جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES

N° d'Ordre : **10 /2020**

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable

Discipline : Chimie

Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés

Laboratoire : Catalyse, Matériaux et Environnement

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mlle. KHALLOUK Khadija

Valorisation catalytique de la biomasse lignocellulosique par les oxydes mixtes de vanadium en vue de produire des molécules d'intérêt

Soutenue le 08 / 02 / 2020 devant le jury composé de :

Pr. CHAQROUNE Abdellah	***Faculté des sciences Dhar Elmahraz-Fès***	***Président***
Pr. BENSITEL Mohamed	***Ecole Nationale des sciences Appliqués-El jadida***	***Rapporteur***
Pr. AHLAFI Hammou	***Faculté des Sciences- Meknès***	***Rapporteur***
Pr. ZAITAN Hicham	***Faculté des Sciences et Techniques- Fès***	***Rapporteur***
Pr. CHHITI Younes	***Ecole Nationale des sciences Appliqués-El jadida***	***Examinateur***
Pr. BARAKAT Abdellatif	***INRAE- UMR- IATE- Montpellier- FRANCE***	**Co-Directeur de**
Pr. KHERBECHE Abdelhak	***Ecole Supérieure de la Technologie- Fès***	**Directeur de thèse**

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Catalyse Matériaux et Environnement (LCME) de l'Ecole Supérieure de Technologie de Fès, au Laboratoire de Biochimie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Fès et à l'unitè UMR de l'INRAE-Montpellier/FRA NCE).

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ce travail de thèse et qui m'ont aidé lors de la rédaction de cette mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon directeur de thèse Monsieur ***Abdelhak KHERBECHE****, et mon encadrant Monsieur* ***Abdellatif BARAKAT*** *pour leur patience, disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion et réussir mon projet de thèse.*

Je remercie également toute l'équipe du LCME et L'INRA et l'UM6P de m'avoir assuré un bon environnement de recherche et de travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de cette mémoire :

Docteur ***Abderahim SOLHY****, qui m'a beaucoup appris sur les matériaux et catalyse. Il a partagé ses connaissances et expériences dans ces domaines, tout en m'accordant sa confiance et une large indépendance dans l'exécution des manipes et l'interprétation des résultats.*

Madame ***Karima ABDELOUAHDI****, professeur à la FST-Marrakech pour m'avoir accordé un stage à la CNRST et l'intérêt accordé à mon travail de thèse..*

Monsieur ***Bouchaîb MANOUN,*** *professeur à la FST-settat pour ses conseils et aide dans la caractérisation par diffraction des RAYONS-X*

Mes remerciements vont à Monsieur ***CHAQROUNE Abdellah****, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.*

Je remercie Monsieur ***Younes CHHITI****, Professeur à L'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida, Monsieur* ***Hammou AHLAFI****, professeur à Faculté des Sciences – Meknès,* ***Hicham ZAITAN****, professeur à la Faculté des sciences et Techniques-Fès d'avoir accepté de faire partie du jury en tant que rapporteurs de ce mémoire.*

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur ***Mohamed BENSITEL****, Professeur à L'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'El Jadida, d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.*

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma thèse, je précise : Docteur ***Saloua FERTAHI****, Docteur* ***Saida TAYIBI****, Docteur* ***Redouan EL-KHALFAOUY,*** *Docteur* ***Othmane AMADINE*** *et tous les doctorants de LCME.*

Mes parents, mes sœurs et toute ma famille pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Résumé

L'oxyde mixte de zinc vanadium utilisé dans la conversion de la biomasse lignocellulosique en plateformes chimiques est synthétisé par quatre voies : précipitation, combustion, gélification par les alginates et la mécanosynthèse dont le but est de comparer leurs performances catalytiques vis-à-vis de la voie de synthèse.

Ces catalyseurs étudiés pour la première fois dans des telles réactions ont montré d'une part, une forte activité en fractionnement et délignification de la biomasse de bois de peuplier. En effet, l'oxyde mixte de zinc vanadium synthétisé par précipitation a démontré une importante délignification qui dépasse 90%. D'autre part, l'étude cinétique de conversion de xylose par $Zn_3V_2O_8$ obtenu par les quatre méthodes a révélé une importante conversion du sucre après une heure de la réaction sous chauffage classique à 150°C. Par ailleurs la voie de synthèse et l'ajout d'eau oxygéné ont amélioré le temps de la réaction et la sélectivité en acide glycolique.

Quant à l'utilisation des irradiations microondes, elle a permis de réduire le temps de conversion. En effet, le glucose et xylose sont totalement convertit en acide galacturonique et acide glycolique respectivement durant 30 min seulement à 100°C par utilisation du $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par précipitation. Une étude statistique est élaborée aussi pour optimiser les conditions des réactions et maximiser la conversion des glucides par la méthode des surfaces de réponses en élaborant des plans d'expérience de Box-Behnken.

Afin d'évaluer l'efficacité de notre matériau après usage, nous avons procédé à une régénération qui a révélé que l'oxyde mixte de zinc vanadium garde ses performances catalytiques.

Mots clés: biomasse lignocellulosique, catalyse, oxydes mixtes de Vanadium, sucre, optimisation, oxydation.

Abstract

The zinc vanadium mixed oxide used in the conversion of lignocellulosic biomass into chemical platforms is synthesized by four routes: precipitation, combustion, gelation by alginates and mechanosynthesis, the aim of which is to compare their catalytic performance with regard to the synthesis route.

These catalysts studied for the first time in these reactions showed, on the one hand, a strong activity in fractionation and delignification of poplar wood biomass. Indeed, the mixed oxide of zinc vanadium synthesized by precipitation revealed significant delignification of more than 90%. On the other hand, the kinetic study of xylose conversion by $Zn_3V_2O_8$ obtained by the four methods indicated an important sugar conversion after one hour of the reaction under conventional heating at 150°C. In addition, the synthesis route and the addition of hydrogen peroxide have improved the reaction time and selectivity to glycolic acid.

Furthermore, the use of microwave irradiation reduced the conversion time. In fact, glucose and xylose are totally converted into galacturonic acid and glycolic acid respectively during only 30 min at 100°C by using $Zn_3V_2O_8$ synthesized by precipitation. A statistical study is also elaborated to optimize the conditions of microwave reaction and to maximize the conversion of carbohydrates using the response surface method by Box-Behnken's experimental designs.

In order to evaluate the efficiency of our material after use, we carried out a regeneration process which proved that zinc vanadium mixed oxide retains its catalytic performance.

Key words: lignocellulosic biomass, catalysis, mixed oxides of Vanadium, sugar, optimization, oxidation.

Liste des abréviations

LCME : Laboratoire de Catalyse, Matériaux et Environnement

INRA : Institut National de la Recherche Agroalimentaire

UM6P: Université Mohammed VI Polytechnique

OPH : Oxydation par le peroxyde d'Hydrogène

BV : Bande de Valence

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

EDAX : Micro-analyse par Dispersion d'Energie des Rayons X

MET : Microscopie Electronique à transmission

DRX : Diffraction des Rayons X

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

BET : Brunauer, Emmet et Teller

BJH : Barett, Joyner et Halende

TG-DSC : Thermoanalyse (TG : Thermogravimétrie ; DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage)

XPS : Spectrométrie Photoélectronique X

HPLC : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performnce

NDIR : Capteur Infrarouge Non Dispersif

HMF : 5-Hydroxymethylfural

GC-MS : Chromatographie en phase Gazeuse-Spectrométrie de Masse

TPD-NH3 : Spectroscopie par désorption thermique

MSR : Méthode de Surface de Réponse

BLC : Biomasse lignocellulosique

ZVO : $Zn_3V_2O_8$

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1: Le cycle du carbone 8
Figure I. 2: Les principaux composants et la structure de la biomasse lignocellulosique 9
Figure I. 3: Voies de bioraffinerie 13
Figure I. 4: la Structure complexe de la biomasse lignocellulosique 14
Figure I. 5: Dégagement de glucose avec temps de réaction pour (A) la conversion de la tige de maïs prétraitée à l'acide dilué en utilisant une enzyme, (B) la conversion de la tige de maïs prétraitée au tétrahydrofuranne/eau en utilisant une enzyme 15
Figure I. 6: a) l'oxydation du glucose en acide formique ; (b) conversion oxydative des glucides (exp :la cellulose) en acide formique sur des catalyseurs $H_{3+n}PV_nMo_{12n}O_{40}$ (HPA). HPA-nox : l'état oxydé de l'HPA ; HPA-nred : l'état réduit de l'HPA 20
Figure I. 7: Procédés proposés pour production d'acide acétique via différents intermédiaires 23
Figure I. 8 : Production de l'acide glycolique à partir de la cellulose 24
Figure I. 9: Les voies proposées pour la conversion de la cellulose en acide glycolique 25
Figure I. 10: Conversion de la cellulose en acide malonique 26
Figure I. 11: Oxydation de glucose en acide gluconique 27
Figure I. 12: Oxydation catalytique de glucose en acide glucarique 29
Figure I. 13: La voie d'oxydation de glucose en acide glucarique par le catalyseur de $PtPd/TiO_2$ 30
Figure I. 14: Mécanisme de cyclodéshydratation pour la déshydratation du xylose en furfural par des catalyseurs acides de Brønsted et de Lewis 34
Figure I. 15: Conversion catalytique du furfural 35
Figure I. 16: la structure de 5-hydroxymethylfurfural (HMF) 35
Figure I. 17: Etapes de conversion du glucane en HMF 36
Figure I. 18: l'importance de catalyseurs hétérogène dans l'industrie 42
Figure I. 19: Images MEB (a,b); METHR (c,d) $Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ Préparé à 60°C 44
Figure I. 20: : Images MEB et MET de $Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ préparé à 90°C (a, b) et à 100°C (c, e) 45
Figure I. 21: MEB (a), MET (B) $Zn_3V_2O_8$ calciné à 300°C 45
Figure I. 22: Images MEB des nanoparticules collectés à différentes températures ; température ambiante (a), 100°C (b), 140°C (c) et 160°C (d) 46
Figure I. 23: L'effet de CTAB, SDS et PVP sur la morphologie de $Zn_3V_2O_8$ 47
Figure I. 24: Image MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par combustion 50
Figure I. 25: Impact des différents précurseurs de zinc sur la synthèse de $Zn_3V_2O_8$ par la réaction solide solide 51
Figure I. 26: Illustration schématique du procédé de fabrication des microsphères creuses de $Zn_3V_2O_8$/C au cours des différentes étapes de formation 52
Figure I. 27: Performances électrochimiques des nanoplaquettes de $Zn_3V_2O_8$ obtenu par voie hydrothermal 54
Figure I. 28: les performances supérieures comme matériaux anodiques de $Zn_3V_2O_8$ pour batteries lithium-ion 55
Figure I. 29: Variations de concentration en MB et du COT sous irradiation de lumière visible (l > 420 nm) par $Zn_3V_2O_8$ calciné à 300 °C 56

Figure I. 30: La photogénération de forages et d'électrons dans le nanomatériau $Zn_3V_2O_8$ et l'impact de la lumière UV sur la minéralisation successive de BM 57
Figure I. 31: Schéma de photo dégradation de BM en présence de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par précipitation 57

Chapitre III

Figure III. 1: Le bois de peuplier 71
Figure III. 2: Protocol de dépolymérisation catalytique du bois de peuplier 73
Figure III. 3: Protocol expérimental de l'étude cinétique de conversion catalytique de xylose sous chauffage classique 74
Figure III. 4: Protocol expérimental de conversion catalytique de xylose et glucose sous irradiations micro-ondes 78

Chapitre IV

Figure IV. 1: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Précipitation 81
Figure IV. 2: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Combustion 83
Figure IV. 3: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Gélification 85
Figure IV. 4: Le Vibro-broyeur MM 200 86
Figure IV. 5: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Mécanosynthèse 87
Figure IV. 6: Les diffractogrammes d'oxyde mixte de zinc vanadium synthétisé par les quatre voies 88
Figure IV. 7: Courbes de Williamson-Hall de $Zn_3V_2O_8$; (a) ZVO@PRE, (b) ZVO@COM, (c) ZVO@GEL et (d) ZVO@MEC 89
Figure IV. 8: Images MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie de précipitation 90
Figure IV. 9: Les images MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie de combustion 91
Figure IV. 10: Les images MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie mécanique 91
Figure IV. 11: Les images MEB du $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie de gélification 92
Figure IV. 12: Composition d'oxyde mixte de zinc vanadium par SPX 93
Figure IV. 13: Spectres SPX de Zn 2p des oxydes mixte de zinc vanadium 94
Figure IV. 14: Spectres SPX de V 2p et O 1s des oxydes mixte de zinc vanadium 95

Chapitre V

Figure V. 1: Schéma de conversion de la biomasse lignocellulosique 99
Figure V. 2: Le fractionnement du bois de peuplier en présence et absence du catalyseur (ZVO@PRE) 101
Figure V. 3: Rendement des produits de la fraction DiCl par le CG-SM 102
Figure V. 4: Composition de la fraction E-Sol 103
Figure V. 5: Spectres FTIR de biomasse (a), résidu 160°C (b), résidu 180°C (c), résidu 200°C (d) et la cellulose commerciale (e) 105
Figure V. 6: Bilan massique du fractionnement catalytique du bois de peuplier par ZVO@PRE à 200°C 107
Figure V. 7: Diffractogrammes de la DRX de ZVO@PRE avant et après dépolymérisation de bois de peuplier 108
Figure V. 8: Images MEB du ZVO@PRE après dépolymérisation du bois de peuplier 109
Figure V. 9: Spectres SPX de l'orbitale 2p de zinc avant et après dépolymérisation de bois de peuplier 109

Figure V. 10: Spectres SPX de l'orbitale 2p de vanadium et O1s avant et après dépolymérisation du bois de peuplier 109

Chapitre VI

Figure VI. 1: Conversion de xylose par ZVO synthétisé par quatre voies de synthèse dans l'eau ...119
Figure VI. 2: Conversion de xylose par ZVO synthétisé par quatre voies de synthèse en présence d'H_2O_2 119
Figure VI. 3: Sélectivité en acide glycolique en présence de ZVO synthétisé par les quatre voies dans l'eau 120
Figure VI. 4: Sélectivité en acide glycolique en présence de ZVO synthétisé par les quatre voies dans l'H_2O_2 120
Figure VI. 5: Diffractogrammes DRX de ZVO synthétisé par les quatre voies après régénération 123
Figure VI. 6: Images du MEB des $Zn_3V_2O_8$ régénérés; (a) ZVO@PRE, (b) ZVO@COM, (c) ZVO@MEC et (d) ZVO@GEL.....123
Figure VI. 7: Les spectres de composition des Zn3V2O8 régénérés; (a) ZVO@PRE, (b) ZVO@COM, (c) ZVO@MEC et (d) ZVO@GEL.....124
Figure VI. 8: surface de réponse et courbes de niveau pour la conversion de Glucose et Xylose sous irradiation MW par ZVO@PRE.....130
Figure VI. 9: Schéma proposée pour l'oxydation du glucose sous irradiations MW par ZVO@PRE 133
Figure VI. 10: Schéma proposée pour l'oxydation du xylose sous irradiation MW par ZVO@PRE 135
Figure VI. 11: Régénération du ZVO@PRE en oxydation du Glucose sous irradiations MW 136
Figure VI. 12: Régénération du ZVO@PRE en oxydation du xylose sous irradiations MW 136
Figure VI. 13: Diffractogrammes DRX de ZVO@PRE après réaction avec le xylose et glucose sous irradiation MW.....137
Figure VI. 14: Images MEB de ZVO@PRE après réaction avec Xylose et Glucose sous irradiations MW.....137
Figure VI. 15: Composition par SPX de ZVO@PRE après réaction avec le Xylose et Glucose sous irradiation MW.....138
Figure VI. 16: Spectres V2p et O 1s de la ZVO@PRE après réactions avec Xylose et Glucose sous irradiations MW: 138

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1: Les différents types et composition de la biomasse lignocellulosique 11
Tableau I. 2: Applications majeure de divers types de solvants dans la production de sucre lignocellulosique 17
Tableau I. 3: L'oxydation catalytique de la biomasse lignocellulosique pour produire l'acide formique 21
Tableau I. 4: Oxydation de la biomasse lignocellusique pour production d'acide acétique 23
Tableau I. 5: Oxydation catalytique du glucose en acide gluconique/sel avec O_2 comme oxydant.... 28
Tableau I. 6: comparaison des catalyseurs mono et bimétallique dans l'oxydation de gluconate de sodium 29
Tableau I. 7: Catalyseurs hétérogènes pour la production de furfural à partir du xylose 31
Tableau I. 8: Conversion de xylane en furfural 32
Tableau I. 9: Conversion de la biomasse brute en furfural 33
Tableau I. 10: Production d'HMF en système aqueux 37
Tableau I. 11: La production d'HMF en système biphasique 37
Tableau I. 12: La production d'HMF en système liquide ionique 38
Tableau I. 13: La différence entre catalyse homogène et catalyse hétérogène 43
Tableau I. 14: L'influence des amines et surfactants sur la morphologie de $Zn_3V_2O_8$ 48
Tableau I. 15: Les performances électrochimiques de $Zn_3V_2O_8$ 55

Chapitre III

Tableau III. 1: Variables et niveaux étudiés 77

Chapitre IV

Tableau IV. 1: Taille moyenne de cristallite et valeurs de déformation/contrainte de $Zn_3V_2O_8$ obtenus 90
Tableau IV. 2: Composition, surface et taille des cristallites 92

