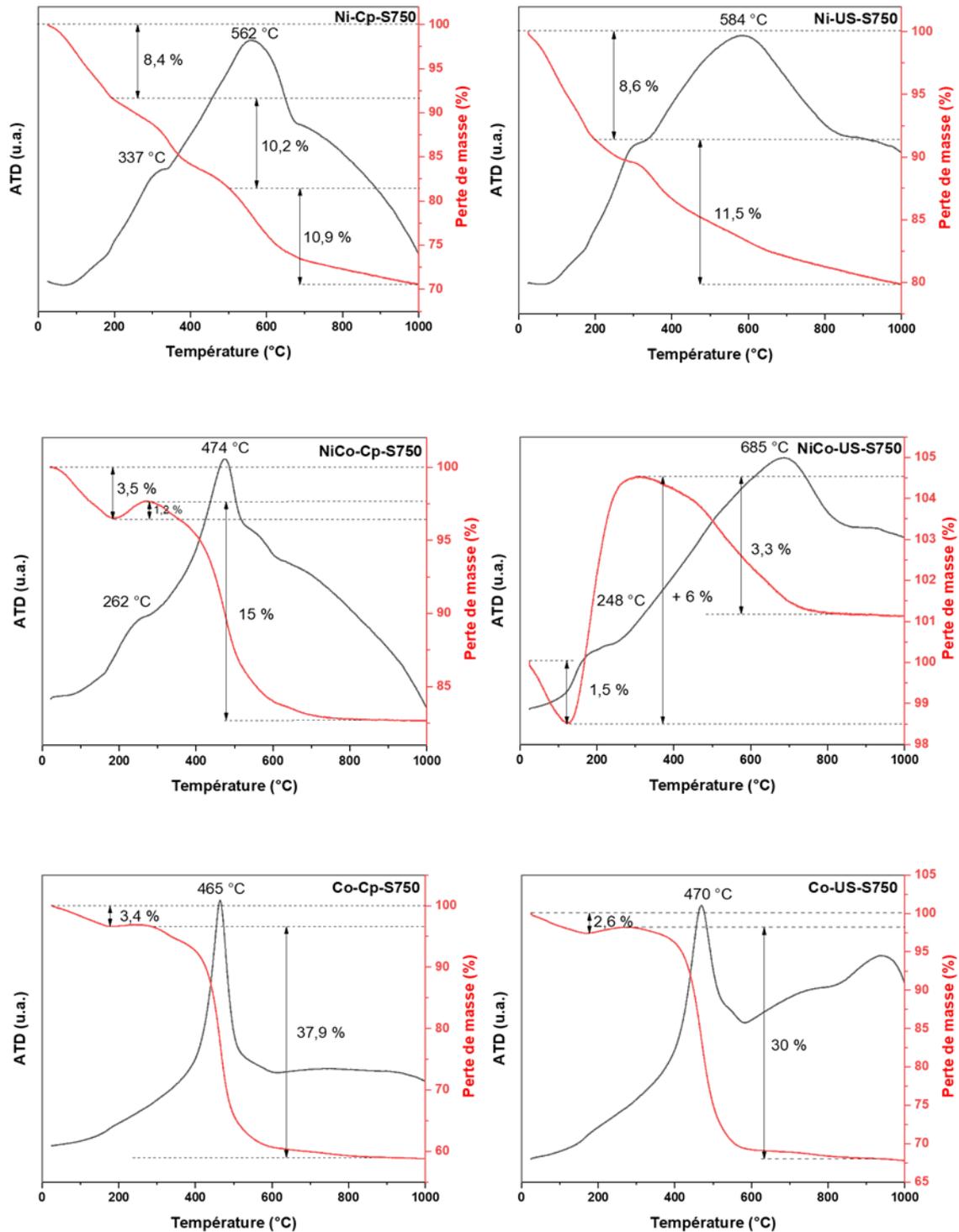


Figure 27: Profils ATD/ATG des catalyseurs après test de stabilité de RSM durant 12 h à 750 °C.

Les courbes ATG présentent deux pertes de masse. Au-dessous de 200 °C, la perte de masse correspond à l'évaporation de l'eau. Entre 200 et 300 °C, il y a un léger gain de masse qui n'est pas clair dans tous les profils et qui est lié à la réoxydation du métal. À une température supérieure à 400 °C, une perte de masse significative est observée et correspond à l'élimination de différents types de carbone déposé [72]. Les courbes ATD présentent un ou deux pics

endothermiques indiquant la présence de différentes espèces carbonées à la surface du catalyseur. Les espèces carbonées se forment en raison de la différence de cinétique entre le processus d'élimination du carbone et la réaction de création de carbone. La vitesse de cette dernière réaction est plus élevée que celle de l'élimination du carbone [73]. Le carbone qui s'oxyde à 450 °C est appelé carbone filamenteux ou C_β qui est caractérisé par une structure amorphe et désordonnée et qui est stable. Ce type de carbone conduit à une désactivation uniquement dans le cas d'une accumulation sur la surface du catalyseur [74]. En revanche, le pic observé à 600 °C correspond à l'oxydation du carbone graphitique ou C_γ . Ce type de carbone peut conduire au blocage des sites actifs, ce qui conduit à la désactivation du catalyseur [17], [75].

Le tableau 13 regroupe la quantité du carbone déposé déterminée à partir des analyses thermiques (ATD/ATG). La perte de masse la plus importante a été observée avec le catalyseur Co-S750, tandis que la perte de masse la plus faible a été obtenue avec NiCo-S750. Ces résultats sont similaires à ceux d'autres recherches.

Catalyseur	Quantité du carbone déposé (%)
Ni-C-S750	21
Ni-US-S750	11
NiCo-C-S750	15
NiCo-US-S750	3
Co-C-S750	38
Co-US-S750	30

Tableau 13: Quantité du carbone déposé sur les catalyseurs après test de stabilité durant 12 h à 750 °C.