Chapitre V

Tableau V. 1: Composition chimique du bois de peuplier non traité utilisé dans cette expérience (% en poids) 100
Tableau V. 2: Sélectivités des produits de dépolymérisation en présence de ZVO@PRE 104
Tableau V. 3: Comparaison des rendement de dépolymérisation catalytique des lignines 104
Tableau V. 4: Bandes d'adsorption de biomasse et leurs groupes fonctionnels 105
Tableau V. 5: Dépolymérisation du bois de peuplier par le ZVO@PRE régénéré 108

Chapitre VI

Tableau VI. 1: conversion et sélectivité des produits d'étude cinétique d'oxydation de xylose .... Error! Bookmark not defined.
Tableau VI. 2: Résultats de conversion de xylose par le ZVO régénéré 122
Tableau VI. 3: Résultats de conversion et sélectivité des expériences d'oxydation du glucose par ZVO@PRE 126
Tableau VI. 4: Résultats de conversion et sélectivité des expériences d'oxydation du xylose par ZVO@PRE 127
Tableau VI. 5: Analyse de la Variance (ANOVA) 128
Tableau VI. 6: Coefficients de régression estimés et valeurs p correspondantes obtenues avec les plans de Box-Behnken 129
Tableau VI. 7: Oxydation sélective du glucose et du xylose par ZVO@PRE en présence d'H_2O_2 sous irradiation MW 132

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre I : Etat de l'art **6**

I La biomasse lignocellulosique: une ressource renouvelable abondante **7**

I.1 Composition de la biomasse lignocellulosique **8**

I.1.1 Cellulose 9

I.1.2 Hémicellulose 9

I.1.3 Lignine 10

I.2 Voies de valorisation de BLC : bioraffinerie **11**

I.2.1 Voie biochimique : 11

I.2.2 Voie thermochimique : 12

II II. Production des plates-formes chimiques à partir de BLC **13**

II.1 Production des glucides à partir de BLC **13**

II.1.1 Production des glucides par voie biologique : 13

II.1.2 Production des glucides par voie thermochimique: 15

II.2 Production des acides organiques à partir de BLC : **18**

II.2.1 Acide formique: 18

II.2.2 Acide acétique : 20

II.2.3 Acide glycolique : 24

II.2.4 Acide malonique et acide oxalique 25

II.2.5 Acide gluconique et acide glucarique : 26

II.3 Production des furannes à partir de la BLC **30**

II.3.1 Furfural 30

II.3.2 5-Hydroxymethylfural (HMF) 35

III Catalyse hétérogène et oxydes mixtes de vanadium **38**

III.1 La catalyse au cœur de la chimie verte **38**

III.2 Catalyse homogène **40**

III.3 Catalyse hétérogène **40**

III.3.1 Intérêt économique et scientifique 40

III.3.2 Enjeux de catalyse hétérogène 42

III.4 Etat de l'art sur l'oxyde mixte de Zinc-vanadium **43**

III.4.1 Techniques de synthèse de $Zn_3V_2O_8$ 43

III.4.2 Applications de $Zn_3V_2O_8$: 53

IV Conclusion **58**

V Références **59**

Chapitre II : Techniques d'analyse **66**

I Techniques de caractérisation 67
I.1 Diffraction des rayons-X 67
I.2 Microscope électronique à balayage 67
I.3 Spectrométrie photo électronique X 67
I.4 Analyse dispersive en énergie EDX 67
I.5 Théorie Brunauer, Emmett et Teller 68
I.6 Chromatographie en phase liquide à haute performance 68
I.7 Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) 69
I.8 La spectroscopie Infrarouge 69
Chapitre III : Matériels et méthodes 70
I Transformation de la biomasse lignocellulosique par catalyse : dépolymérisation, et fractionnement 71
I.1 Choix de la biomasse : bois de peuplier 71
I.2 Composition du bois de peuplier étudié 71
I.3 Protocol éxpérimental 72
II Conversion catalytique des Monosaccharides 73
II.1 Etude cinétique de conversion catalytique de xylose par $Zn_3V_2O_8$ sous chauffage classique 73
II.1.1 Protocol expérimental 73
II.2 Etude statistique de conversion des monosaccharides sous irradiation micro-ondes 74
II.2.1 La technique des irradiations micro-ondes 74
II.2.2 Elaboration du plan d'expérience de box Behnken 76
II.2.3 Protocol expérimental 77
III Calcul des résultats 78
Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de vanadium 79
I Introduction 80
II Préparation des oxydes mixtes de zinc-vanadium 80
II.1 Synthèse par précipitation: 80
II.1.1 Principe de synthèse par précipitation 80
II.1.2 Protocol expérimental de précipitation 81
II.2 Synthèse par la méthode de combustion : 82
II.2.1 Principe de synthèse par combustion : 82
II.2.2 Protocol expérimental de combustion 82
II.3 Synthèse par gélification des alginates : 83
II.3.1 Principe de synthèse par gélification : 83
II.3.2 Protocol expérimental de combustion 84

II.4 Synthèse par mécano synthèse : 86
II.4.1 Principe de synthèse par voie mécanique :.....86
III Caractérisation d'oxyde mixte de Zinc et Vanadium :.....87
III.1 Diffraction des rayons X (DRX) :..... 87
III.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... 90
III.3 Composition, surface et taille des cristallites 92
III.4 Spectrométrie photo-électronique X (SPX) 93
IV Conclusion :.....95
V Références.....96
Chapitre V : Dépolymérisation catalytique du bois de peuplier par $Zn_3V_2O_8$ 97
I Introduction.....98
II Résultats et discussion.....100
II.1 La composition du bois de peuplier étudié.....100
II.2 Le fractionnement catalytique et conversion du bois de peuplier 101
II.3 Bilan massique 107
II.3 Régénération et performance du $Zn_3V_2O_8$ après dépolymérisation de la biomasse.....107
III Conclusion 110
IV Références.....111
Chapitre VI: Conversion catalytique des monosaccharides en acides organiques….116
I Introduction.....115
II Etude cinétique de conversion catalytique du xylose en acide glycolique par l'oxyde mixte $Zn_3V_2O_8$ dans l'eau.....118
II.1 Résultats de la cinétique de conversion catalytique du xylose par $Zn_3V_2O_8$ 118
II.2 Régénération et performance du $Zn_3V_2O_8$ après l'étude cinétique 122
III Conversion catalytique du xylose et glucose sous irradiation du micro-onde par l'oxyde mixte de zinc vanadium: étude statistique 125
III.1 Résultats du plan d'expérience, analyse, optimisation et tests catalytiques.....125
III.2 Régénération et performance du ZVO@PRE après réactions sous irradiation MW.....135
IV Conclusion 139
V Références.....140
Conclusion générale.....143

Introduction générale

La croissance rapide de la population et les vastes développements économiques ont provoqué une augmentation imprévue de la demande mondiale d'énergie qui devrait doubler en **2035**.[1] Les sources de combustibles fossiles, comme le pétrole brut, le charbon et le gaz naturel, représentent actuellement la majeure partie de l'approvisionnement énergétique. Cependant, les combustibles fossiles ne sont pas renouvelables et la production mondiale de pétrole culminera d'ici **2040** en raison de la demande croissante pour les industries chimiques, avant de se raréfier.[2]

La première crise pétrolière, en **1973**, a fait conscience de la disponibilité limitée des sources traditionnelles de pétrole et de gaz[3]. Ainsi l'inquiétude majeure du 21ème siècle est l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (p. ex. CO_2) causée par l'énorme consommation de combustibles fossiles[4,5]. Les émissions mondiales de CO_2 ont atteint un record de **41.5± 4.4** milliards de tonnes en **2017**, contribuant à une concentration atmosphérique de CO_2 de 408 ppm, la plus élevée depuis le début de la révolution industrielle[6–8]. Si cette situation se poursuit, on prévoit que les températures moyennes mondiales augmenteront de **2,5** à **5,4** °C par rapport aux niveaux industriels d'ici **2050**[2].

Diverses ressources renouvelables, telles que l'énergie éolienne, géothermique, solaire, hydroélectrique et la biomasse, sont disponibles pour la production d'énergie et/ou de produits chimiques. En tant que source naturelle de carbone très abondante, la biomasse est considérée comme une alternative renouvelable prometteuse aux combustibles fossiles qui peut être transformée en une vaste gamme de produits chimiques à valeur ajoutée, de solvants propres et de combustibles à haute densité énergétique[1,9–14], La production annuelle mondiale de biomasse est estimée à plus de 10 milliards de tonnes (base sèche), soit plus de 10% des réserves énergétiques

mondiales[15–17]. Les sources de biomasse non exploitées pourraient produire une quantité énorme d'énergie, équivalente à plus de 2 milliards de tonnes de charbon standard[17]. Les plans d'action nationaux en faveur des énergies renouvelables ont estimé que la biomasse fournirait environ 42 % du total des énergies renouvelables nécessaires pour l'électricité, le chauffage et le refroidissement d'ici **2050**[18]. Plusieurs ressources de biomasse, comme les déchets animaux, les cultures agricoles, le bois et les plantes aquatiques, sont disponibles pour la production de produits chimiques durables[19]. Ces matières premières de biomasse peuvent être exploitées dans un délai relativement court, ce qui renforcera les caractéristiques environnementales.

Un grand nombre de technologies basées sur des procédés biologiques, thermiques et chimiques ont été développées pour la valorisation de la biomasse[20,21]. Parmi ceux, le traitement chimique de la biomasse est d'un intérêt crucial dans la recherche car les produits qui en résultent peuvent présenter des caractéristiques relativement similaires à celles des produits à base de pétrole.

Divers types de procédés chimiques, tels que la pyrolyse, l'hydrotraitement, l'oxydation, la déshydratation, l'hydrolyse, l'estérification, l'isomérisation et bien d'autres, ont été rapportés dans lesquels l'utilisation d'un catalyseur est indispensable pour augmenter les taux de réaction et obtenir en un temps record des produits à haut rendement en une courte durée. En effet, la catalyse est une technologie fondamentale dans l'industrie chimique moderne et joue un rôle prépondérant dans la production d'une grande majorité de produits chimiques[3]**.**

La catalyse contribue au développement de nouveaux procédés chimiques plus écologiques et potentiels, offrant des alternatives viables aux réactions stœchiométriq ues, agissant ainsi comme une force motrice pour une industrie chimique plus durable[22–24]. Des catalyseurs homogènes et hétérogènes sont utilisés aussi bien dans l'industrie pétrochimique que dans la valorisation de la biomasse.

Les catalyseurs homogènes offrent généralement une activité et une sélectivité relativement élevées, mais ces catalyseurs présentent certains inconvénients en termes de séparation, recyclage et d'élimination. D'autre part les systèmes catalytiques hétérogènes, offrent divers avantages en termes de facilité de séparation, de réutilisation et de dé-corrosion avec la possibilité de fournir des commodités pratiques dans un système continu. En outre, leur stabilité aux conditions de réaction sévères; certains peuvent supporter des températures jusqu'à 1300 °C et des pressions jusqu'à 350 bars[25].

La première étape du traitement de la biomasse consiste à sa dépolymérisation en oligosaccharides solubles, ce qui se fait souvent en présence d'un acide minéral. Cette étape, connue sous le nom de prétraitement de la biomasse lignocellulosique, est nécessaire pour réduire la cristallinité de la cellulose en perturbant les réseaux de liaison H, tout en augmentant la porosité du matériau et en éliminant la lignine. Cette étape améliore significativement le rendement des oligosaccharides et réduit les coûts d'exploitation des unités en aval. Cependant, en raison des graves inconvénients des acides minéraux, d'autres voies ont été établies, comme le broyage à billes[26], la solubilisation/précipitation dans les liquides ioniques et les solutions liquides acides/alcalines[27,28], le plasma atmosphérique non thermique et l'explosion de vapeur.[29] Après cette étape, les oligosaccharides solubles sont convertis en monosaccharides par hydrolyse. Par la suite, les monosaccharides, comme le glucose et le xylose, sont convertis en molécules de plateforme à l'aide de systèmes catalytiques acides combinés Brønsted (B)-Lewis (L).[30-32]

Les réactions d'isomérisation et de déshydratation catalysées par l'acide BL pour la conversion des sucres ont considérablement progressé au cours des dernières années grâce à la conception appropriée de divers types de catalyseurs solides poreux ayant généralement une grande surface

spécifique qui influence les performances catalytiques par la suite[33,34]. Cependant, le principal défi de la catalyse hétérogène est d'identifier les sites catalytiques actifs adaptés à un type particulier de transformation. En particulier, la biomasse contient un grand nombre de groupes fonctionnels oxygénés qui sont soumis à des transformations chimiques ; ainsi, le processus de conversion exige un nouveau paradigme sur la façon de concevoir des catalyseurs hétérogènes qui peuvent transformer sélectivement les dits groupes fonctionnels. Le comportement d'adsorption des groupes fonctionnels à la surface du catalyseur doit être bien compris afin de concevoir un catalyseur approprié pour une transformation particulière.

Le but de ce projet de thèse est de développer une nouvelle famille de catalyseurs pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique. Dans ce contexte, les oxydes métalliques mixtes ont attiré l'attention comme les oxydes mixtes de zinc vanadium vu qu'ils ont une meilleure activité catalytique que les oxydes composants dans diverses réactions. Ceci est dû à l'augmentation des sites acides ou basiques actifs et à l'augmentation de la surface spécifique, ce qui réduit le temps de réaction, augmente le rendement de la réaction ou la conversion des réactifs.

- Le premier chapitre de cette thèse consiste en un état de l'art de la biomasse lignocellulosique. Ce chapitre se focalise également sur les différents voies valorisation de cette biomasse. La seconde partie de ce chapitre comprend une description du domaine de la catalyse, la synthèse des oxydes mixtes de zinc vanadium et leurs différentes applications.
- Le deuxième chapitre recense les différents techniques d'analyse utilisés dans le travail présenté dans cet ouvrage.
- Le troisième chapitre Il aborde les différents matériels et méthodes utilisés pour la valorisation de la biomasse lignocellulosiques par l'oxyde mixte de zinc vanadium.

- Le quatrième chapitre s'attache exclusivement aux voies de synthèse d'oxyde mixte de zinc vanadium et les résultats de caractérisation.

Les deux chapitres suivants abordent les résultats obtenus lors du travail de thèse.

- Le cinquième chapitre présente les résultats de dépolymérisation de bois de peuplier par l'oxyde mixte de zinc vanadium obtenu par voie de précipitation
- Finalement le dernier chapitre de cette thèse concerne la conversion catalytique des monosaccharides en acides organiques sous chauffage classique en comparaison avec les irradiations micro-ondes.

Chapitre I : Etat de l’art

I La biomasse lignocellulosique: une ressource renouvelable abondante

La biomasse est la ressource renouvelable carbonée la plus abondante disponible et est considérée comme une matière première alternative aux combustibles fossiles[35]. La biomasse peut être définie comme toute matière biologique dérivée d'organismes vivants. Dans le contexte de la biomasse pour l'énergie, la biomasse se réfère souvent à la matière dérivée de la plante, mais le sens lui-même est également applicable aux ressources provenant à la fois des animaux et des plantes[36].

La biomasse végétale, principalement composée de glucides, est produite par le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O) en utilisant la source d'énergie solaire et produisant de l'oxygène (O_2) comme photosynthèse sous-produit[35]. Dans ce processus, le CO_2 est éliminé de l'atmosphère, transformé en carbone organique, et stocké dans la biomasse ligneuse. Les arbres libèrent le carbone stocké comme CO_2 dans l'atmosphère, quand ils meurent, pourrissent ou brûlent. Lorsque cela se produit, le cycle du carbone est terminé (**figure I.1**). Tant que la biomasse est gérée durablement et réapprovisionné avec une nouvelle croissance, son utilisation n'entraîne pas d'augmentation nette des niveaux atmosphériques de CO_2 et est donc neutre en carbone[37].

Comme mentionné précédemment, les ressources fossiles sont incapables de répondre à la demande croissante en énergie et produits chimiques de base. Pour cette raison, de nouveaux marchés sont établis pour répondre à ces demandes, en utilisant des technologies propres et vertes et des matières premières renouvelables, telles que la biomasse[37].

La biomasse est la seule source d'énergie renouvelable capable de fournir un combustible à l'état gazeux, liquide ou solide. Il peut être utilisé pour générer de l'électricité, comme carburant pour le transport ou comme chaleur, principalement pour des applications industrielles à haute température. La bioénergie est facile à stocker lorsque la demande est faible et facilement

transformable lorsque l'énergie est nécessaire. Elle peut être utilisée dans la production d'électricité, comme dans d'autres formes d'énergie renouvelable, telles que l'énergie éolienne.

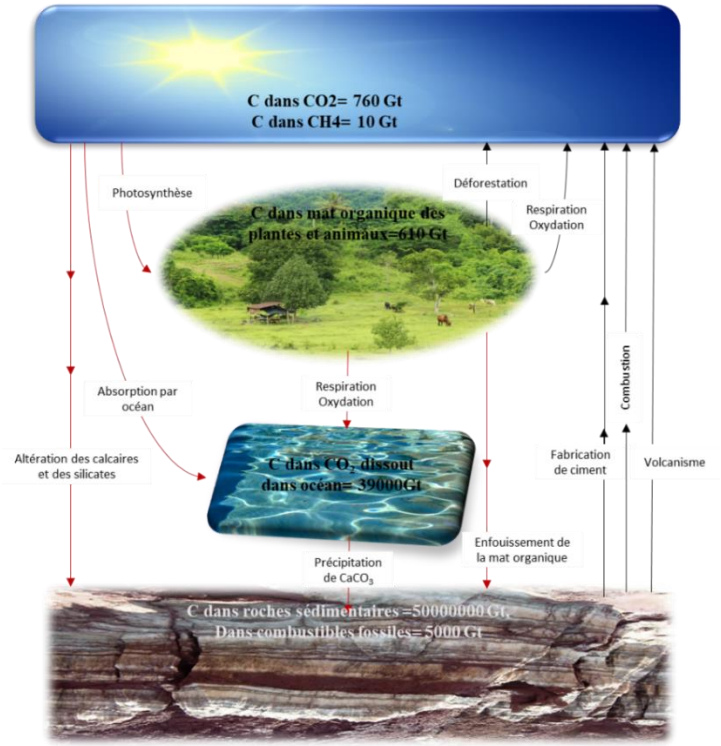


Figure I. 1: Le cycle du carbone

Cependant, en raison de la possibilité de stockage, la production de chaleur à partir de la biomasse joue un rôle important, vu qu'elle répond à la demande saisonnière, comme c'est couramment observé dans les pays nordiques[38].

I.1 Composition de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique se compose principalement de trois polymères; La cellulose, l'hémicellulose et la lignine, ainsi que de petites quantités d'autres composants, tels que les groupes acétyle, les minéraux et les substituants phénoliques (**figure I.2**). Selon le type de biomasse lignocellulosique, ces polymères sont organisés en structures tridimensionnelles complexes et non uniformes à des degrés différents et variables composition relative. La BLC a évolué pour résister à la dégradation et cette robustesse ou récalcitrante de la lignocellulose

provient de la cristallinité de la cellulose, de l'hydrophobicité de la lignine, et l'encapsulation de cellulose par la matrice lignine-hémicellulose[39,40,41].

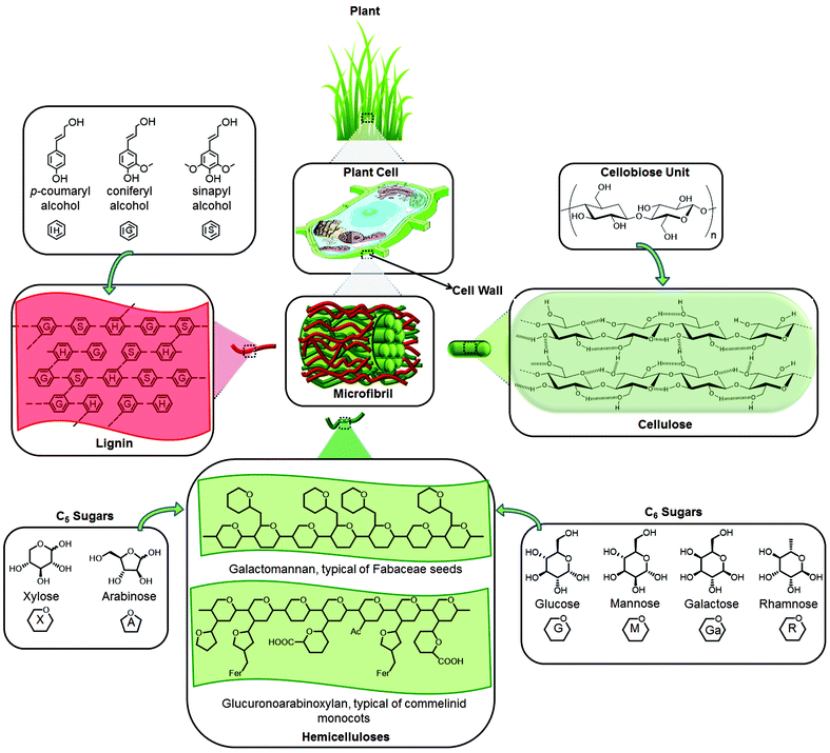


Figure I. 2: Les principaux composants et la structure de la biomasse lignocellulosique

I.1.1 Cellulose

Le composant majeur de la biomasse lignocellulosique est la cellulose. Contrairement au glucose dans d'autres polymères de glucane, l'unité récurrente de la chaîne de cellulose est le disaccharide cellobiose. Sa structure consiste en des réseaux de liaison hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire étendus, qui lient étroitement les unités de glucose (Error! Reference source not found. **I.2**). Comme environ la moitié du carbone organique dans la biosphère est présente sous forme de cellulose, la conversion de la cellulose en carburants et en produits chimiques précieux revêt une importance primordiale[42,43,44].

I.1.2 Hémicellulose

L'hémicellulose est le deuxième polymère le plus abondant. Contrairement à la Cellulose, l'hémicellulose a une structure aléatoire et amorphe, qui est composée de

plusieurshétéropolymères comprenant le xylane, le galactomannane, le glucuronoxylane, l'arabinoxylane, le glucomannane et le xyloglucane (Error! Reference source not found. **I.2**).

Les hémicelluloses diffèrent également en composition; Les hémicelluloses de feuillus contiennent principalement des xylanes, alors que les hémicelluloses de résineux contiennent principalement des glucomannanes. Les hétéropolymères de l'hémicellulose sont composés des monosaccharides à 5 et 6 atomes de carbone; Des pentoses (xylose, arabinose), Hexoses (mannose, glucose, galactose) et sucres acétylés. . Les hémicelluloses sont imbriquées dans les parois des cellules végétales pour former un réseau complexe de liaisons qui fournissent une résistance structurale en reliant les fibres de cellulose en microfibrilles et en réticulant avec la lignine[40,45] (Error! Reference source not found. **I.2**).

I.1.3 Lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel de motifs phénylpropanoïde. Elle apporte la rigidité à la paroi cellulaire et la résistance contre les insectes et les agents pathogènes[46]. Le couplage oxydant de trois différents blocs de construction de phénylpropane; Monolignols: alcool p-coumaryl, alcool coniférylique et alcool sinapylique, forme la structure de la lignine. Les motifs monomères de phénylpropanoïde correspondants dans le polymère de lignine sont identifiés respectivement par les motifs p hydroxyphényle (H), guaiacyle (G) et syringyl (S)[47].

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine ne sont pas uniformément réparties dans les parois cellulaires. La structure et la quantité de ces composants de paroi cellulaire végétale varient selon les espèces, les tissus et la maturité de la paroi cellulaire végétale. Généralement, la biomasse lignocellulosique se compose de 35-50% de cellulose, 20-35% d'hémicellulose et 10-25% de lignine. Les protéines, les huiles et les cendres constituent la fraction restante. Le **tableau I.1** résume les types particuliers de BLC et leur composition chimique[48,49].

Tableau I. 1: Les différents types et composition de la biomasse lignocellulosique

BLC		Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Le bois dur	**Le peuplier**	**50.8-53.3**	**26.2-28.7**	**15.5-16.3**
	La chêne	**40.4**	**35.9**	**24.1**
Le bois tendre	**Eucalyptus**	**54.1**	**18.4**	**21.5**
	Le pin	**42.0-50.0**	**24.0-27.0**	**20.0**
	Le sapin de Douglas	**44.0**	**11.0**	**27.0**
	Spruce	**45.5**	**22.9**	**27.9**
Les déchets agricoles	**Paille de blé**	**35.0-39.0**	**23.0-30.0**	**12.0-16.0**
	Coque en orge	**34.0**	**36.0**	**13.8-19.0**
	Paille d'orge	**36.0-43.0**	**24.0-33.0**	**6.3-9.8**
	Paille de riz	**29.2-34.7**	**23.0-25.9**	**17.0-19.0**
	Biscottes de riz	**28.7-35.6**	**12.0-29.3**	**15.4-20.0**
	Paille d'avoine	**31.0-35.0**	**20.0-26.0**	**10.0-15.0**
	Tiges de maïs	**35.0-39.6**	**16.8-35.0**	**7.0-18.4**
	Ray Straw	**36.2-47.0**	**19.0-24.5**	**9.9-24.0**
	épis	**33.7-41.2**	**31.9-36.0**	**6.1-15.9**
	Bagasse de canne à sucre	**25.0-45.0**	**28.0-32.0**	**15.0-25.0**
	panic raide	**35.0-40.0**	**25.0-30.0**	**15.0-20.0**
	Paille de sorgho	**32.0-35.0**	**24.0-27.0**	**15.0-21.0**
Les herbes	**Les herbes**	**25.0-40.0**	**25.0-50.0**	**10.0-30.0**

I.2 Voies de valorisation de BLC : bioraffinerie

Depuis 2015, deux grandes voies technologiques sont susceptibles de valoriser plus ou moins complètement ces polymères : la voie biochimique (hydrolyse et fermentation) qui permet la Production d'éthanol et la voie thermochimique (thermolyse et synthèse) qui permet la production de méthanol, de biodiesel et de toute une gamme des produits chimiques[50].

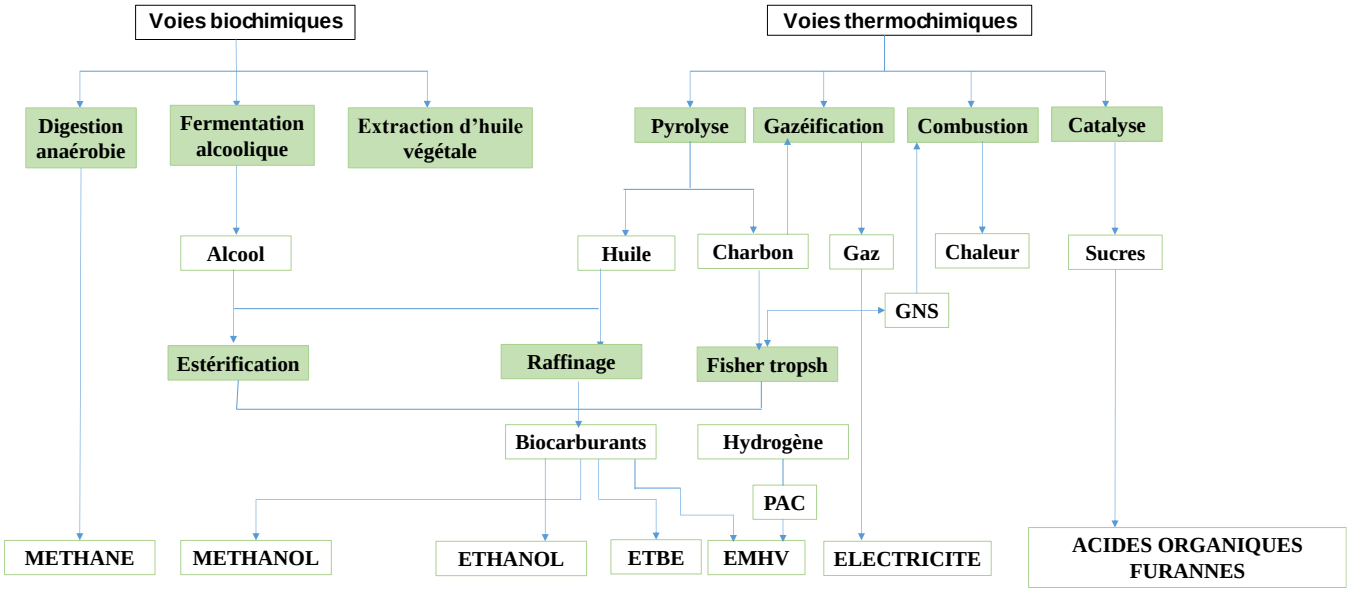
I.2.1 Voie biochimique :

La conversion biochimique est une voie importante et efficace pour la production de produits chimiques et de matériaux dérivés de la biomasse (**figure I.3**). Il s'agit principalement de l'hydrolyse de polysaccharides de BLC (cellulose et hémicellulose) en sucres simples et de leur transformation ultérieure en éthanol carburant par des organismes de fermentation[51]. Mais, en

raison de la structure rigide, compacte et de la nature récalcitrante à la biodégradation - connue sous le nom de biomasse récalcitrante, la libération de sucres fermentescibles est devenue primordiale pour l'industrialisation des lignocelluloses comme matière première[52]. La recalcitrance de la lignocellulose bloque la décomposition de ses glucides structuraux à partir des règnes microbiens et animal[53]. Cette propriété de la biomasse ligneuse crée des obstacles techniques à la transformation rentable de la BLC en sucres et ensuite aux carburants.

I.2.2 Voie thermochimique :

La combustion, la gazéification et la pyrolyse sont des procédés que l'on appelle des technologies de conversion thermochimique de la biomasse, qui peuvent être utilisées pour produire de la chaleur, de l'électricité ou des intermédiaires gazeux ou liquides pour se transformer en combustibles liquides ou en produits chimiques[54-59] (**figure I.3)**. Cependant, les composés produits par conversion thermochimique de la biomasse et leurs quantités relatives dépendent typiquement des conditions du procédé, c'est-à-dire de la température, de la pression, de la vitesse d'alimentation, du temps de chauffage, de la taille des particules de la biomasse et de tous les procédés de trempe appliqués[60]. Avant que l'industrie ne procède à leur commercialisation, les procédés thermochimiques devront surmonter un certain nombre de barrières techniques et non techniques telles que l'humidité de la matière première, l'apport énergétique élevé, le nettoyage des produits intermédiaires (par exemple le gaz de synthèse et le bio-pétrole), la teneur en cendres (les matériaux de cendre inorganique ont un point de fusion très bas et ils peuvent se solidifier et se fixer sur des surfaces de conversion thermique qui conduiraient à des problèmes de scellement et d'encrassement), de particules, de charbon et de nombreux autres. Plus important encore, en raison de la sévérité des conditions thermiques, l'utilisation efficace des principaux composants de la biomasse serait en danger.



GNS: Gaz Naturel de Synthèse
PAC: Pile A Combustible
ETBE: Ethyle Tertio Butyle Ether
EMHV: Ethyle Méthylique d'Huile Végétale

Figure I. 3: Voies de bioraffinerie

II II. Production des plates-formes chimiques à partir de BLC

II.1 Production des glucides à partir de BLC

II.1.1 Production des glucides par voie biologique :

La biomasse lignocellulosique est traitée biologiquement pour la production d'éthanol. Il s'agit d'une étape de prétraitement dans laquelle la structure de la biomasse est ouverte par traitement mécanique et chimique pour l'étape de déconstruction. Lors de cette étape, les enzymes peuvent facilement décomposer les polysaccharides de la biomasse prétraitée en unités de sucre constitutives. Les prétraitements mécaniques comprennent le broyage et le meulage pour réduire la granulométrie de la biomasse et diminuer sa cristallinité ainsi le degré de cristallinité de dépolymérisation de la cellulose. Par contre, la libération des sucres cellulosiques est influencée négativement par la lignine qui bloque la surface de la cellulose[61,62]. De plus, la **figure I.4** montre que l'effet barrière dans les parois cellulaires secondaires est largement dû à l'hémicellulose[63]. L'hétéropolysaccharide enveloppe les microfibrilles de cellulose par

réticulation, ce qui réduit l'exposition aux surfaces de cellulose. Par conséquent, l'élimination de l'hémicellulose avant la conversion de la cellulose peut être bénéfique pour la production de sucre à partir de la biomasse.

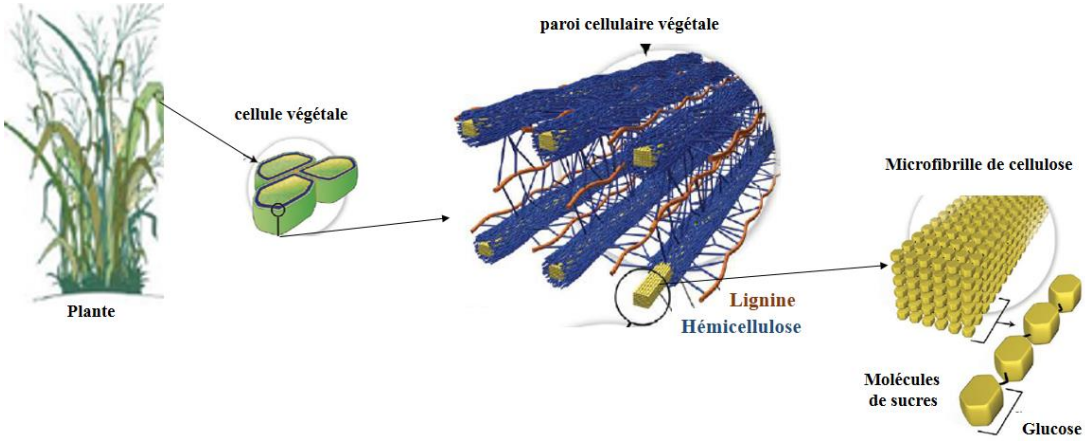


Figure I. 4: la Structure complexe de la biomasse lignocellulosique

Les enzymes agissent comme catalyseurs pour la dépolymérisation et l'hydrolyse de la cellulose en glucose. Ce procédé est très sélectif et peut atteindre jusqu'à 90% de glucose[64]. L'hydrolyse enzymatique peut être effectuée à température ambiante. Pour la digestion de la cellulose et de l'hémicellulose, la cellulase et l'hémicellulose, respectivement, peuvent être utilisées pour libérer le glucose et le xylose[65,66]. Néanmoins, le processus enzymatique a certaines limites qui pourraient entraver sa croissance en tant que technologie économique et durable dans les décennies à venir. Comme le montre la **figure I.5**, l'hydrolyse de la biomasse prétraitée à l'aide d'enzymes progresse à un rythme très lent, le rendement en glucose dépasse 70 % en quelques jours. Afin d'augmenter le taux d'hydrolyse enzymatique, la charge massique de l'enzyme par rapport au substrat glucidique doit être augmentée[67]. Ainsi la faible vitesse de bioconversion entraîne une productivité volumétrique très faible des sucres cellulosiques, ce qui est défavorable à la production de biocarburants à grande échelle. En outre, l'inhibition du produit final par les xylo-oligomères, les furanes et es composés phénoliques produits pendant le prétraitement de la biomasse, peut affecter l'activité catalytique des enzymes de décomposition

de la cellulose[68,69]. De plus, le traitement biologique nécessite des enzymes spécifiques au substrat, une stérilisation du milieu réactionnel, ainsi la séparation du catalyseur est complexe[70].