Al-Fatesh et al. ont obtenu la même tendance en travaillant sur des catalyseurs monométalliques ou bimétalliques Ni-Co/ γ -Al₂O₃ [65]. Cependant, dans les travaux de Fan et al., le dépôt de carbone sur le catalyseur bimétallique Ni-Co/MgO-ZrO₂ est plus important que sur le Ni monométallique et plus faible que sur le catalyseur à base de Co [76]. Comme nous l'avons vu dans les profils ATD du Co-S750, le pic observé est attribué à l'oxydation du carbone filamenteux. Ce type de carbone se dépose principalement à proximité des sites catalytiques de cobalt, ce qui explique le maintien de l'activité catalytique pendant le test de stabilité malgré le taux élevé de carbone déposé [77]. La combinaison Ni-Co dans un seul matériau permet d'éviter

la formation de carbone sur la surface du Ni. Cela est dû à un effet synergique entre les deux éléments Ni et Co. Il y a un transfert d'électrons du Co vers le Ni qui conduit à l'enrichissement de la densité d'électrons dans la surface du Ni et, par conséquent, à l'enrichissement des sites vacants d'oxygène à la surface du Co. Ce phénomène conduit à l'activation du CO₂, ce qui implique l'augmentation de l'élimination du carbone par la réaction de l'oxygène avec le carbone intermédiaire pour produire du CO [78]. Le matériau ayant la meilleure activité catalytique, cNi-US-S750 présente une quantité moyenne de carbone déposé.

Comme le montrent les courbes d'ATD/ATG et le tableau 13, l'implication des irradiations ultrasoniques dans la synthèse a un impact sur la quantité totale de carbone. Le dépôt total de carbone est réduit dans les échantillons utilisés préparés à l'aide d'ultrasons. Il est connu que le dépôt de carbone peut être réduit ou inhibé en contrôlant la taille des particules de la phase active [79]. En outre, l'agglomération des particules rend le catalyseur plus sensible à la cokéfaction et à la désactivation [80]. Comme mentionné ci-dessus, l'application d'irradiations ultrasoniques empêche l'agrégation des particules par les ondes de choc résultantes et, par conséquent, de petites nanoparticules ont été formées. Une autre raison de la minimisation de la formation du carbone est la présence du La₂O₃ dispersée d'une façon homogène dans les échantillons préparés par la méthode modifiée par les ultrasons. Cet oxyde a un caractère basique, ce qui favorise la chimisorption et la dissociation des molécules CO₂ par la réaction inverse de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$) [59]. L'atome carbone réagissant dans cette réaction provient de la décomposition du méthane sur les sites actifs (Ni⁰, Co⁰) selon la réaction suivante : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ [81]. Selon plusieurs auteurs, l'oxyde de lanthane réagit avec le CO₂ pour former le La₂O₂CO₃. Ce dernier entraîne la gazéification du carbone présent sur la surface des nanoparticules de la phase active pour former le monoxyde de carbone (CO) et entraîner la régénération de La₂O₃ [82], [83]. Dans les matériaux préparés par la méthode développée impliquant les irradiations ultrasoniques, la bonne dispersion du La₂O₃ favorise la complémentarité avec les sites actifs dans la conversion des réactifs tout en minimisant la déposition du carbone. En comparaison avec la littérature, plusieurs études ont été réalisées sur la modification de la composition des précurseurs HDL par l'ajout d'une certaine quantité de lanthane. Les résultats obtenus ont montré les effets bénéfiques de l'ajout de cet élément sur les performances des matériaux issus dans le reformage à sec du méthane (augmentation de la basicité, amélioration de la dispersion de la phase active, réduction de la quantité du carbone déposé). Cependant, le problème rencontré par les chercheurs est la difficulté de l'insertion de la quantité totale souhaitée dans la structure lamellaire. Cela limite les atouts de l'ajout de cet

élément promoteur et cause des effets inverses sur les performances de matériaux. L'amélioration des performances des matériaux préparés dans ce travail de thèse en termes d'activité et de stabilité dans le processus RSM est due à deux raisons. La première est l'apport des ultrasons aux différentes propriétés physicochimiques (structurales, texturales, morphologiques). La deuxième raison est attribuée à l'incorporation totale du lanthane dans les couches brucite sous l'action du phénomène de la cavitation acoustique.

6. Conclusion

Dans cette partie, le développement d'une méthode de synthèse impliquant des irradiations ultrasoniques pour la préparation de matériaux hydrotalcites $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ a été étudié. Dans cette optique, plusieurs paramètres ont été pris en considération : température, durée et densité de la puissance des irradiations ultrasoniques ainsi que le mode de fonctionnement. En outre, l'effet du phénomène de la cavitation acoustique sur les deux étapes de la méthode classique de co-précipitation (précipitation et maturation) a été également étudié. L'impact des ultrasons sur les propriétés physicochimiques des matériaux HDL et des oxydes mixtes issus a été observé par plusieurs techniques de caractérisation (DRX, ATD/ATG, N_2 adsorption/désorption, MEB-EDX, SPX). Après analyse, les paramètres optimaux pour cette synthèse sont : précipitation (15 min) + maturation (30 min) à température ambiante sous une densité de puissance ultrasonique de 360 W.L^{-1} en mode continu.

Les diffractogrammes de rayons X ont montré que tous les solides préparés par la voie conventionnelle et par les ultrasons présentent les raies caractéristiques de la phase hydrotalcite. La différence est que dans les profils DRX des échantillons préparés par les ultrasons, il y a absence de pics étrangers liés à la présence de l'élément lanthane à l'extérieur des couches brucites. Cela indique l'incorporation complète des ions lanthane sous les effets physiques engendrés par le phénomène de la cavitation acoustique. La calcination des différents solides à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a abouti à la formation d'un mélange d'oxydes simples et complexes ainsi de composés à structure spinelle. Le calcul des propriétés texturales (surface spécifique, volume des pores) a montré qu'il y a une augmentation dans la valeur de ces paramètres suite à l'application des ondes ultrasonores. Ces différents oxydes mixtes ont été évalués dans le processus de reformage à sec du méthane. Les résultats obtenus ont montré que les performances des matériaux dépendent de leur composition ainsi de la méthode de leur préparation. Les tests catalytiques montrent une augmentation moyenne de 4,7% en conversion du CH_4 et de 5,5% de CO_2 durant 12 heures en présence des catalyseurs préparés par l'assistance d'ultrasons. Il n'y a pas de

différence claire dans l'activité catalytique des oxydes mixtes issus de la calcination des matériaux HDL $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ et de $\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$. Cependant, les analyses thermiques des catalyseurs après test montrent que le catalyseur contenant du Co présente le dépôt de carbone le plus important. Les oxydes mixtes issus de $\text{Ni}_1\text{Co}_1\text{Mg}_4\text{Al}_{1,8}\text{La}_{0,2}$ sont caractérisés par une activité optimale et une plus grande stabilité pendant le test et par un dépôt minimal du carbone. La caractérisation après test montre une diminution significative de 50% de la quantité du carbone déposé sur les catalyseurs préparés par la méthode ultrasonique par rapport aux catalyseurs issues de précurseurs HDL préparés par la voie conventionnelle. La meilleure performance des matériaux préparés par l'assistance d'ultrasons en termes d'activité et de stabilité est corrélée principalement aux surfaces spécifiques plus élevées ainsi qu'à la dispersion homogène des différents éléments.

7. Références bibliographiques

- [1] A. Serrano-Lotina, A. J. Martin, M. A. Folgado, and L. Daza, "Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12342–12350, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.06.041.
- [2] E. Dahdah, J. Estephane, C. Gennequin, A. Aboukaïs, S. Aouad, and E. Abi-Aad, "Effect of La promotion on Ni/Mg-Al hydrotalcite derived catalysts for glycerol steam reforming," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104228, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104228.
- [3] H. Dib, R. El Khawaja, G. Rochard, C. Poupin, S. Siffert, and R. Cousin, "CuAlCe Oxides Issued from Layered Double Hydroxide Precursors for Ethanol and Toluene Total Oxidation," *Catalysts*, vol. 10, no. 8, p. 870, Aug. 2020, doi: 10.3390/catal10080870.
- [4] O. R. Macedo Neto, N. F. P. Ribeiro, C. A. C. Perez, M. Schmal, and M. M. V. M. Souza, "Incorporation of cerium ions by sonication in Ni–Mg–Al layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 542–546, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.clay.2010.02.015.
- [5] J. Zhang, N. Zhao, W. Wei, and Y. Sun, "Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydrotalcites," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 21, pp. 11776–11786, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.025.
- [6] C. Gennequin, S. Kouassi, L. Tidahy, R. Cousin, J. F. Lamonier, G. Garçon, P. Shirali, F. cazier, A. Aboukaïs, and 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," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 5, pp. 494–501, May 2010, doi: 10.1016/j.crci.2010.01.001.
- [7] R. Dębek, M. Motak, M. E. Galvez, T. Grzybek, and P. Da Costa, "Promotion effect of zirconia on Mg(Ni,Al)O mixed oxides derived from hydrotalcites in CO₂ methane reforming," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 223, pp. 36–46, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.024.
- [8] J. Kameliya, A. Verma, P. Dutta, C. Arora, S. Vyas, and R. S. Varma, "Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications," *Inorganics*, vol. 11, no. 3, p. 121, Mar. 2023, doi: 10.3390/inorganics11030121.
- [9] M. J. Hernandez-Moreno, D. de Q. Inorgfinica, and U. de Cordoba, "IR characteristics of hydrotalcite-like compounds," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 12, pp. 34–38, Feb. 1985, doi: 10.1007/BF00348744.
- [10] D. Bharali and R. C. Deka, "Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 2056–2067, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.04.012.
- [11] R. L. Frost, W. Martens, Z. Ding, J. T. Klopogge, and T. E. Johnson, "The role of water in synthesised hydrotalcites of formula $\text{Mg}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and Ni_xCo_6 .

- $x\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - an infrared spectroscopic study,” *Spectr. Act A Part A.*, vol. 59, pp. 291-302, Jan. 2003, doi: 10.1016/S1386-1425(02)00171-3.
- [12] W. Zhang, Y. Liang, J. Wang, Y. Zhang, Z. Gao, Y. Yang, and K. Yang, “Ultrasound-assisted adsorption of Congo red from aqueous solution using Mg Al CO_3 layered double hydroxide,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 174, pp. 100–109, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.03.025.
- [13] D. M. Bezerra, J. E. F. S. Rodrigues, and E. M. Assaf, “Structural, vibrational and morphological properties of layered double hydroxides containing Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} and Zr^{4+} cations,” *Mater. Charact.*, vol. 125, pp. 29-36, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2017.01.015.
- [14] J. Granados-Reyes, P. Salagre, and Y. Cesteros, “CaAl-layered double hydroxides as active catalysts for the transesterification of glycerol to glycerol carbonate,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 216–222, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.06.008.
- [15] S. Arhzaf, M. Naciri Bennani, S. Abouarnadasse, H. Ziyat, and O. Qabaqous, “Effect of Mg/Al molar ratio on the basicity of Mg-Al mixed oxide derived from Mg-Al hydrotalcite,” *Mediterr. J. Chem.*, vol. 10, no. 6, p. 625, Jul. 2020, doi: 10.13171/mjc10602007021464sa.
- [16] C. Gennequin, S. Siffert, R. Cousin, and A. Aboukaïs, “Co–Mg–Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 5, pp. 482–491, May 2009, doi: 10.1007/s11244-009-9183-7.
- [17] N. Wang, Z. Xu, J. Deng, K. Shen, X. Yu, W. Qian, W. Chu, and F. Wei, “One-pot Synthesis of Ordered Mesoporous NiCeAl Oxide Catalysts and a Study of Their Performance in Methane Dry Reforming,” *ChemCatChem*, vol. 6, pp. 1470-1480, Feb. 2014, doi: 10.1002/cctc.201300720.
- [18] V. Rives and S. kannan, “Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Al^{3+} ,” *The Royal Society of Chemistry*, vol. 10, pp. 489–495, Feb. 2000, doi: 10.1039/a908534c.
- [19] C. E. Daza, J. Gallego, J. A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, and R. Molina, “CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides,” *Catal. Today*, vol. 133–135, pp. 357–366, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.cattod.2007.12.081.
- [20] 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, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [21] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, “Surface area and pore texture of catalysts,” *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, May 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- [22] 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, no. 1, pp. 286–291, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.088.
- [23] M. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Veltý, “Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures,” *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 316–326, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.027.
- [24] G. Carja, R. Nakamura, T. Aida, and H. Niiyama, “Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by copper or iron,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 47, pp. 275-284, Jun. 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(01)00387-0.
- [25] P. Estifae, M. Haghghi, N. Mohammadi, and F. Rahmani, “CO oxidation over sonochemically synthesized Pd–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen purification: Effect of Pd loading and ultrasound irradiation time,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 3, pp. 1155–1165, May 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.11.019.
- [26] T. Hosseini, M. Haghghi, and H. Ajamein, “Fuel cell-grade hydrogen production from methanol over sonochemical coprecipitated copper based nanocatalyst: Influence of irradiation power and time on catalytic properties and performance,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 126, pp. 595–607, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.07.056.
- [27] J.-M. Lévêque, G. Cravotto, F. Delattre, and P. Cintas, *Organic Sonochemistry: Challenges and Perspectives for the 21st Century*. in SpringerBriefs in Molecular Science. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-98554-1.