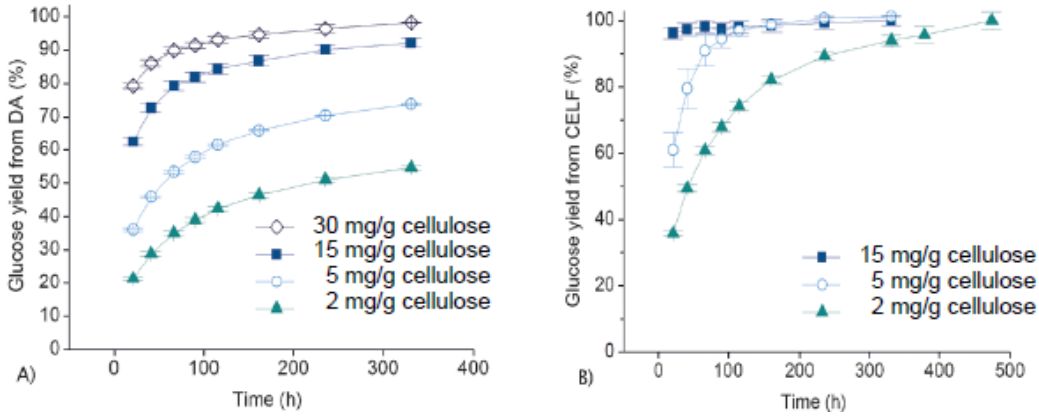


Figure I. 5: Dégagement de glucose avec temps de réaction pour (A) la conversion de la tige de maïs prétraitée à l'acide dilué en utilisant une enzyme, (B) la conversion de la tige de maïs prétraitée au tétrahydrofuranne/eau en utilisant une enzyme

II.1.2 Production des glucides par voie thermochimique:

Le traitement thermochimique de la biomasse présente plusieurs avantages par rapport aux procédés biologiques[70,71], notamment :

- Un taux de conversion rapide,
- La production d'une large gamme de combustibles liquides,
- Des catalyseurs moins chers,
- La facilité de séparation du catalyseur (en phase solide),
- Aucune exigence de stérilisation et une conception simple du procédé.

Le traitement thermochimique décompose la biomasse lignocellulosique en liquide et en gaz comme combustibles principaux, par utilisation de chaleur, des produits chimiques et des catalyseurs. Ces voies s'utilisent principalement pour la conversion de la biomasse en éthanol. Cependant, ces procédés thermochimiques présentent plusieurs défis qui les rendent moins adaptés à la production de sucre cellulosique à l'échelle industrielle.

Les voies thermochimiques élucidées ci-dessus ne sont souvent pas préférées pour la production d'éthanol cellulosique en raison des facteurs suivants. Les procédés à haute température susmentionnés peuvent générer une variété de produits liquides et gazeux de faible poids moléculaire en valorisant complètement la matière première de la biomasse. Ainsi, la sélectivité des sucres fermentescibles issus de la biomasse pouvait souvent être faible.

De plus la liquéfaction des solvants attire de plus en plus l'attention en tant que voie thermochimique prometteuse pour la production de sucre lignocellulosique. Cette voie pourrait devenir un procédé hautement sélectif, économiquement compétitif, robuste et durable pour la production de sucre cellulosique. La liquéfaction des solvants peut être définie par la conversion de la biomasse ou d'autres matières premières carbonées en présence d'un solvant[72].

Le type de solvant utilisé comme milieu de réaction influence l'efficacité de conversion de la biomasse et la distribution du produit. Le **tableau I.2** classe les applications des différents types de solvants pour la conversion de la biomasse.

Cependant, le procédé n'était pas très industrialisé en raison de l'utilisation d'acide minéral concentré, de sa récupération complexe et de ses effets corrosifs sur le réacteur.

Les liquides ioniques ont également fait l'objet d'études approfondies comme excellent solvant pour solubiliser la cellulose et produire des glucides fermentescibles à des températures aussi basses que 105 °C[73]. Les liquides ioniques d'imidazole à base de chlore et d'acétate sont des solvants très efficaces pour la décristallisation et la dissolution de la cellulose[74,75]. Li et al. ont signalé que le butyl-1-butyl-3 méthylimidazolium ([C_4MIM]Cl) avec un catalyseur acide pourrait augmenter considérablement le taux d'hydrolyse de la cellulose à 100 °C et produire des rendements élevés en glucose sans prétraitement[76].

Tableau I. 2: Applications majeure de divers types de solvants dans la production de sucre lignocellulosique

Procédé de conversion et charge d'alimentation	Classification des solvants	Solvant utilisé	Rendement en sucre	Référence
Hydrolyse non catalytique Cellulose	Inorganique	Eau supercritique	glucides C6 : 48-54%	**80-84**
Saccharification catalysée par un acide Cellulose Hemicellulose Lignocellulose	Inorganique	Acide dilué, Acide concentré	Glucose : 50-83%, Glucose : 80-99% , Xylose : 78-88%	**85-90** **91** **92-97**
Saccharification assistée par solvant Cellulose Hémicellulose Lignocellulose	Liquide ionique aprotique polaire	[C4MIM]Cl, [EMIM]Cl GVL	Glucose: 53-89%, Xylose: 71-88% Glucose: 65-69%, Xylose: 70-73%	**76,78** **98**
Dépolymérisation Cellulose	Aprotique polaire	1,4-Dioxane, acétone, sulfolane	Levoglucosan: 35-39%	**99-101**
Alkylation Cellulose Lignocellulose	Aprotique polaire	Methanol, éthanol, ethylène glycol	Methyl α- and β-D-glucosides, levoglucosan: 35-90%; Ethyl α- and β-D-glucosides: 63%; Ethylene glycol glucosides: 25%	**102-107**

Binder a obtenu un rendement en glucose de 89 % pour la conversion de cellulose, et de 70 à 82 % pour le glucose et le xylose pour la conversion de la canne de maïs non traitée en utilisant du [EMIM]Cl catalysé par un acide et de l'eau comme co-solvants[77]. Rinaldi a rapporté que la conversion de la cellulose en liquide ionique était également très efficace en présence d'un catalyseur solide[78]. Plus récemment, le [C_4MIM]Cl est utilisé dans le prétraitement du panic érigé et l'hydrolyse catalysée à l'acide pour produire des rendements élevés de glucose et xylose (53-88 %) avec extraction efficace des sucres par solution alcaline[79].

Cependant, comme il s'agit de solvants coûteux et à point d'ébullition élevé, les liquides ioniques nécessitent encore une récupération quantitative, ce qui implique un processus de séparation complexe et coûteuse dans la bioraffinerie.

II.2 Production des acides organiques à partir de BLC :

La biomasse contient généralement entre 40 et 45% en poids d'oxygène[108]. Dans l'industrie pétrochimique, une vaste gamme de produits chimiques de base sont produits par oxydation sélective de matières premières d'origine pétrochimique. Ces molécules pourraient potentiellement être produites de manière moins onéreuse à partir de biomasse. L'oxydation de la biomasse et ses dérivés produit une large gamme d'acides organiques importants comme: l'acide formique, l'acide acétique, l'acide glycolique, l'acide malonique, l'acide oxalique…..etc

II.2.1 Acide formique:

L'acide formique est un liquide incolore à odeur piquante qui est complètement miscible à l'eau et à de nombreux solvants polaires mais qui n'est que partiellement miscible aux hydrocarbures[109]. **720 000** tonnes d'acide formique est produite par an[109]. Il peut être utilisé comme :

- Agent conservateur et antibactérien dans l'alimentation du bétail[109].

- Agent du tannage dans la production de cuir[109]
- Produit de nettoyage (anticalcaire et les nettoyants pour cuvettes de toilette) [109].
- Source de groupes formyle[110] et d'hydrogène dans les réactions de synthèse organique
- Matière première pour le stockage de H_2 (car il contient 4,4% en poids de fraction d'hydrogène et peut se décomposer en H_2)[111-113]

La production commerciale d'acide formique à partir de méthanol (dérivé de combustibles fossiles) se fait en deux étapes :

- La carboxylation du méthanol avec du monoxyde de carbone pour générer un ester méthylique de l'acide formique (cette réaction est effectuée dans la phase liquide en présence de 2,5% en poids de méthylate de sodium à 353 K et 45 bar de CO)
- L'hydrolyse de l'ester méthylique d'acide formique avec de l'eau pour produire de l'acide formique (cette réaction est effectuée avec un excès d'eau pour déplacer l'équilibre à 373-413 K et à la pression atmosphérique).

L'oxydation des glucides en acide formique a été étudiée pour la première fois en 1954[114]. La **figure I.6 (a)** montre la réaction stoechiométrique d'une mole de glucose avec trois moles d'O_2 pour produire 6 moles d'acide formique sans aucun autre produit. Cependant, une quantité stoechiométrique de HI est également produite lorsque H_5IO_6 est utilisé comme oxydant.

Ainsi la voie de réaction de l'oxydation catalytique de la cellulose en acide formique est illustrée à la **figure I.6 (b)**. Il comprend deux étapes principales : l'hydrolyse des glucides catalysée par acide (cellulose ou lignocellulose) en monosaccharides (glucose ou xylose) et le clivage par oxydation des liaisons C-C dans les monosaccharides en acide formique. L'oxydation excessive des monosaccharides entraînera la combustion complète de la biomasse en eau et en CO_2, qui sont les produits thermodynamiquement privilégiés.

Il est donc d'une importance cruciale que les systèmes catalytiques sélectionnés n'oxydent pas l'acide formique en CO_2 dans les conditions de réaction appliquées.

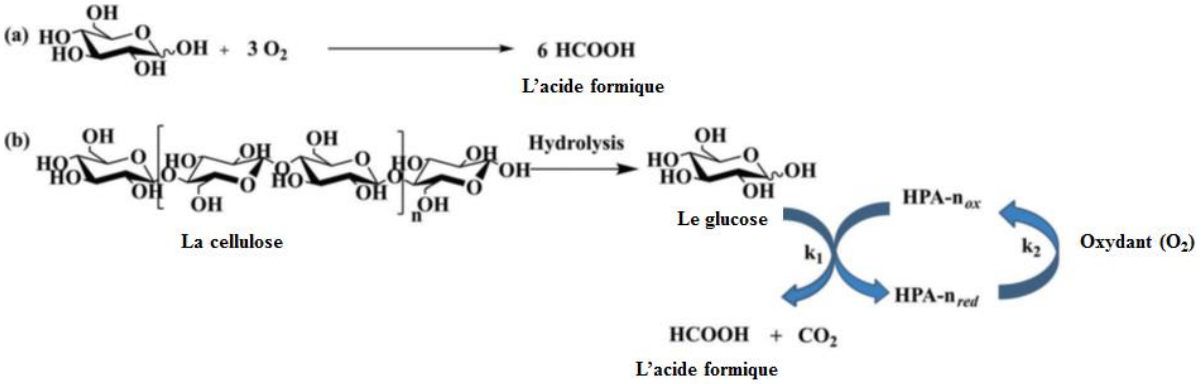


Figure I. 6: a) l'oxydation du glucose en acide formique ; (b) conversion oxydative des glucides (exp :la cellulose) en acide formique sur des catalyseurs $H_{3+n}PV_nMo_{12n}O_{40}$ (HPA). HPA-nox : l'état oxydé de l'HPA ; HPA-nred : l'état réduit de l'HPA

Ainsi plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'oxydation de la biomasse lignocellulosique par des catalyseurs à base de vanadium, en particulier les polyoxovanadates de formule $H_{3+n}PV_nMO_{12-n}O_{40,}$ en utilisant le O_2 comme oxydant pour la production d'acide formique comme résume le **tableau I.3.** Les catalyseurs à base de vanadium avec V^{5+} ont montré une activité modérée pour l'oxydation des glucides en acide formique.

II.2.2 Acide acétique :

L'acide acétique est le deuxième acide carboxylique le plus simple après l'acide formique[115]. Il est principalement utilisé (40%) dans la fabrication de l'acétate de vinyle[115].

- Il peut être converti en acétate d'éthyle ou en d'autres esters par estérification de Fisher[116].
- Sa déshydratation forme l'anhydride acétique, (utilisé comme agent d'acétylation, dans la production d'acétate de cellulose).
- Dans l'industrie alimentaire, l'acide acétique est utilisé comme régulateur de l'acidité et comme condiment.

Tableau I. 3: L'oxydation catalytique de la biomasse lignocellulosique pour produire l'acide formique

Substrat	Concentration	Catalyseur	Ratio	T(K)	O_2 (bar)	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)	Réf
Glucose	30	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	22.2	353	30	26	>98	47	**118**
Xylose	30	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	26.7	353	30	26	>98	54	**118**
Sucrose	30	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	11.7	353	30	26	>98	48	**118**
Glucose	25	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	20	373	20	3	100	47	**118**
Cellulose	30	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	24.7	353	30	26	n.d.	1	**119**
Cellulose	10	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ & HCL	20	443	10	9	100	34	**119**
Cellulose	27	H5PV2Mo10O40 & H_2SO_4	17.5	453	30	0.08	100	61	**120**
Xylane	27	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ & TSA	27.3	363	30	24	n.d.	53	**121**
Lignine	27	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ & TSA	---	363	30	24	n.d.	31	**121**
Le marc	33	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ & TSA	---	363	30	24	n.d.	54.6	**121**
Déchets de canne	33	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ & TSA	---	363	30	24	n.d.	48.9	**122**
Pulpe de fruits	33	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ & TSA	---	363	30	24	n.d.	4503	**122**

La demande annuelle mondiale en acide acétique est d'environ **6,5** millions de tonnes[115]. Actuellement, l'acide acétique est principalement produit par carbonylation catalytique de méthanol par des catalyseurs complexes au rhodium ou en iridium[116].Cependant, ce procédé de synthèse nécessite des températures et pressions relativement élevées (448 K et 30bars), des matériaux de construction exotiques, et un équipement de sécurité. L'acide acétique peut également être produit par fermentation d'éthanol[117].

Les sources biologiques d'acide acétique présentent un intérêt, mais ne sont actuellement pas compétitives avec l'acide acétique produit à partir de la carbonylation au méthanol. Ainsi, l'oxydation chimique de la biomasse renouvelable ouvrirait une voie nouvelle et efficace pour la production industrielle d'acide acétique.

L'oxydation de la biomasse en acide acétique se produit généralement en deux étapes :

- La transformation des hydrates de carbone en intermédiaires
- L'oxydation des intermédiaires en acide acétique (où H_2O_2 est souvent l'oxydant)

Le groupe de Jin a réalisé de nombreuses études intéressantes sur la conversion des glucides en acide acétique. Ils ont mis au point une méthode en deux étapes pour améliorer le rendement en acide acétique. Comme représenté sur la **figure I.7**, les glucides sont d'abord convertis par voie hydrothermale en HMF, 2-FA et acide lactique sous une atmosphère inerte[123].

La première étape hydrothermale a produit de l'acide lactique, HMF et 2-FA, avec des rendements de l'ordre de 16%, 9% et 6% respectivement à partir de cellulose à 573 K pendant 2 min. La deuxième étape implique l'oxydation de ces intermédiaires en acide acétique.

Le rendement en acide acétique peut être augmenté par l'addition d'acides minéraux dans la première étape[124].

En présence d'acide, l'acide levulinique est l'intermédiaire principal dans la première étape de la **figure I.7**, qui se forme par déshydratation des glucides en HMF. L'acide levulinique a ensuite été converti en acide acétique par oxydation hydrothermale.

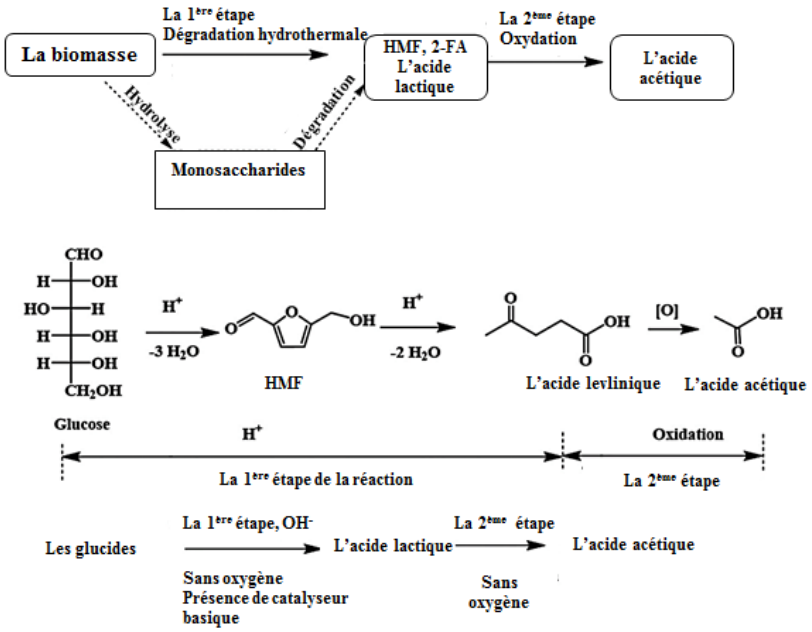


Figure I. 7: Procédés proposés pour production d'acide acétique via différents intermédiaires

Comme le montre le **tableau I.4**, les rendements en acide acétique en utilisant la méthode en deux étapes à partir de coque de riz, de cellulose et d'amidon étaient presque le double de ceux obtenus avec la méthode en une étape. Outre l'acide acétique, d'autres produits ont également été fabriqués, notamment l'acide formique, l'acide maléique, l'acide malonique et l'acide propionique.