- [28] B. Niemczewski, "A comparison of ultrasonic cavitation intensity in liquids," *Ultrasonics*, vol. 18, no. 3, pp. 107–110, May 1980, doi: 10.1016/0041-624X(80)90021-9.
- [29] L. H. Thompson and L. K. Doraiswamy, "Sonochemistry: Science and Engineering," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 4, pp. 1215–1249, Apr. 1999, doi: 10.1021/ie9804172.
- [30] R. J. Wood, J. Lee, and M. J. Bussemaker, "A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 351–370, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.03.030.
- [31] F. Iderisa, A. S. Silitonga, F. Kusumo, A. Shamsuddina, S. M. Nomanbhaya, A. H. Sebayang, J. Sutrisno, and N. Bela, "The effect of ultrasound duty cycle in biodiesel production from *Ceiba pentandra*," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 753, no. 1, p. 012031, May 2021, doi: 10.1088/1755-1315/753/1/012031.
- [32] J. M. Meunier, C. K. Holland, C. J. Lindsell, and G. J. Shaw, "Duty Cycle Dependence of Ultrasound Enhanced Thrombolysis in a Human Clot Model," *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 33, no. 4, pp. 576–583, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.ultrasmedbio.2006.10.010.
- [33] Z. Kobus, M. Krzywicka, A. Starek-Wójcicka, and A. Sagan, "Effect of the duty cycle of the ultrasonic processor on the efficiency of extraction of phenolic compounds from *Sorbus intermedia*," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 8311, May 2022, doi: 10.1038/s41598-022-12244-y.
- [34] P. N. Dange, A. V. Kulkarni, and V. K. Rathod, "Ultrasound assisted synthesis of methyl butyrate using heterogeneous catalyst," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 26, pp. 257–264, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.02.014.
- [35] L. N. Stepanova, O. B. Belskaya, A. N. Salanov, A. N. Serkova, and V. A. Likholobov, "SEM study of the surface morphology and chemical composition of the MgAl- and MgGa-layered hydroxides in different steps of platinum catalysts Pt/Mg(Al, Ga)O_x synthesis," *Appl. Clay Sci.*, vol. 157, pp. 267–273, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.03.003.
- [36] Q. Wang, H. H. Tay, Z. Guo, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, and A. Borgna, "Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 55, pp. 18–26, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.clay.2011.07.024.
- [37] T. Hibino and H. Ohya, "Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 123–132, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2009.04.013.
- [38] Q. Wang, Z. Wu, H. H. Tay, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo, and A. Borgna, "High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: Effect of the charge compensating anions and the synthesis pH," *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 198–203, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.10.042.
- [39] A. Faour, V. Prévot, and C. Taviot-Gueho, "Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 4, pp. 487–490, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jpcs.2009.12.018.
- [40] 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. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12284–12294, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.090.
- [41] J.-C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, and I. Fechete, "Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization," *Appl. Clay Sci.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 95–106, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.clay.2004.03.001.
- [42] S. Yu, X. Wang, Y. Liu, Z. Chen, Y. Wu, Y. Liu, H. Pang, G. Song, J. Cheng, and X. Wang, "Efficient removal of uranium(VI) by layered double hydroxides supported nanoscale zero-valent iron: A combined experimental and spectroscopic studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 365, pp. 51–59, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.02.024.
- [43] M. Richetta, L. Digiambardino, A. Mattoccia, P. G. Medaglia, R. Montanari, R. Pizzoferrato, D. Scarpellini, A. Varone, S. Kaciulis, A. Mezzi, P. Soltani, and A. Orsini, "Surface spectroscopy and structural analysis of nanostructured multifunctional (Zn, Al) layered double hydroxides: XPS and UPS investigation of nanostructured multifunctional LDH," *Surf. Interface Anal.*, vol. 48, no. 7, pp. 514–518, Jul. 2016, doi: 10.1002/sia.5973.

- [44] S. Ardizzone, C. L. Bianchi, M. Fadoni, and B. Vercelli, "Magnesium salts and oxide: an XPS overview," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 119, no. 3–4, pp. 253–259, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00180-3.
- [45] S.-T. Lin, H. N. Tran, H.-P. Chao, and J.-F. Lee, "Layered double hydroxides intercalated with sulfur-containing organic solutes for efficient removal of cationic and oxyanionic metal ions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 162, pp. 443–453, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.06.011.
- [46] T. S. Munonde and H. Zheng, "The impact of ultrasonic parameters on the exfoliation of NiFe LDH nanosheets as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline media," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 76, p. 105664, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2021.105664.
- [47] M. F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O. M. Løvvik, T. E. Norby, and A. E. Gunnæs, "XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 184, no. 7, pp. 399–409, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.elspec.2011.04.002.
- [48] D. Wu, Y. Zhan, J. Lin, Z. Zhang, and B. Xie, "Contrasting effect of lanthanum hydroxide and lanthanum carbonate treatments on phosphorus mobilization in sediment," *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 132021, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.132021.
- [49] A. B. Yousaf, M. Imran, M. Farooq, and P. Kasak, "Interfacial Phenomenon and Nanostructural Enhancements in Palladium Loaded Lanthanum Hydroxide Nanorods for Heterogeneous Catalytic Applications," *Sci. Rep.*, vol. 8, p. 4354, Mar. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-22800-0.
- [50] J. Akil, C. Ciotonea, S. Siffert, S. Royer, L. Pirault-Roy, R. Cousin, and C. Poupin, "NO reduction by CO under oxidative conditions over CoCuAl mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds: Effect of water," *Catal. Today*, vol. 384–386, pp. 97–105, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.05.014.
- [51] 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, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.02.020.
- [52] C. E. Daza, S. Moreno, and R. Molina, "Co-precipitated Ni–Mg–Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 6, pp. 3886–3894, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.082.
- [53] L. He, H. Berntsen, E. Ochoa-Fernández, J. C. Walmsley, E. A. Blekkan, and D. Chen, "Co–Ni Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Materials for Hydrogen Production by Ethanol Steam Reforming," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 206–217, Apr. 2009, doi: 10.1007/s11244-008-9157-1.
- [54] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, and A. Vaccari, "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals," *Appl. Clay Sci.*, vol. 16, no. 3–4, pp. 185–200, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0169-1317(99)00053-8.
- [55] R. Bırjega, O. D. Pavel, G. Costentin, M. Che, and E. Angelescu, "Rare-earth elements modified hydrotalcites and corresponding mesoporous mixed oxides as basic solid catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 185–193, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.030.
- [56] Z. Yu, D. Chen, M. Rønning, T. Vrålstad, E. Ochoa-Fernández, and A. Holmen, "Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni–Fe–Al hydrotalcite derived catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 338, no. 1–2, pp. 136–146, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2008.01.003.
- [57] O. V. Larina, K. V. Valihura, I. Kyriienko, N. V. Vlasenko, D. Y. Balakin, I. Khalakhan, K. Veltruská, T. Čendak, S. O. Soloviev, and S. M. Orlyk, "Catalytic performance of ternary Mg–Al–Ce oxides for ethanol conversion into 1-butanol in a flow reactor," *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 49, no. 3, pp. 347–358, Mar. 2021, doi: 10.1016/S1872-5813(21)60028-2.
- [58] N. Bálsamo, S. Mendieta, A. Heredia, and M. Crivello, "Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product," *Mol. Catal.*, vol. 481, p. 110290, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2019.01.010.
- [59] X. Yu, N. Wang, W. Chu, and M. Liu, "Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites," *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 623–632, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.08.037.

- [60] J. Das, D. Das, and K. M. Parida, "Preparation and characterization of Mg–Al hydrotalcite-like compounds containing cerium," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 301, no. 2, pp. 569–574, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.05.014.
- [61] S. Aouad, M. Labaki, S. Ojala, P. Seelam, E. Turpeinen, c. Gennequin, J. Estephane, and E. Abi Aad "A Review on the Dry Reforming Processes for Hydrogen Production: Catalytic Materials and Technologies," in *Frontiers in Ceramic Science*, vol. 2, Eds., BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2018, pp. 60–128. doi: 10.2174/9781681087580118020007.
- [62] G. Zhang, J. Liu, Y. Xu, and Y. Sun, "A review of CH₄CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017)," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, no. 32, pp. 15030–15054, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.091.
- [63] P. Djinović, J. Batista, and A. Pintar, "Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh–CeO₂ catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2699–2707, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.107.
- [64] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariai, and K. Aika, "Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane," *J. Catal.*, vol. 232, no. 2, pp. 268–275, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.03.011.
- [65] A. Al-Fatesh, "Suppression of carbon formation in CH₄–CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni–Co/γ-Al₂O₃ catalyst," *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 101–107, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jksues.2013.09.006.
- [66] K. C. Mondal, V. R. Choudhary, and U. A. Joshi, "CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable supported CoOx (accompanied with MgO, ZrO₂ or CeO₂) catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 316, no. 1, pp. 47–52, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2006.09.016.
- [67] C. E. Daza, S. Moreno, and R. Molina, "Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 3, pp. 173–179, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.catcom.2010.09.012.
- [68] R. Martínez, E. Romero, C. Guimon, and R. Bilbao, "CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni–Al catalysts modified with lanthanum," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 274, no. 1–2, pp. 139–149, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.06.017.
- [69] C. Tanius, S. Bsaibes, C. Gennequin, M. Labaki, F. Cazier, S. Billet, H. L. Tidahy, B. Nsouli, A. Aboukaïs, and E. Abi-Aad, "Syngas production by the CO₂ reforming of CH₄ over Ni–Co–Mg–Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 17, pp. 12818–12828, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.120.
- [70] M. Argyle and C. Bartholomew, "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, Feb. 2015, doi: 10.3390/catal5010145.
- [71] H. D. Setiabudi, C. C. Chong, S. M. Abed, L. P. Teh, and S. Y. Chin, "Comparative study of Ni–Ce loading method: Beneficial effect of ultrasonic-assisted impregnation method in CO₂ reforming of CH₄ over Ni–Ce/SBA-15," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 745–753, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.01.001.
- [72] D. Liu, X.-Y. Quek, H. H. A. Wah, G. Zeng, Y. Li, and Y. Yang, "Carbon dioxide reforming of methane over nickel-grafted SBA-15 and MCM-41 catalysts," *Catal. Today*, vol. 148, no. 3–4, pp. 243–250, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.08.014.
- [73] P. Estifae, M. Haghghi, A. A. Babaluo, N. Rahemi, and M. F. Jafari, "The beneficial use of non-thermal plasma in synthesis of Ni/Al₂O₃–MgO nanocatalyst used in hydrogen production from reforming of CH₄/CO₂ greenhouse gases," *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 364–373, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.128.
- [74] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas, "Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 710–744, May 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.
- [75] X. Zhang, F. Wang, Z. Song, and S. Zhang, "Comparison of carbon deposition features between Ni/ZrO₂ and Ni/SBA-15 for the dry reforming of methane," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 129, no. 1, pp. 457–470, Feb. 2020, doi: 10.1007/s11144-019-01707-5.
- [76] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah, and S. Bhatia, "Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/MgO–ZrO₂: Preparation, characterization and activity