Tableau I. 4: Oxydation de la biomasse lignocellusique pour production d'acide acétique

Substrat	Conditions de la réaction		Rendement (%)	Pureté	Réf
	1ère étape	2ème étape			
Coques de riz	573K,2 min	573 K,1 min H_2O_2=8.4 : glucose	21.7 (11.7)c	75.5 (33.4)c	**125**
Cellulose	573K,2 min	573 K,1 min, H_2O_2=8.4 : glucose	16.3 (9.0)c	68.5 (26.1)c	**125**
Amidon	573K,1 min	573 K,1 min, H_2O_2=8.4 : glucose	17.5 (9.6)c	70.0 (28.2)c	**125**
Amidon	573K,1 min	573 K,1 min, H_2O_2=8.4 : glucose	17.5	-----	**126**
Glucose	573K,5 min,pH=0.5	573 K,1 min, H_2O_2=12 : glucose	23	47c	**127**
Fructose	573K,5 min,pH=0.5	573 K,1 min, H_2O_2=12 : glucose	26	52c	**127**
Tiges de maîs	1M H_2SO_4, 463 K, 60 min	463 K, 540 min, 2.0 MPa O_2	21.3	84.6	**128**
Glucose	573 K, 1 min, 0.64 M $Ca(OH)_2$	573 K, 3 min, H_2O_2= 8.4 glucose	27	----	**123**
Glucose	548 K, 20 s, glucose/bentonite wt% = 1	548 K, 80 s, En air	27	----	**129**

II.2.3 Acide glycolique :

L'acide glycolique est un autre acide carboxylique important à deux carbones avec un groupe hydroxyle. Il a été largement utilisé dans la synthèse organique, la synthèse de polymères biodégradables, les produits de soin de la peau, le traitement de la rouille industrielle et la transformation des aliments[130]. Le prix du marché de l'acide glycolique en 2011 était de **2332** $ par tonne métrique, avec une augmentation attendue à **5375** $ par tonne métrique dans les années en cours[131]. L'acide glycolique est principalement produit par la réaction du formaldéhyde avec un gaz de synthèse (carbonatation du formaldéhyde). Il peut également être préparé par réaction de l'acide chloroacétique avec de l'hydroxyde de sodium, suivie d'une acidification.

La réaction peut être résumée comme suit:

$$ClCH_2COOH + NaOH \rightarrow HOCH_2COOH + NaCl$$

L'acide glycolique peut aussi être produit à partir de la cellulose comme le montre la **figure I.8**. Jusqu'à présent, l'oxydation des glucides en acide glycolique a été moins étudiée[132-134].

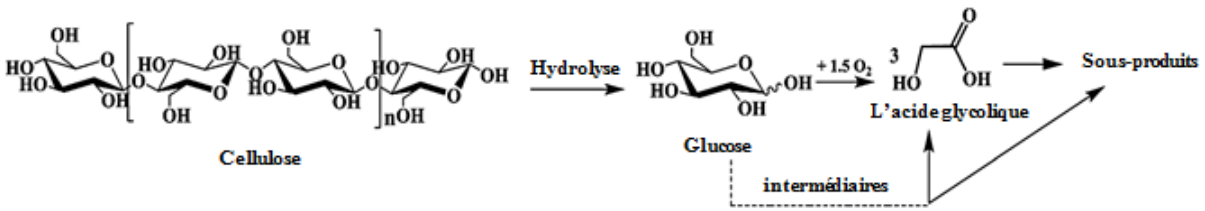


Figure I. 8 : Production de l'acide glycolique à partir de la cellulose

Han et al[133] ont proposé une voie de réaction pour l'oxydation de la cellulose en acide glycolique à 453K et 6 bar d'O_2, comme le montre la **figure I.9**. L'oxydation photocatalytique a également été rapportée pour la conversion de la cellulose en acide glycolique[134]. Cette méthode utilisait une réaction UV-Fenton dans laquelle des espèces fortement oxydantes telles que des radicaux hydroxyle (OH) sont produites par H_2O_2 catalysée par $FeCl_2$ sous irradiation UV. L'acide glycolique était produit avec un très faible rendement (4%), et les principaux produits obtenus étaient l'acide formique (31%) et le CO_2 (54%). L'addition de $ZnCl_2$ a augmenté le rendement

en acide glycolique à 33% et réduit les rendements en acide formique et en CO_2 à 14% et 27%, respectivement. Les auteurs ont proposé que le Zn^{2+} augmente le rendement en acide glycolique via la complexation avec l'acide glyconique, empêchant ainsi sa décomposition.

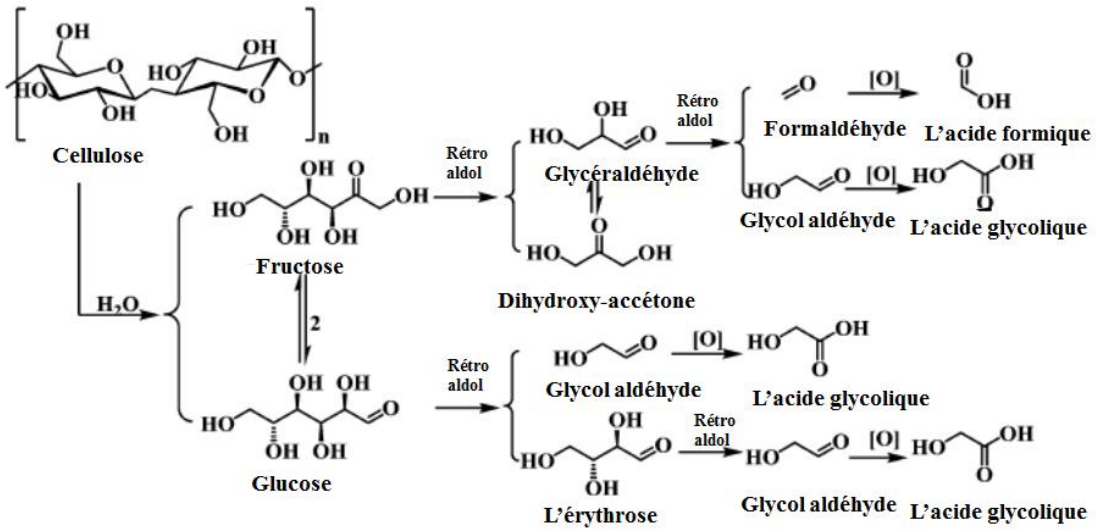


Figure I. 9: Les voies proposées pour la conversion de la cellulose en acide glycolique

II.2.4 Acide malonique et acide oxalique

La conversion oxydative des glucides peut également générer deux autres acides dicarboxyliques, l'acide malonique et l'acide oxalique.

- L'acide malonique est destiné à la préparation de malonates et d'acide barbiturique.
- Il constitue également une matière première pour la préparation de 1,3-propanediol.
- C'est l'un des précurseurs chimiques du polytriméthylène téréphtalate (PTT), une alternative au polyéthylène téréphtalate (PET) à l'avenir[135]

L'acide malonique est principalement préparé par fermentation du glucose ou de l'amidon[136]

Yang et Qi[137] ont décrit une méthode hydrothermale pour la transformation oxydative de la cellulose en acide malonique à 573 K avec une concentration élevée en NaOH. La cellulose a d'abord été dissoute dans une solution aqueuse de NaOH et d'urée. Ensuite, le traitement hydrothermal de la solution de cellulose à 4 mg/mL à 573 K a produit de l'acide malonique avec un rendement de 39,7% au bout d'une heure à une concentration de 100 mg/mL de NaOH.

Dans le même temps, de l'acide lactique, de l'acide acétique et de l'acide formique ont été produits avec des rendements de 9,5%, 7,9% et 6,7% respectivement.

Il a été proposé que la cellulose soit d'abord hydrolysée en glucose, puis dégradée en dihydroxyacétone et en glycéraldéhyde, par isomérisation et des réactions de rétro-aldol. En présence d'oxygène, la dihydroxyacétone a été transformée en acide malonique (HOOC – CH_2 – COOH) par une oxydation et une déshydratation **(figure I.10).**

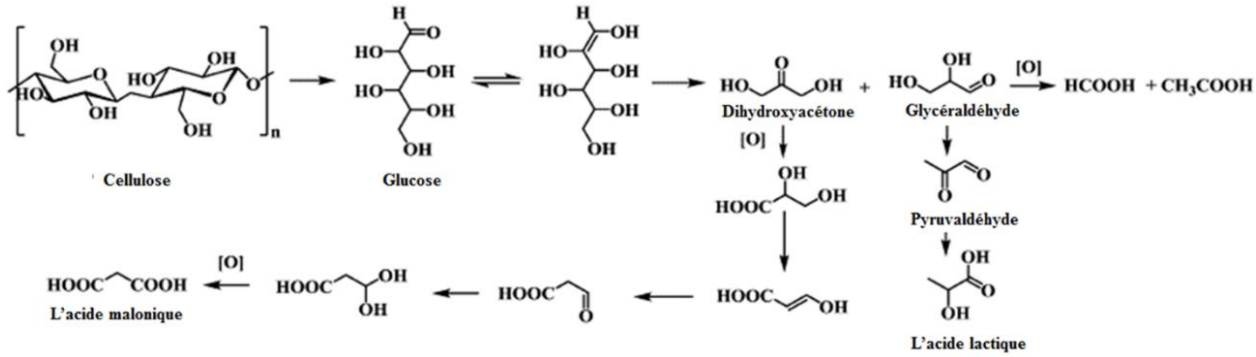


Figure I. 10: Conversion de la cellulose en acide malonique

L'acide oxalique (AO) est un produit chimique d'importance industrielle ayant diverses applications, telles que la production de celluloïd et de rayonne, la fabrication et l'habillage du cuir et l'extraction de terres rares à partir de monazite[138]. Il est obtenu par oxydation des glucides en utilisant l'acide nitrique comme oxydant[138]. Han et al[139] ont décrit une nouvelle méthode de conversion de la cellulose par oxydation, en acide oxalique dans une solution de NaOH catalysée par CuO. Le rendement en acide oxalique est de 41.5% à 474K et 3 bar d'O_2. Ainsi l'acide formique, l'acide acétique et l'acide lactique étaient obtenus avec des rendements de 20.1%, 6.6% et 3% respectivement.

II.2.5 Acide gluconique et acide glucarique :

L'acide gluconique est l'un des produits d'oxydation du glucose sans clivage de la chaîne C6[140]. L'acide gluconique et ses sels sont des produits chimiques biocompatibles et biodégradables largement utilisés comme additifs alimentaires, ingrédient pour le béton et comme matière

première pour les médicaments et les polymères biodégradables[141]. La production annuelle estimée en acide gluconique est de **60000** tonnes[141]. La fermentation est le choix industriel actuel pour la conversion de biomasse en acide gluconique[142]. Ce procédé biochimique présente encore quelques inconvénients, tels que la difficulté d'utiliser des moisissures et la séparation d'enzymes libres, l'élimination des eaux usées, les microbes morts et les substances sécrétées accumulées. D'autre part des chercheurs ont montré le potentiel des voies catalytiques pour l'oxydation du glucose en présence d'O_2 ou d'air[143, 144]. La viabilité économique des procédés catalytiques chimiques dépend en grande partie de l'activité, la sélectivité, la durée de vie et du coût du catalyseur, ainsi que des mesures requises pour la purification du produit et de la demande en énergie.

La plupart des chercheurs ont utilisé des catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd et Au) pour l'oxydation du glucose en acide gluconique en utilisant l'O_2 comme oxydant **(figure I.11)**

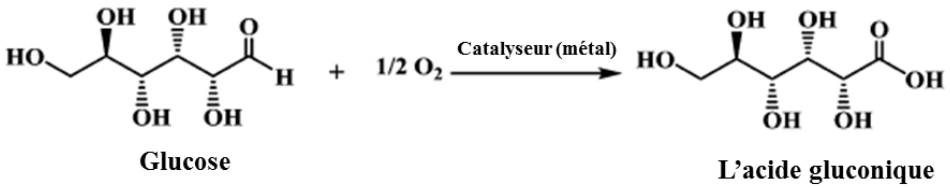


Figure I. 11: Oxydation de glucose en acide gluconique

Les catalyseurs en or (Au) présentent généralement une activité et une stabilité supérieures à celles des catalyseurs en palladium(Pd) et platine(Pt). Ainsi un pH élevé est généralement nécessaire pour atteindre une activité et une sélectivité élevées par les catalyseurs en Au. Le **tableau I.5** résume des travaux sur la conversion oxydative de glucose en acide gluconique.

Les catalyseurs en or (Au) présentent généralement une activité et une stabilité supérieures à celles des catalyseurs en palladium(Pd) et platine(Pt). Ainsi un pH élevé est généralement nécessaire pour atteindre une activité et une sélectivité élevées par les catalyseurs en Au.

Tableau I. 5: Oxydation catalytique du glucose en acide gluconique/sel avec O_2 comme oxydant

Entrée	Catalyseur	Concentration (mMol)	Ratio[b]	T(K)	pH[c]	Oxydant[a]	Temps (h)	Conv (%)	Rendt (%)	Réf
1	Pd–Bi/C	1.66	787	313	9	1.5 L min_1 (1 bar air)	2.6	99.6	99.4	145
2	Pd/C	1.66	787	313	9	1.5 L min_1 (1 bar air)	24	82.6	78.1	145
3	Pd/C	0.02		323	9.3	60 mL min_1 (1 bar air)	24	83	83	146
4	Pd/g-Al_2O_3-(P)	0.4	139	323	9	400 mL min_1 (1 bar O_2)	6	100	95	147
5	Pd/g-Al_2O_3-(C)	0.4	139	323	9	400 mL min_1 (1 bar O_2)	8	95	90.3	147
6	Pd/HPS		-	353	6.07.5	100 mL min_1 (1 bar O_2)	20	93.6	93.2	148
7[d]	Pt/C	0.167	-	413		50 bar air	1	63	46	149
8[d]	Pt/C	0.167	-	473		50 bar air	1	63	46	149
9	Pt/HT	0.13	68	323		1 bar O_2	12	99	83	150
10	Au/C	0.22	10000	323	7	3 bar O_2	2.5	100	99	151
11	Au/C	0.22	10000	323	7	3 bar O_2	2.5	100	99	151
12	Au/C	0.22	10000	323	9.5	3 bar O_2	0.5	100	99	151
13	Au/CMK-3	0.1	1000	383		3 bar O_2	6	100	99	152
14	Au/TiO_2	0.1	4378	313	11	500 mL min_1 (1 bar O_2)	2	100	98	153
15	Au/TiO_2-SIM	0.06	438	433		3 bar O_2	1	71.1	67.3	154

[a] Toutes les réactions ont été effectuées dans l'eau dans un réacteur discontinu, à l'exception des entrées 7 et 8. [b] Le rapport du catalyseur = le rapport molaire du glucose au métal noble. [c] Certaines réactions ont été effectuées sans contrôle du pH en l'absence de données dans cette colonne. [d] La réaction a été effectuée dans un réacteur à flux continu

L'acide glucarique est un autre produit d'oxydation important du glucose, dont la formule est $C_6H_{10}O_8$ (**figure I.12**). Il a été classé par le département de l'Énergie des États-Unis comme une plate-forme chimique polyvalente à base de biomasse pour la fabrication de nombreux produits Utiles, tels que les nylons, les plastiques et les additifs alimentaires[155]. C'est un précurseur important dans la production industrielle de l'acide adipique.

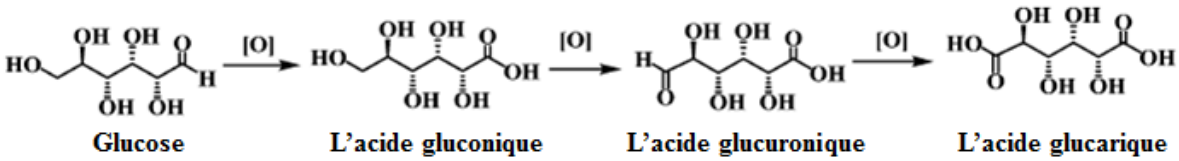


Figure I. 12: Oxydation catalytique de glucose en acide glucarique

L'acide glucarique est principalement obtenu à partir de matières premières à base de combustibles fossiles, via des procédés à forte intensité énergétique utilisant des catalyseurs coûteux[156]. Chaudhari et al[157], ont préparé une série de catalyseurs supportés en Pt pour l'oxydation du glucose en acide glucarique avec de l'O_2 comme oxydant. Dans un premier temps, les auteurs ont examiné différents types de catalyseurs pour l'oxydation du gluconate de sodium avec des bulles d'oxygène sous pression atmosphérique. Le **tableau I.6** résume les conversions et les sélectivités obtenues dans chaque cas étudié.