- studies,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 365–377, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.013.
- [77] J. Estephane, S. Aouad, S. Hany, B. El Khoury, C. Gennequin, H. El Zakhem, J. El Nakat, A. Aboukaïs, and E. Abi Aad, “CO₂ reforming of methane over Ni–Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9201–9208, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.147.
- [78] S. M. Sidik, S. Triwahyono, A. A. Jalil, Z. A. Majid, N. Salumun, N. B. Talib, and T. A. T. Abdullah, “CO₂ reforming of CH₄ over Ni–Co/MSN for syngas production: Role of Co as a binder and optimization using RSM,” *Chem. Eng. J.*, vol. 295, pp. 1–10, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.041.
- [79] M. Abdollahifar, M. Haghghi, A. A. Babaluo, and S. K. Talkhoncheh, “Sono-synthesis and characterization of bimetallic Ni–Co/Al₂O₃–MgO nanocatalyst: Effects of metal content on catalytic properties and activity for hydrogen production via CO₂ reforming of CH₄,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 31, pp. 173–183, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.12.010.
- [80] S. Mahboob, M. Haghghi, and F. Rahmani, “Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni–Co/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH₄,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, pp. 38–49, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.02.039.
- [81] K. Świrk, M. E. Gálvez, M. Motak, T. Grzybek, M. Rønning, and P. Da Costa, “Yttrium promoted Ni-based double-layered hydroxides for dry methane reforming,” *J. CO₂ Util.*, vol. 27, pp. 247–258, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.08.004.
- [82] A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, G. Muñoz, and L. Daza, “Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 9, pp. 4404–4410, May 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.107.
- [83] X. Li, D. Li, H. Tian, L. Zeng, Z.-J. Zhao, and J. Gong, “Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 683–694, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.09.071.

Annexe 1

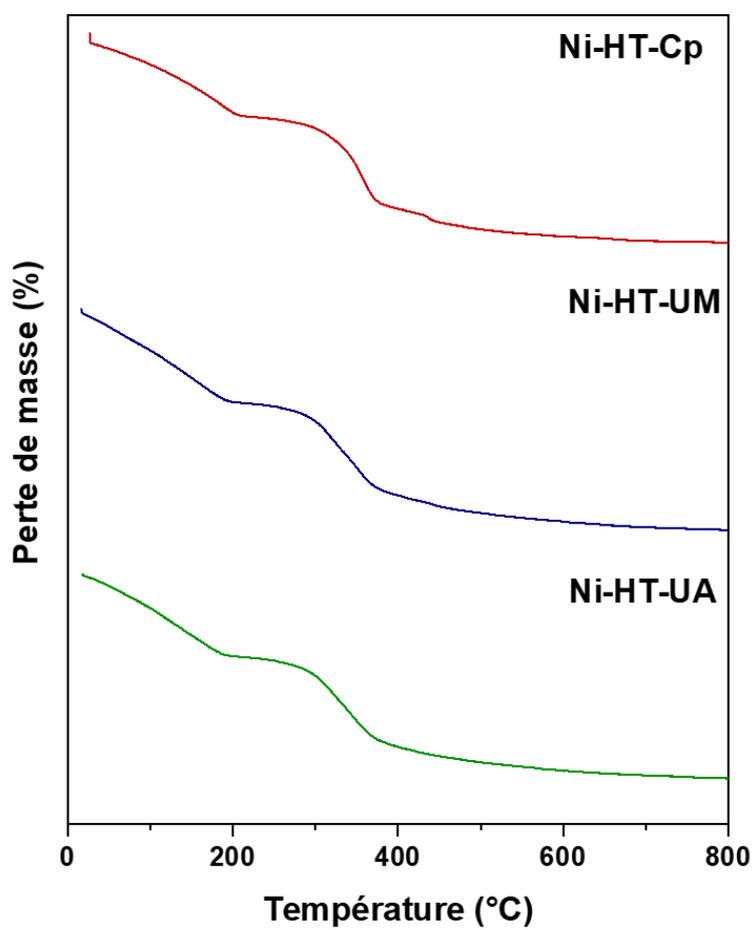


Figure 1: Courbes des analyses thermogravimétriques (ATG) du matériau HDL ($Ni_2Mg_4Al_{1,8}La_{0,2}$) préparé par la co-précipitation et sous irradiations ultrasoniques.

Conclusion générale et perspectives

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre de la production d'énergie propre et renouvelable à partir de la valorisation des co-produits d'origine agricole. Dans ce contexte, ce travail de thèse consiste à valoriser les anas de lin, un co-produit répandu dans la région Hauts-de-France, en futur gaz de synthèse. Des anas au biogaz, un processus en quatre étapes est nécessaire : (1) prétraitement des anas, (2) biométhanisation ou digestion anaérobie pour la production du biogaz, (3) purification du biogaz généré et (4) conversion catalytique des deux principaux constituants (CH_4 et CO_2) en gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$) par reformage catalytique. Dans cette thèse, nous avons développé les étapes (1) et (4) en appliquant la technologie ultrasonique. Dans un premier temps, nous avons optimisé le prétraitement sous irradiation ultrasonique des anas de lin comme intrant pour la biométhanisation de deuxième génération. Dans une seconde partie, nous avons élaboré un catalyseur, pour le reformage à sec du méthane, à base d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) également par l'application des ondes ultrasonores. L'ensemble des travaux menés sous ultrasons a été comparé et évalué par rapport aux méthodes conventionnelles.

Les résultats sur les prétraitements conventionnels montrent que le traitement par H_2O_2 conduit à la plus grande élimination des composés phénoliques même si les traitements à la soude et au réactif Fenton montrent également des résultats significatifs. Cela indique la dégradation de la fraction lignine qui joue le rôle d'une barrière qui empêche l'accès des microorganismes utilisés dans le processus de la digestion anaérobie aux carbohydrates constituant les hémicelluloses et la cellulose. Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans la littérature pour d'autres matières lignocellulosiques. Les images MEB montrent l'apparition de modifications morphologiques intéressantes pour la production du biogaz par digestion anaérobie en raison d'une part, d'une teneur plus élevée en cellulose et d'autre part, un accès plus aisé des microorganismes aux composants dégradables grâce aux perforations et aux déformations de la surface des anas.

Les résultats des prétraitements assistés par ultrasons montrent que la cavitation acoustique permet d'augmenter le taux d'élimination des phénols d'une façon significative à faible fréquence (22 kHz). Le taux d'augmentation varie en fonction de la nature et de la concentration en produits appliqués (23,9% en moyenne pour les différentes concentrations en NaOH, 8,46% en moyenne pour H_2O_2 et 94,5% en moyenne pour le réactif Fenton) par

rapport aux quantités détectées en réalisant les différents types de prétraitement sans l'implication des ultrasons. Par conséquent, la fraction de cellulose restante est plus grande ce qui est cohérent avec les hautes valeurs d'indice de cristallinité calculées à partir des profils DRX. L'assistance d'ultrasons au prétraitement par la soude (0,5%) a entraîné la détection de la cellulose caractérisée par une cristallinité élevée (77%) qui est supérieure à l'indice observé dans l'échantillon traité par une concentration plus élevée en NaOH (2%) sans l'intervention des ultrasons. Ainsi, l'application de la cavitation acoustique a amplifié l'action de la soude en diminuant la concentration nécessaire. Ce point est d'une grande importance dans le contexte de développement des unités de biométhanisation en raison de la réduction de la quantité des intrants chimiques nuisibles à l'environnement. De même, les clichés MEB montrent l'action des effets physiques générés par l'effondrement des bulles (micro-jets, ondes de choc, turbulence) où les déformations et les endommagements sont clairement visibles. A 100 kHz, les résultats ont montré que la haute fréquence favorise l'élimination des phénols (30,5% en moyenne pour NaOH, 16,7% en moyenne pour H₂O₂ et 135,5% en moyenne pour le réactif Fenton). Ces taux d'augmentation de la concentration en phénols sont supérieurs aux pourcentages observés dans le prétraitement des anas à 22 kHz.

Ces résultats montrent que l'assistance des ultrasons appliquée conjointement aux techniques conventionnelles permet une cinétique plus rapide et efficace d'élimination des composés phénoliques. En d'autres termes, l'application des ondes ultrasonores a accéléré le prétraitement en favorisant l'action de chaque produit tout en diminuant la concentration requise. Les résultats obtenus dans cette partie montrent un grand potentiel des anas de lin d'être employés comme matière première dans la production du biogaz. La teneur élevée en cellulose après traitement ainsi que la dégradation de la lignine sont deux facteurs majeurs affectant l'efficacité de la digestion anaérobie.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons développé un protocole de synthèse de matériaux HDL pour le reformage catalytique en modifiant la méthode de co-précipitation par les ultrasons à faible fréquence (22 kHz). Dans ce contexte, une stratégie a été élaborée et effectuée pour la préparation de Ni₂Mg₄Al_{1,8}La_{0,2} pour obtenir des matériaux avec de meilleures propriétés (texturales, morphologiques, structurales) dans l'optique d'améliorer les performances du catalyseur dans le reformage à sec du méthane. Nous avons étudié l'effet de des ultrasons (durée des irradiations, densité de puissance, mode de fonctionnement) sur les étapes de précipitation et la maturation et in fine sur les propriétés physicochimiques du matériau. Les résultats ont montré que la plus grande augmentation en surface spécifique

(19%) et en volume des pores (> 100%) est observée dans l'échantillon préparé par les ultrasons dans les conditions suivantes : densité de puissance de 360 W.L⁻¹, durée de précipitation : 15 min, durée de maturation : 30 min, en mode continu et à température ambiante. Cette stratégie nous a permis de réduire le temps de préparation de 19 h à 45 minutes. Après avoir optimisé le protocole expérimental, nous avons préparé deux autres compositions en substituant le nickel par le cobalt (Ni₁Co₁Mg₄Al_{1,8}La_{0,2} et Co₂Mg₄Al_{1,8}La_{0,2}). Les oxydes mixtes issus du traitement thermique (calcination) des matériaux HDL ont subi une étape de réduction par le dihydrogène pour former les catalyseurs appliqués dans le processus de reformage à sec du méthane. La performance de ces trois différentes compositions a été étudiée en réalisant un test de stabilité dans les mêmes conditions durant 12 h (à 750 °C, sous pression atmosphérique, et sous un flux total de 100 mL.min⁻¹ constitué de 20% CH₄/20% CO₂/60% Ar, ce qui correspond à une vitesse volumique horaire du gaz de 30 000 h⁻¹). Les résultats ont montré que les degrés de conversion des deux réactifs (CH₄ et CO₂) dépendent de la composition du matériau impliqué et de la méthode de synthèse. Selon la composition, la conversion du méthane et du dioxyde de carbone varie dans l'ordre suivant :