Tableau I. 6: comparaison des catalyseurs mono et bimétallique dans l'oxydation de gluconate de sodium

Entrée	Catalyseur	Conversion (%)	Séléctivité (%)				Balance de carbonne (%)
			A. glucarique	A.tartronique	A.oxalique	Autres	
1	Pt/CeO_2	28.0	47.0	31.1	6.4	15.6	100.1
2	Pt/TiO_2	70.8	38.1	27.7	5.8	11.5	83.1
3	Pd/TiO_2	41.1	44.2	28.3	8.3	11.5	92.3
4	Cu/TiO_2	2.8	31.2	30.3	9.9	21.1	90.4
5	Co/CeO_2	5.5	21.8	38.9	15.6	15.3	91.6
6	$PtCu/TiO_2$	100	32.3	27.2	19.5	11.1	91.8

Conditions des réaction : 3 g de gluconate de sodium, 1,0 g de NaOH, 0,1 g de catalyseur solide, charge métallique 2 % wt% ou 2-2 wt% , T : 60 °C, autres : acides glycérique, glycolique et formique. Temps de réaction : 6 h.

Le clivage direct C–C de l'acide 5-cétogluconique a généré des précurseurs de l'acide tartronique[158]. Ce clivage a généré des intermédiaires en C2 et C4. Ainsi C2 forment l'acide oxalique. En outre, ceci génère plusieurs précurseurs de l'acide mono-carboxylique, tels que le formaldéhyde, l'aldéhyde glycolique et le glycéraldéhyde, qui subissent une réaction supplémentaire pour former l'acide lactique, l'acide formique, l'acide glycolique et l'acide glycérique[159] (**figure I.13**).

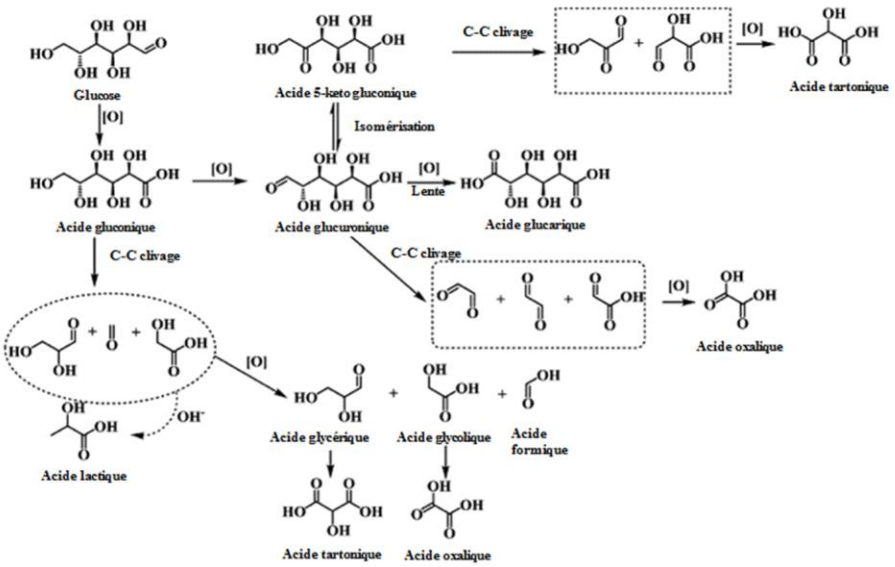


Figure I. 13: La voie d'oxydation de glucose en acide glucarique par le catalyseur de $PtPd/TiO_2$

II.3 Production des furannes à partir de la BLC

La déshydratation des sucres par voie chimique en furannes a été suggérée récemment comme une stratégie alternative prometteuse pour la production de carburants « instantanés » ainsi que de produits chimiques de plate-forme adaptés à la production de solvants et de matériaux industriels.

II.3.1 Furfural

Furfural a été sélectionné comme l'un des 30 premiers composés issus de la biomasse par le département de l'énergie des États-Unis sur la base de plusieurs indicateurs tels que la matière

première, le coût estimé du traitement, la complexité technique et le potentiel du marché[160]. Le furfural est principalement produit par hydrolyse et déshydratation du xylane, qui existe en grande quantité dans l'hémicellulose. La conversion du xylose/xylane en furfural est un procédé bien étudié qui a été industrialisé pour la première fois en **1921** par la société Quaker Oats[161]. Cependant, les industries actuelles de furfural utilisent encore des technologies traditionnelles et inefficaces qui sont limitées par un faible rendement en furfural, l'utilisation de catalyseurs acides homogènes corrosifs, une consommation énergétique élevée et une forte pollution. Le **tableau I.7** résume les réactions importantes pour la production de furfural à l'aide des catalyseurs acides hétérogènes.

Tableau I. 7: Catalyseurs hétérogènes pour la production de furfural à partir du xylose

Entrée	Solvant	Catalyseur	Temp (°C)	Rendt furfural (%)	Réf
1	H_2O/MIBK	HY-faujasite (15)	170	29	**170**
2	H_2O/toluène	HY-faujasite (15)	170	42	**170**
3	H_2O/MIBK	H-mordenite (12)	170	20	**170**
6	H_2O	HY-ferrierite (20)	140	13	**171**
7	DMSO	HY-ferrierite (20)	140	23	**171**
8	H_2O/toluène	H-mordenite (13)	260	98	**172**
9	H_2O	H-ZSM-5	200	46	**173**
11	H_2O	Sn-beta + Amberlyst	110	10	**174**
12	H_2O/toluène	SAPO-5	170	65	**175**
13	H_2O/toluène	SAPO-11	170	58	**175**
14	H_2O/toluène	SAPO-44	170	63	**176**
19	H_2O	H-MCM-22 (24)	170	52	**177**
25	DMSO	$H3PW_{12}O_{40}$/MCM-41	140	52	**178**
30	DMSO	Nafion 117	150	60	**179**
31	DMSO	Amberlyst-15	170	78	**180**
32	H_2O/butanol	$SO_4^{2-}/ZrO_2–TiO_2$	170	48	**181**
33	H_2O/toluène	SnO_2	100	31	**182**
34	H_2O	SGO	200	62	**183**
23	H_2O/toluène	Nu-6(2)	170	23	**184**

En plus du xylose, de nombreux chercheurs utilisent de l'hémicellulose pure telle que le xylane en tant que matière première pour la production de furfural, comme le montre le **tableau I.8**. Yemis et

al[185]. ont étudié la conversion du xylane en furfural catalysée 0.1M d'acide chloridrique (HCl) dans un micro-ondes. Ils ont obtenu 36,5% de furfural à 180°C pendant 30 min. L'effet de différents acides de Bronsted sur l'efficacité de conversion du xylane a été évalué, ainsi le HCl était le catalyseur le plus efficace.

Tableau I. 8: Conversion de xylane en furfural

Substrat	Solvant	Catalyseur	Conditions	Rendement (%)	réf
Xylane	H_2O	HCl	180 °C	36.5[b]	**185**
Xylane	MIBK-H_2O	HCl	177 °C	45.79[a]	**186**
Xylane	GVL-10% H_2O	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	170 °C	68.6[a]	**187**
Xylane	2-MTHF-H_2O	$SnCl_4$	150 °C	78.1[a]	**188**
Xylane	H_2O-THF	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$-NaCl	140 °C	64 [a]	**189**
Xylane	GVL-H_2O	$Al_2(SO_4)_3$	130 °C	87.8[a]	**190**
Xylane	2-MTHF-H_2O	NaCl-SO_4^{2-}/Sn-MMT	160 °C	77.35[a]	**191**

[a] Le rendement en furfural basé sur les moles de la fraction C5 dans l'hémicellulose pure

[b] Le rendement en furfural était basé sur le poids des matières premières

Plusieurs solvants organiques tels que GVL, THF et 2-MTHF ainsi que des catalyseurs homogènes tels que $FeCl_3.6H_2O$, $SnCl_4$, $AlCl_3.6H_2O$ et $Al_2(SO_4)_3$ ont été ajoutés pour favoriser la conversion du xylane en furfural[186-191]. Les résultats suggèrent également que SO_4^{2-}/Sn-MMT contient à la fois les sites acides de Brønsted et acides de Lewis, ce qui pourrait améliorer les conditions de réaction.

Un rendement élevé en furfural a également été obtenu à partir du xylose et d'hémicellulose pure en utilisant un Co-solvant ou solvant bi-phasique avec addition des catalyseurs, ce qui a ouvert la possibilité d'utiliser plus de glucides complexes, tels que la biomasse brute. Comparées à l'hémicellulose pure, les liaisons intermoléculaires liant l'hémicellulose, la cellulose et la lignine existaient dans la biomasse réelle. De plus, les liaisons intramoléculaires de l'hémicellulose dans la biomasse réelle étaient plus complexes. Ces liaisons intramoléculaires dans la biomasse réelle

inhiberaient la conversion de l'hémicellulose. Par conséquent, la production de furfural à haut rendement et sélectivité à partir de l'hémicellulose dans la biomasse brute était plus difficile que celle à partir de xylose et d'hémicellulose pure. Des exemples de ces réactions sont présentés au **tableau I.9.**

Tableau I. 9: Conversion de la biomasse brute en furfural

Substrat	Solvant	Catalyseur	Température	Rendt	réf
La bagasse de la canne à sucre	H_2O	--	200-230 °C	faible	**192**
Pubescents	25% GVL/H_2O	--	160 °C	33.6[a]	**173**
Tiges de maïs	90% GVL-H_2O	0.025 M H_2SO_4	170 °C	96[a]	**194**
Bagasse	THF-H_2O (2:1)	0.4 M HCl	200 °C	66.3[b]	**195**
Bois de bouleau	H_2O	H_2SO_4	147 °C	11.09[c]	**196**
Tiges de maïs	GVL-SBP	0.05wt% H_2SO_4, $AlCl_3$	170 °C	70[a]	**197**
Épi de maïs	H_2O	0.9 mmol H_2SO_4	160 °C	71[b]	**198**
Épi de maïs	H_2O	0.10 wt% H_2SO_4	190 °C	99.5[b]	**199**
Bagasse	H_2O,	HUSY	170 °C	18[b]	**200**
Bagasse	H_2O/p-xylane,	HUSY	170 oC	56[b]	**200**
Bagasse / balle de riz / paille de blé	H_2O/toluène	SAPO-44,	170 °C	93[b]	**201**
Tiges de maïs	GVL	SC-CaCt-700	200 °C	93[b]	**202**
Épi de maïs	GVL	SPTPA	175 °C	73.9[b]	**203**

[a] le rendement de furfural a été basé sur le poids de la fraction C5 dans la biomasse ; [b] le rendement en furfural était basé sur les moles de la fraction C5 dans la biomasse ; [c]le rendement en furfural était basé sur le poids des matières premières.

La plupart des études sur la conversion catalytique du xylose en furfural par catalyseurs hétérogènes sont basées sur le mécanisme de cyclo déshydratation impliquant la libération par étapes de trois molécules d'eau[208]. Ce mécanisme est généralement utilisé pour les catalyseurs acides Brønsted, tandis que certaines modifications sont apportées aux étapes menant au furfural sur les catalyseurs acides Lewis. Comme le montre la **figure I.14**, l'isomérisation du xylose en xylulose s'avère être la voie dominante en présence de sites acides de Lewis, ce qui a été vérifié par plusieurs études expérimentales[174].

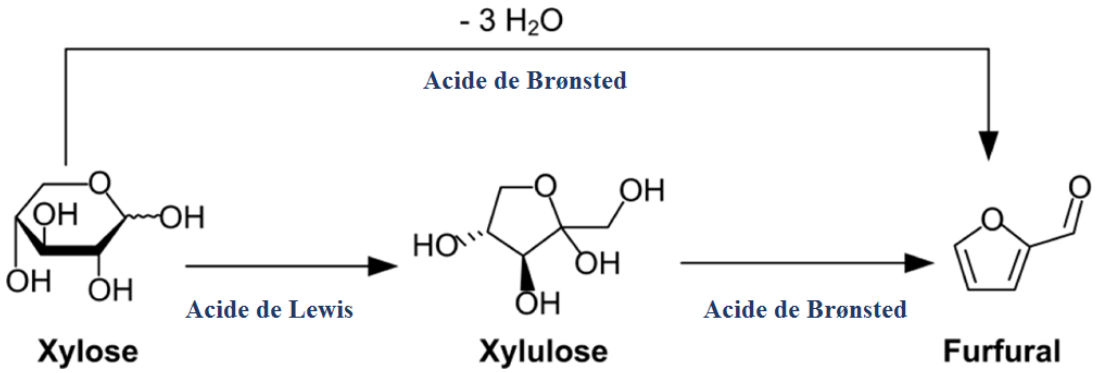


Figure I. 14: Mécanisme de cyclodéshydratation pour la déshydratation du xylose en furfural par des catalyseurs acides de Brønsted et de Lewis

Le furfural peut être converti par plusieurs procédés catalytiques, comme l'hydrogénation sélective, l'oxydation, l'hydrogénolyse et la décarboxylation[204-208], en une gamme de molécules en C4 et C5, qui sont des éléments constitutifs importants pour la production de combustibles hydrocarbonés liquides et d'additifs de combustibles et la synthèse de précieux produits chimiques[160,209-212]. Au cours des dernières décennies, la production des biocarburants issus du furfural ont fait l'objet d'une grande attention. Dans un exemple typique de la transformation du furfural en combustibles et en le furfural peut être hydrogéné de manière sélective pour obtenir les composants de combustible potentiels comme le 2-méthylfuranne (2-MF) et le 2-méthyltétrahydrofuranne (2-MTHF), qui peut être en outre conversion aux carburants classiques avec une combinaison optionnelle de condensation, d'éthérification et d'hydrodésoxygénation de l'aldol[213-215].

En plus des carburants et des additifs de carburant, le furfural peut être transformé en une variété de produits chimiques précieux en C4 et C5, tels que valérolactone, pentanediols, cyclopentanone, acides dicarboxyliques, butanediol et de butyrolactone[210]. La plupart des produits chimiques en C5 sont les suivants produits par des étapes séquentielles d'hydrogénation sélective et/ou l'hydrogénolyse, alors que les produits chimiques en C4 sont principalement synthétisés par oxydation sélective dans un premier temps. La **figure I.15** décrit les principaux carburants et

produits chimiques dérivés du furfural. Selon leurs applications, les nombres de carbones, et des voies de synthèse à partir du furfural, ces produits sont classés en trois groupes : (1) composants de combustible, (2) C5 et (3) les produits chimiques C4.

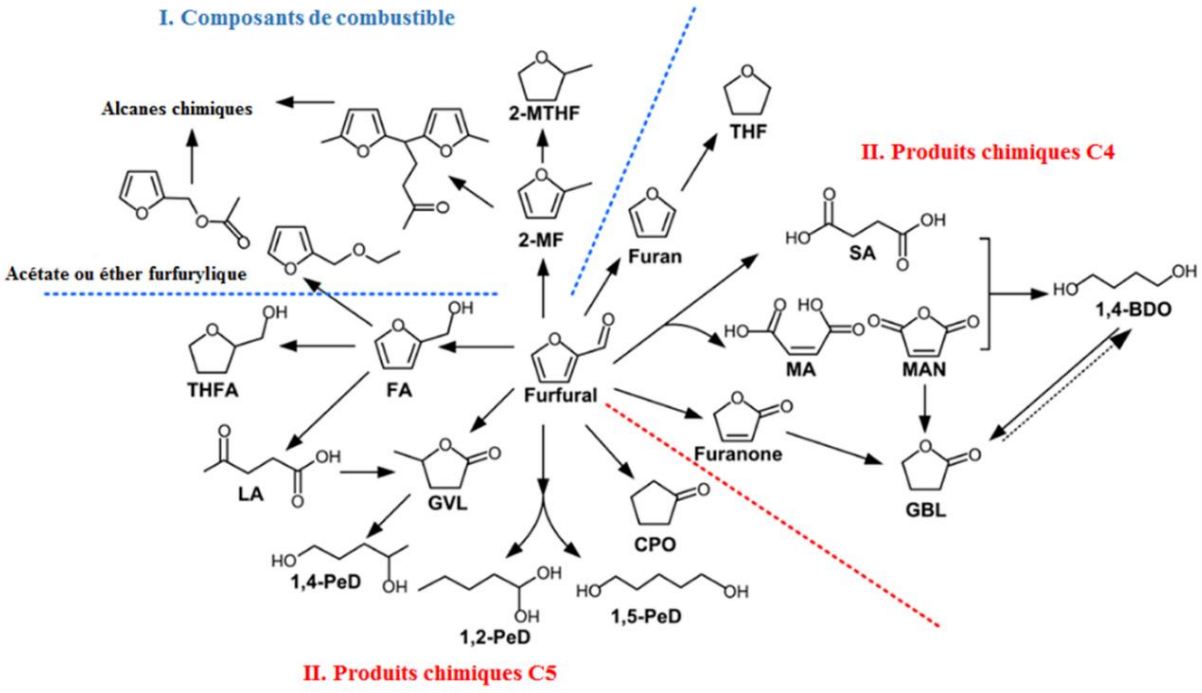


Figure I. 15: Conversion catalytique du furfural

II.3.2 5-Hydroxymethylfural (HMF)

Le HMF (**figure I.16**) est une molécule multifonctionnelle car il s'agit à la fois d'un aldéhyde aromatique, et d'un système cyclique de furanne. C'est un intermédiaire polyvalent qui peut être transformé en un produit chimique à haute valeur ajoutée[216].

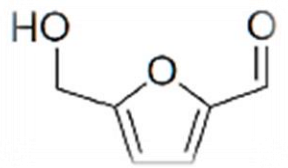


Figure I. 16: la structure de 5-hydroxymethylfurfural (HMF)

Les glucides peuvent être convertis en HMF par une réaction en trois étapes comme le montre la **figure I.17**.

- L'étape 1 : l'hydrolyse catalytique du glucane (un polymère à base de glucose, p. ex. la cellulose et l'amidon) en glucose par un acide Brønsted,
- L'étape 2 : l'isomérisation du glucose en fructose par un acide de Lewis,
- L'étape 3 : la déshydratation du fructose en HMF par un acide de Brønsted.

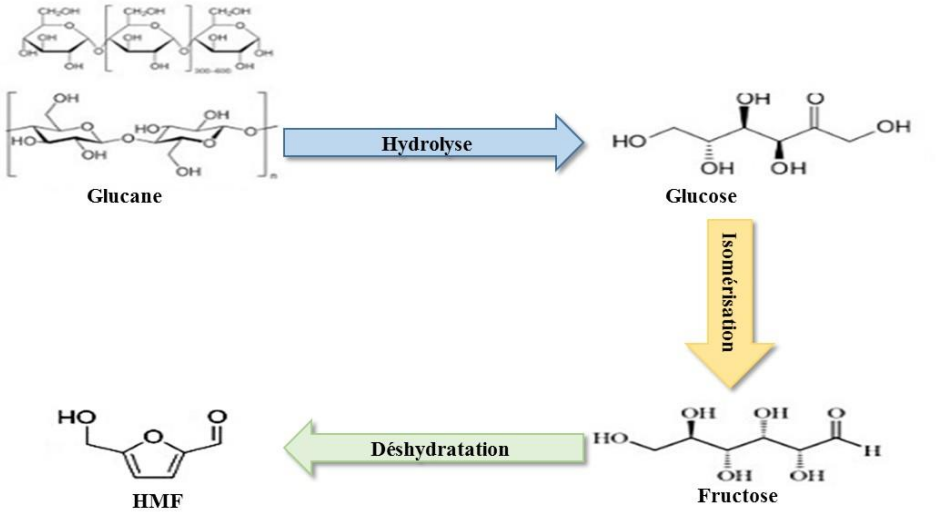


Figure I. 17: Etapes de conversion du glucane en HMF

La production de HMF a été étudiée dans divers systèmes liquides aqueux, solvants, biphasiques et ioniques[217]. Le **tableau I.10** présente les paramètres des divers systèmes aqueux étudiés dans la littérature et leurs rendements en HMF. Différentes études ont été menées pour découvrir des catalyseurs solides stables et recyclables pour la conversion des saccharides en HMF.

Le principal inconvénient des systèmes catalytiques solides est leur rendement et sélectivité relativement faibles en HMF en raison de la décomposition du HMF en sous-produits (l'acide levelunique et l'acide formique et humines). De plus, l'exploitation d'une pression et d'une température très élevées peut s'avérer techniquement irréalisable.

Tableau I. 10: Production d'HMF en système aqueux

Matières premières	Système	Processus conditions	HMF/Furfural Rendement	Sous-produits	Réf
Glucose	Autocatalytique	150-250 °C, 2 h	95% (conversion)	Polymères solubles, AL et acide formique	**218**
Fructose	Autocatalytique	Sous-critique, 240 °C, 3,35 MPa	18.6%	Polymères solubles, AL et acide formique	**219**
Fructose	Catalyseur acide aqueux	HCl, 483-543 K, 4-15 MPa,	99% (conversion)	N/A	**220**
Fructose	Catalyseur acide aqueux	H_3PO_4,473-593 K, 1.55-11.28	65.3%	acide formique	**221**
Fructose	Catalyseur acide aqueux	Acide acétique, 10 MPa),180-220 °C, 10-100 min	60%	Acide levulinique	**222**
Fructose	Procédé aqueux assisté par micro-ondes	HCl, 2 MPa, 90- 300 W,1-300 s, 160-190 °C	35%	Humines, Acide levulinique et acide formique	**223**
Fructose	Catalyseur solide dans des systèmes aqueux	TiO_2 and ZrO_2, 200 °C, 1-10 min	38.1%	N/A	**224**
Bagasse de canne à sucre, riz	Catalyseur solide dans des systèmes aqueux	TiO_2 and ZrO_2, 473–673 K,34.5 MPa, 1-5 min	8.6% , 10.3%,	Glucose, fructose, xylose et 1,6-anhydroglucose	**225**

Pour surmonter ces difficultés, différents systèmes de réaction et solvants ont été proposés. Le **tableau I.11** décrit les propriétés des divers systèmes biphasiques étudiés. Les systèmes biphasiques en combinaison avec un sel inorganique ont montré une sélectivité en HMF plus élevée que les systèmes aqueux. Cependant, en présence d'acide minéral le rendement est plus important.

Tableau I. 11: La production d'HMF en système biphasique

Matières premières	Système	Processus conditions	HMF/Furfural Rendement	Sous-produits	Réf
Fructose, glucose	Biphasique	Eau - DMSO/MIBK-2-butanol, 443 K, 5-100 min	74%	N/A	**226**
Fructose	Biphasique	Eau/butanol, NaCl, 170 °C,70 min	98.3% (conversion)	Acide formique	**217**
Fructose	Biphasique	Acétone-Eau, H_2SO_4, 180-300°C, 50-600 s, 5- 30 MPa	99% (conversion)	N/A	**227**
Fructose	Biphasique Assisté par micro-ondes	Cationic ion exchange resin catalyst, 2.5-180 min, 100-180°C, 1.73 MPa	73.4%	N/A	**228**
Fructose	Biphasique	Eau-HCl, MIBK and 2-butanol, 180-220 °C,	77% (sélectivité)	N/A	**229**
Fructose	Biphasique	Eau-NaCl, 1-butanol or 2-butanol, 423-473 K for 8 to 35 min	85% (sélectivité)	N/A	**230**

En général, la présence d'acide, de sel et de deux phases dans un processus est un défi opérationnel. La complexité de la séparation des phases organiques et inorganiques rend le processus complexe et coûteux à l'échelle industrielle. Par conséquent, la commercialisation de ces systèmes biphasiques est difficile et ne peut pas être techniquement réalisable avec les technologies disponibles. Ainsi des efforts ont été faits pour trouver des procédés plus écologiques pour la production de HMF. Le **tableau I.12** résume les travaux de conversion de biomasse en HMF dans un système liquide ionique.

On déduit des études susmentionnées que la production de HMF dans les liquides ioniques (LI) a une sélectivité et un rendement élevés, ce qui est dû à la solubilité supérieure de la biomasse dans les systèmes liquides ioniques.

Toutefois, la séparation du HMF du milieu liquide ionique est difficile et nécessite de grandes quantités de solvants d'extraction. En outre, la possibilité de recycler les catalyseurs (en particulier les acides minéraux) nécessite une rupture technologique pour faciliter leur commercialisation.

Tableau I. 12: La production d'HMF en système liquide ionique

Matière première	Système LI	Processus conditions	HMF/Furfural Rendement	Sous-produits	Réf
Fructose	[NMM][CH_3SO_3]	DMF-LiBr, 90°C, 2 h	74.8%	N/A	**231**
Fructose	[BMIM][BF_4]	Amberlyst-15, DMSO, 80 °C, 32h	87%	N/A	**232**
Fructose	[HMIM][Cl]	90 °C, 45 min	92%	N/A	**233**
Glucose	[EMIM][Cl]	$CrCl_3$ (THF)3, 100°C, 3 h	71%	AL, humines et l'acide formique	**234**
Glucose	[BMIM][Cl]	$YbCl_3$, 160 °C, 30 min	24%	N/A	**235**
Fructose	[BMIM][Cl]	H_2SO_4, 100 °C, 50 min	82.9%	N/A	**236**
Fructose	[EMIM][Cl]	Acide borique, 120°C, 3 h	80%	Fructose-borate chélate complexes	**237**
Cellulose	[BMIM][Cl]	$CrCl_3$, H_2SO_4, 100°C	12%	N/A	**238**
Cellulose	[BMIM][Cl]	Ipr-$CrCl_2$, H-Yzeolite, 120 °C, 6h	47.5%	N/A	
Corn stover	[EMIM][Cl]	DMA/LiCl, $CrCl_2$, HCl, 140°C, 2 h	48%, 37%	N/A	**240**

III Catalyse hétérogène et oxydes mixtes de vanadium

III.1 La catalyse au cœur de la chimie verte

Récemment, une attention croissante est portée au développement de systèmes catalytiques innovants avec des performances élevées du point de vue écologiques, économiques et d'une consommation minimale des ressources. L'application de la catalyse pour réduire la toxicité et les systèmes d'énergie renouvelable, et l'efficacité en fait un axe central pour la recherche en chimie verte.

La catalyse verte est un sous-titre de la chimie verte, mais le plus important est l'un des défis urgents auxquels sont confrontés les ingénieurs est maintenant la conception et l'utilisation de catalyseurs respectueux de l'environnement. Le catalyseur vert et durable doit être actif, sélectif, durable et rentable. Au cours des dernières années, le développement de catalyseurs pour des procédés en remplaçant des produits conventionnels a contribué de manière significative à la réduction des polluants environnementaux.

Les catalyseurs sont utilisés pour produire de nombreux composés utilisés dans divers secteurs tels que l'industrie pharmaceutique, l'agriculture ou la science des matériaux.[241] «L'utilisation de catalyseurs, généralement à base de métaux nobles, permet d'activer des réactions chimiques impossibles»[25], explique Marc-André. Mais le problème est que : les métaux contenus dans la plupart des catalyseurs sont non seulement rares et / ou précieux, ils sont souvent aussi toxiques.
Il est bien connu que les catalyseurs ont un impact énorme sur l'industrie chimique car ils permettent des réactions et rendent les processus réactionnels à la fois plus efficaces et respectueux de l'environnement. Un catalyseur approprié peut augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement réalisable mais ne peut pas changer la position de l'équilibre thermodynamique.[241]

III.2 Catalyse homogène

Le domaine de la catalyse homogène est une source de catalyseurs sélectifs à une activité élevée. En catalyse homogène, le catalyseur est dans la même phase que les réactifs et les produits. Mais il est difficile de les séparer des milieux réactionnels.

La catalyse homogène, par définition, fait référence à un système catalytique dans lequel les substrats pour une réaction et les composants du catalyseur sont réunis en une phase, le plus souvent la phase liquide. Plus récemment, une définition plus étroite est devenue à la mode selon laquelle la catalyse homogène implique des complexes (organo) métalliques comme catalyseurs (à proprement parler un composé organométallique doit contenir une liaison entre un atome de carbone et le métal). Mais il faut garder à l'esprit qu'il existe de nombreuses réactions intéressantes et importantes employant des catalyseurs homogènes qui ne sont pas des complexes (organo) métalliques.[241]

Des exemples de tels systèmes ou catalyseurs sont:

- catalyse générale acide et base (hydrolyse des esters),
- Les acides de Lewis comme catalyseurs (réactions de Diels-Alder),
- les catalyseurs organiques (ions thiazolium dans les réactions de Cannizzarro),
- complexes porphyrines (époxydations, hydroxylations),
- les procédés enzymatiques,
- complexes de coordination (condensations de polyester)

III.3 Catalyse hétérogène

III.3.1 Intérêt économique et scientifique

Les catalyseurs hétérogènes sont essentiels à de nombreuses industries, y compris les applications liées à l'énergie et l'assainissement de l'environnement[242]. Les nanocristaux (NC) sont

les catalyseurs les plus utilisés dans ce domaine[242]. Le but fondamental de la catalyse hétérogène est de comprendre le niveau moléculaire, puis de concevoir et de synthétiser des catalyseurs avec les sites actifs désirés. La catalyse hétérogène se produit lorsque les molécules réactives sont adsorbées à la surface du catalyseur. Dans les sciences de la surface, des surfaces monocristallines bien définies sont étudiées par des techniques physiques dans des conditions de pression ultra-basse[242]. En raison du rapport surface / volume élevé, les NC avec une structure bien définie sont des matériaux idéaux pour étudier les mécanismes dans des conditions de travail réelles.

De nombreux procédés dans l'industrie chimique reposent sur la catalyse. La catalyse hétérogène est la méthode la plus pratique car les procédés de séparation sont évités en maintenant les catalyseurs et les produits en différentes phases (**figure I.18)**. Son impact économique est donc remarquable en chimie environnementale[242] ou en stockage et conversion d'énergie. La plupart des catalyseurs hétérogènes se composent de métaux de transition coûteux tels que le Platine ou le Palladium[242]. La réduction de la quantité de métal utilisée a alors un intérêt économique important. Les poudres ou les particules finement dispersées sont donc préférées aux particules agglomérées. Cependant, ce changement morphologique a des implications profondes pour la structure électronique des métaux et pour leurs propriétés catalytiques. En plus des effets dits de taille, la complexité des catalyseurs pratiques vient également de leur conception empirique, qui a souvent conduit à des mélanges complexes. Pourtant, une compréhension fondamentale des réactions à l'échelle atomique conduirait certainement à une meilleure compréhension de la catalyse hétérogène. Une conception rationnelle serait également préférable. Cependant, la complexité ajoutée de la composition et de la structure des catalyseurs pratiques empêche les sciences fondamentales d'adopter une approche directe. Et non seulement les catalyseurs sont des systèmes complexes, mais la réaction elle-même est généralement complexe.[242]

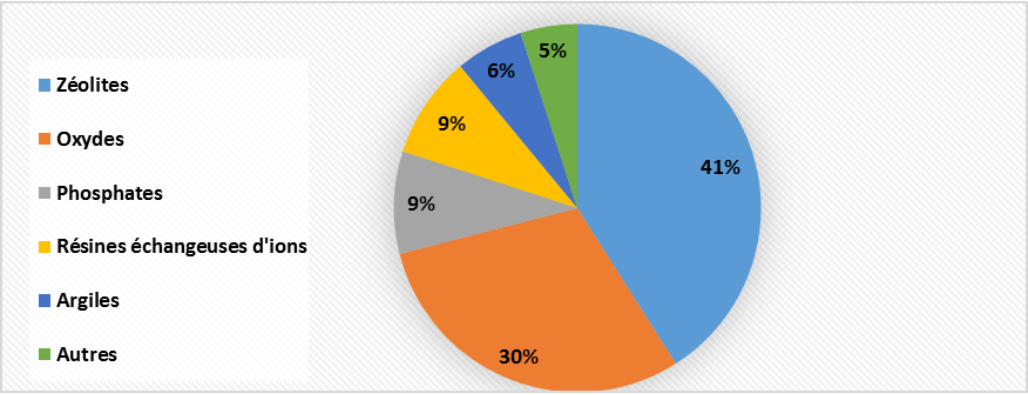


Figure I. 18: l'importance de catalyseurs hétérogène dans l'industrie

III.3.2 Enjeux de catalyse hétérogène

Le domaine de la catalyse hétérogène a une longue et illustre histoire. Le mode empirique d'essai et d'erreur utilisé pour développer des catalyseurs dans les premiers temps a progressivement fait place à une approche plus moléculaire de leur conception. Les techniques modernes sensibles à la surface ont ouvert la voie à une meilleure compréhension des mécanismes des réactions catalytiques et des exigences imposées aux sites catalytiques[35]. Des études informatiques ont permis de mieux comprendre les détails structuraux et énergétiques des espèces de surface et les forces cinétiques d'entraînement pour des réactions superficielles spécifiques. Les nouvelles nanotechnologies et les progrès de la synthèse ont fourni de nouvelles méthodes pour fabriquer des catalyseurs mieux définis, avec des concentrations élevées en sites actifs[37].

Toutes ces avancées combinées ont conduit à la conception de nouveaux catalyseurs en s'appuyant sur la taille et la forme des nanoparticules utilisées, les phases actives, structures spécifiques et la nature du support. De nouvelles recherches ont également porté sur le développement des catalyseurs plus simples ou de combiner deux ou plusieurs fonctions primaires en un seul catalyseur. De nombreux progrès ont été réalisés dans ces directions, mais les nouveaux outils doivent encore être pleinement exploités pour résoudre les limitations actuelles d'une myriade de

systèmes catalytiques d'importance industrielle, pour la production et la consommation d'énergie, la restauration de l'environnement et la synthèse des produits chimiques.[37]

La facilité de recyclage représente l'un des principaux avantages de la catalyse hétérogène, mais la catalyse homogène présente également des avantages. Les catalyseurs homogènes qui existent dans la même phase que les réactifs et les produits sont habituellement plus sélectifs que les catalyseurs hétérogènes et moins affectés par les limitations du transport lent des réactifs et des produits, ce qui a stimulé le développement de stratégies qui facilitent le recyclage des catalyseurs homogènes[38]. Comme le résume le **tableau I.13**:

Tableau I. 13: La différence entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

	Catalyse homogène	**Catalyse hétérogène**
Forme	Complexes métalliques solubles, Généralement mononucléaire	des métaux supportés, Ou des oxydes métalliques
Site actif	Généralement mononucléaire	mal défini
Phase	liquide	gaz/solide
Température	faible (<250°C)	haute (250-500°C)
Activité	modérée	haute
Sélectivité	haute	faible
Diffusion	facile	peut être très importante
Transfert de chaleur	facile	peut-être problématique
Séparation produits	généralement problématique	facile
Recyclage	coûteux	simple

III.4 Etat de l'art sur l'oxyde mixte de Zinc-vanadium

III.4.1 Techniques de synthèse de $Zn_3V_2O_8$

III.4.1.1 Voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une méthode efficace dans la synthèse inorganique et le traitement des matériaux[243]. Dans un autoclave spécialement conçu, une solution aqueuse est toujours utilisée comme milieu réactionnel. Une température et une pression relativement élevées sont créées par chauffage et compression du système réactionnel (ou pression de vapeur autogène), ce qui aidera le matériau insoluble ou difficilement soluble à se dissoudre et à recristalliser.