Concernant la méthode de préparation, les catalyseurs issus des matériaux HDL préparés par les ultrasons sont plus performants par rapport aux mêmes matériaux issus de la méthode classique (Ni-Cp (%CO₂ : 85,27%, %CH₄ : 80,25%), Ni-US (%CO₂ : 90,49%, %CH₄ : 86,96%), NiCo-Cp (%CO₂ : 82,6%, %CH₄ : 75,01%), NiCo-US (%CO₂ : 86,55%, %CH₄ : 80,89%), Co-Cp (%CO₂ : 81,16, %CH₄ : 83,4%), Co-US (%CO₂ : 88,62%, %CH₄ : 84,86%)). Ceci est dû principalement à la formation des matériaux caractérisés par une petite taille des cristallites et par conséquent une surface spécifique plus grande. De plus, les analyses DRX, ATD/ATG, SPX et MEB-EDX montrent l'incorporation totale du lanthane dans la structure lamellaire ainsi qu'une dispersion homogène de cet élément dans les oxydes mixtes sous l'action des ultrasons. L'incorporation du « La » favorise la dissociation du méthane et l'adsorption du CO₂. Par ailleurs, nous observons une meilleure résistance au frittage puisque le lanthane empêche l'agglomération des particules Ni ou Co. De même, l'insertion du lanthane favorise l'élimination du carbone déposé selon un cycle déterminé. La contribution des ultrasons à la stabilité des matériaux à deux mécanismes de désactivation (frittage et déposition du carbone) est confirmée par les analyses DRX et ATD/ATG appliquées sur les catalyseurs usés. Le calcul de la taille des cristallites de Ni ou Co à partir des

diffractogrammes avant et après test montre une petite variation en comparaison avec la grande augmentation détectée dans la taille des cristallites des catalyseurs issus des précurseurs HDL préparés par la méthode classique. La quantification du carbone déposé après test montre que l'application des ultrasons entraîne une diminution de 50% en comparaison avec la quantité détectée sur les catalyseurs préparés par la co-précipitation. Par rapport à la littérature, les performances obtenues par les catalyseurs préparés par l'assistance d'ultrasons dans ce travail de thèse montrent des degrés de conversion et des stabilités similaires ou supérieures à ces matériaux situant nos matériaux dans la fourchette haute en termes de performances.

Les perspectives de ces travaux résident d'une part en l'exploitation des anas de lin pour la biométhanisation de deuxième génération et d'autre part en le déploiement de la technologie ultrasonique pour l'élaboration de nouveaux catalyseurs à performances augmentées. Dans ce contexte, les anas de lin prétraités par les ultrasons constituent une source prometteuse pour la production directe de biogaz par biométhanisation ainsi que pour la production de biochar par pyrolyse en raison de la teneur élevée en carbohydrates. Du point de vue expérimental, au regard de la qualité des résultats obtenus à 100 kHz, un travail plus approfondi autour de cette fréquence d'application devra être mené.

Par ailleurs, les bonnes performances des matériaux catalytiques préparés par les ultrasons dans le reformage à sec du méthane constituent un axe très prometteur pour l'amélioration des performances de ces matériaux et pourra être étendu à d'autres catégories de catalyseurs comme les MXènes par exemple. Cela pourra se réaliser en mettant à profit le dispositif ultrasonique semi-pilote (la cuve multifréquence) permettant d'appliquer et de combiner différentes fréquences (20, 40 et 100 kHz). Par ailleurs, la réalisation de cette synthèse dans ce dispositif semi-pilote constituera une étape importante dans la montée en échelle dans l'objectif de préparer des matériaux catalytiques performants à l'échelle industrielle.

Résumé

Dans le contexte environnemental actuel de changement climatique dû aux émissions des gaz à effet de serre, la nécessité de développer des sources d'énergies alternatives et non fossiles est devenue une priorité. Parmi elles, la biomasse lignocellulosique constitue une solution de substitution prometteuse pour la production de biogaz. Dans ces travaux, notre objectif est de valoriser les anas de lin, co-produits de l'industrie linière, pour la production d'énergie propre en appliquant la technologie ultrasonique sur deux étapes du procédé de production de biogaz se situant en amont et en aval de la méthanisation. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'optimisation sous ultrasons du prétraitement des anas de lin et avons comparés ces résultats aux méthodes de traitement conventionnelles (NaOH, H₂O₂, Fenton). Dans un second, des catalyseurs à base d'hydrotalcite (Ni-Co-Mg-Al-La) pour le reformage à sec du méthane ont été élaborés sous ultrasons. Les résultats obtenus ont montré une amélioration des caractéristiques structurales et texturales de ces matériaux par rapport aux méthodes de synthèse conventionnelle aboutissant à de meilleurs taux de conversion du CO₂ et du CH₄.

Mots-clés : Ultrasons, anas de lin, prétraitement, catalyseur, reformage à sec du méthane, hydrogène.

Abstract

In the current environmental context of climate change due to greenhouse gases emissions, the need to develop alternative, non-fossil energy sources has become a priority. Among these, lignocellulosic biomass is a promising alternative for biogas production. In this work, we aim to valorize flax shives, co-products of the flax industry, for the production of clean energy by applying ultrasonic technology to two stages of the biogas production process, upstream and downstream of anaerobic digestion. Firstly, we looked at the ultrasonic optimization of flax shives pretreatment and compared these results with conventional treatment methods (NaOH, H₂O₂, Fenton). Secondly, hydrotalcite-based catalysts (Ni-Co-Mg-Al-La) for dry reforming of methane were prepared under ultrasounds. The results obtained showed an enhancement in the structural and textural characteristics of these materials compared with conventional synthesis methods, leading to improved CO₂ and CH₄ conversion percentages.

Keywords: Ultrasounds, flax shives, pretreatment, catalyst, dry reforming of methane, hydrogen.