Cette synthèse nécessite une durée importante par rapport aux autres techniques, ce qui permet une croissance cristalline. C'est pour cette raison que les oxydes mixtes préparés par cette méthode possèdent une bonne cristallinité[244]. Des oxydes mixtes de zinc vanadium était préparés de différentes morphologies par cette technique. Rui Shi et al[245] ont contrôlé la synthèse de nano-feuilles de $Zn_3V_2O_8$ d'une longueur de 100-500 nm et une épaisseur d'environ 10 nm par le nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) et le méta-vanadium de sodium ($NaVO_3$). La synthèse a commencé par un chauffage à de 60 à 140°C pendant 20 heures, suivi d'un traitement thermique à 60°C et 100°C, dont la phase obtenue est $Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$. Les nano-fleurs obtenues à 60°C (**figure I.19** (a,b)) ont un diamètre d'environ 1µm. Les microsphères fleuries sont formées par auto-assemblage des nano-feuilles[245].

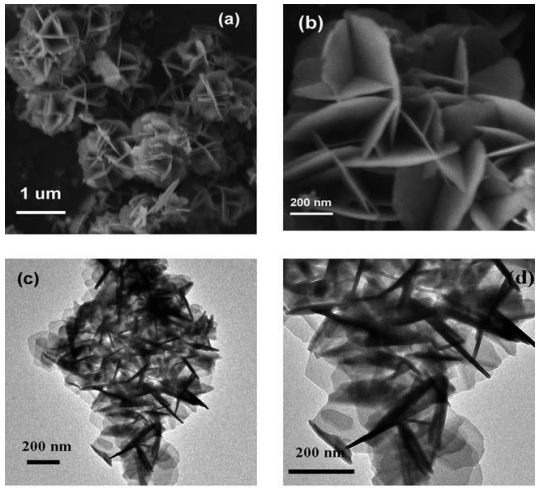


Figure I. 19: Images MEB (a,b); METHR (c,d) $Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ Préparé à 60°C

Cette structure fleurie est vérifiée ainsi par le MET (**figure I.19** (c,d)). Tandis qu'avec l'augmentation de température à 90°C, les nanostructures fleuris ont disparus (**figure I.20** (a,b)), et la structure a pris la forme des bâtonnets à 100°C (**figure I.20** (c,e)**)**. Ce qui montre que les nano-feuilles sont instables à haute température. Le $Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ chauffé à 70°C est soumis à une calcination de 250 à 450°C pour former $Zn_3V_2O_8$. L'augmentation de température influence la

structure monocristalline qui est bien visible à 300°C (**figure I.21** (a), (b)). Mais la structure fleurie s'est dégradée à partir de 350°C[245].

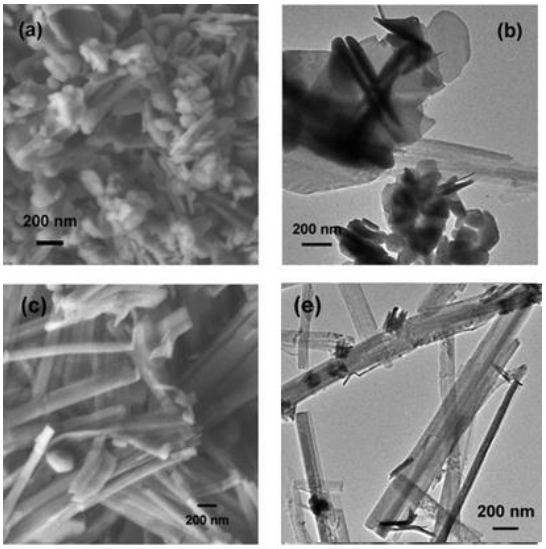


Figure I. 20: : Images MEB et MET de $Zn_3V_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ préparé à 90°C (a, b) et à 100°C (c, e)

Li-Hua Gan et al[246], quant à eux, ont utilisé la méthode de coprécipitation avant de soumettre la solution sous voie hydrothermale, en utilisant le chloride de zinc ($ZnCl_2$) et le vanadate d'ammonium (NH_4VO_3). Le traitement hydrothermal à 160°C pendant 12h a engendré des nano-plaquettes de $Zn_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$, et le $Zn_3V_2O_8$ est obtenue après une calcination à 500°C pendant 1 heure.

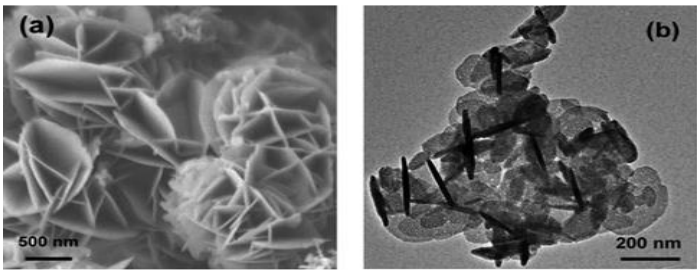


Figure I. 21: MEB (a), MET (B) $Zn_3V_2O_8$ calciné à 300°C

Ils ont aussi montré que le traitement thermique influence la structure de matériel synthétisé comme le montre les images du MEB dans la **figure I.22**, dont les nano-feuilles commencent à apparaitre à partir de 100°C, et prennent une forme homogène à 160°C[246].

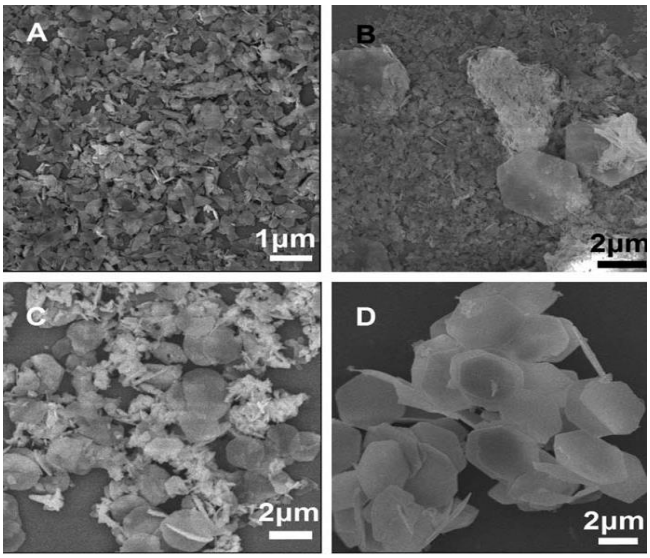


Figure I. 22: Images MEB des nanoparticules collectés à différentes températures ; température ambiante (a), 100°C (b), 140°C (c) et 160°C (d)

➢ La technique hydrothermale, permet la synthèse d'oxyde mixte d'une morphologie homogène nanostructurés. Mais le seul bémol de cette technique c'est la durée de réaction qui est très lente.

III.4.1.2 Voie de précipitation :

C'est un procédé de synthèse approprié pour préparer de nombreux oxydes métalliques et oxydes mixtes. C'est une méthode de synthèse simple, pratique et rentable et constitue un moyen efficace de synthèse de nanoparticules uniformes[247]. La cristallisation du produit passe par quatre étapes, qui sont : la nucléation, la croissance, l'épaississement et l'agglomération. Les petites particules se forment à l'étape de nucléation. Les grosses particules apparaissent après par le phénomène dit maturation d'Ostwald (Ostwald ripening), ce qui influence la taille et la morphologie de produit synthétisé.

Fatemeh Mazloom et al[248], ont réussi de faire la synthèse des nano-cristaux de $Zn_3V_2O_8$ par précipitation des nitrates de Zinc ($Zn(NO_3)_24H_2O$) et le vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans un milieu basique. Ils ont étudié l'impact des différentes amines: NH_3, l'ethylènediamine (en), le

propylènediamine (pn), le butylènediamine (bn), le triéthylènetetramine (TETA), le tétraethylènepentamine (TEPA), et différents surfactants : anionique (SDS), cationique (CTAB) et polymérique (PVP), sur la morphologie de surface $Zn_3V_2O_8$. Le **tableau I.14** résume les différentes propriétés structurales des différents produits obtenus.[248]

A partir du **tableau I.14**, on constate que les surfactants agissent clairement sur la morphologie des nanoparticules. En utilisant le SDS, ils ont obtenus des nanoparticules de $Zn_3V_2O_8$ plus fines et uniformes comme illustré dans la **figure I.23.** L'augmentation d'encombrement stérique implique une favorisation de nucléation, et par la suite les particules sont plus fines comme dans le cas de le SDS. En 2016, ils ont approfondi l'étude de synthèse de $Zn_3V_2O_8$ par précipitation en présence de SDS dans un milieu basique (éthylène diamine) tout en contrôlant les précurseurs de de zinc, le temps de réaction, solvant et le pH[249].

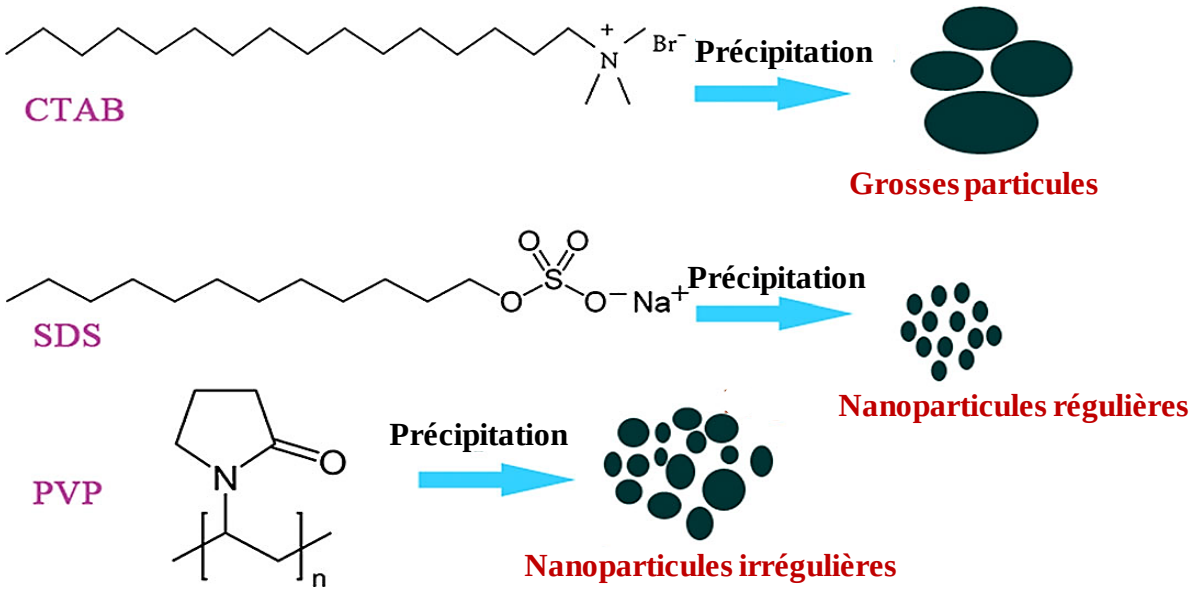
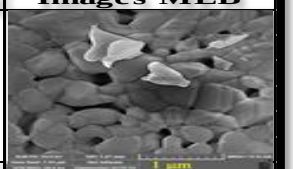
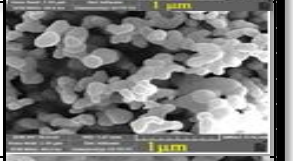
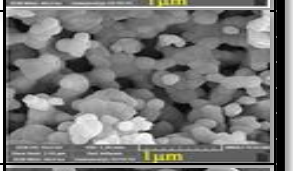
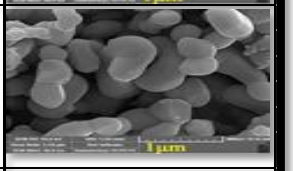
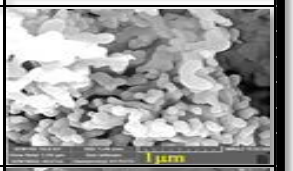
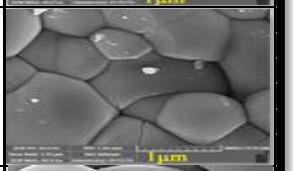
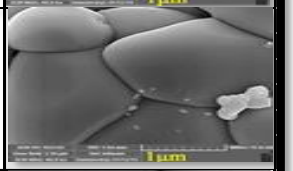
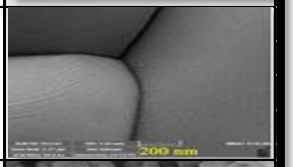
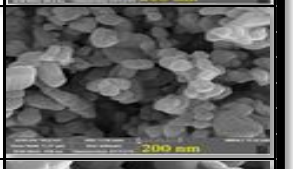
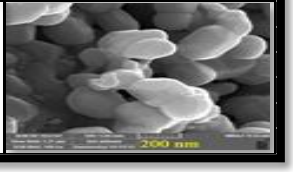


Figure I. 23: L'effet de CTAB, SDS et PVP sur la morphologie de $Zn_3V_2O_8$

Tableau I. 14: L'influence des amines et surfactants sur la morphologie de $Zn_3V_2O_8$

Type d'amine	Surfactant	Taille des particlules (MEB)	Images MEB
Blanc		0.5-1 µm	
NH3		75-190 nm	
en		28-400 nm	
pn		300-450 nm	
bn		40-270 nm	
TETA		0.5-1µm	
TEPA		0.5-2 µm	
en	CTAB	1-2.5 µm	
en	SDS	35-120 nm	
en	PVP	45-250 nm	

La méthode de synthèse par précipitation, est une technique facile pour avoir des oxydes massifs, mais pour avoir des nanoparticules, l'ajout des tensioactifs joue le rôle des contrôleurs de taille et morphologie cristalline, comme les cas cités ci-dessus.

III.4.1.3 Méthode de combustion

La combustion permet d'avoir des poudres très pures et homogènes, particulièrement intéressante pour l'obtention de poudres nanocristallines telles que des oxydes céramiques[250].

En principe, des sels tels que les nitrates, les sulfates métalliques et les carbonates, sont utilisés comme oxydants. La glycine, l'urée (utilisés comme réducteurs), sont des combustibles appropriés car ce sont des acides aminés qui peuvent agir comme agent complexant de l'ion métallique dans la solution et servir également comme combustible pour la synthèse des métaux nanocristallins. Cette méthode peut directement produire le produit désiré, bien que dans certains cas, un traitement thermique ultérieur de la poudre synthétisée soit nécessaire pour favoriser la formation de la phase requise.

Les nitrates métalliques sont étudiés pour la synthèse des oxydes mixtes par combustion. Dans ce contexte Hom nath luitel et al[251] ont fait la synthèse de $Zn_3V_2O_8$ par combustion en utilisant les nitrates de zinc ($Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) et l'ammonium metavanadate (NH_4VO_3) comme oxydants, et l'urée comme carburant. Le mélange préparé à 80°C est inséré au four maintenu à 530°C sous air, bouillait, et forme une mousse, et dès que cette mousse prend feu, la température est élevée à 770°C dont la réaction est achevée à moins de 10 minutes.

Des particules sphériques d'une dimension de 1-3µm ont été obtenues. Les particules sont bien distribuées (**figure I.24)**. Ainsi La porosité des microsphères obtenues, rend le procédé de combustion une technique fiable pour la synthèse des produits dédiées pour la catalyse[251].

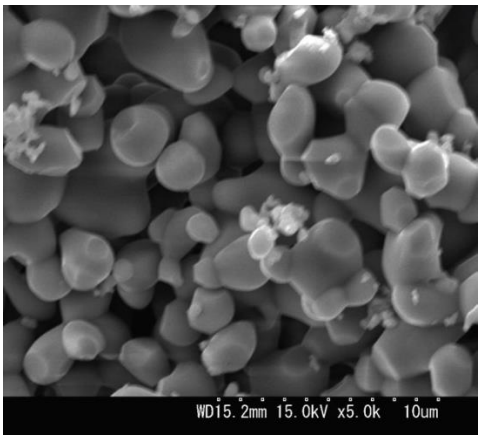


Figure I. 24: Image MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par combustion

- Ce procédé exothermique, libère une quantité de chaleur élevé, il peut être explosif et devrait être entrepris avec des précautions supplémentaires.

III.4.1.4 Réaction à l'état solide

Cette technique est fréquemment utilisée pour la synthèse des grandes masses de produits dédiés aux applications industrielles. Une température et une pression élevée sont nécessaires pour la réalisation de cette synthèse. Certains travaux ont étudié la synthèse de $Zn_3V_2O_8$ par la technique solide solide. Defa Wang et al[252], ont réussi à synthétisé l'oxyde mixte de zinc vanadium par broyage d'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de vanadium (V_2O_5), l'homogénéisation est favorisée par ajout d'éthanol. Puis le mélange est compressé à 600°C sous air pendant 20 heures. L'oxyde mixte est obtenu après une calcination à 780°C pendant 40 heures. La phase cristalline orthorhombique obtenue a une distribution homogène. Quant à Fatemeh mazloom et al[247], ils ont étudié l'impact des différents précurseurs de complexe de zinc sur la synthèse de la phase mixte de zinc vanadium par la réaction solide solide. L'influence des différents précurseurs est claire dans la structure cristalline et la morphologie de $Zn_3V_2O_8$ montrées dans la **figure I.25**[247].

La morphologie nanostructuré uniforme d'une taille de 20 nm est obtenu par le complexe de zinc(salpn) (N,N-bis(salicylidene)-propylene-1,3-diamine [H_2salpn]), et une calcination à 700°C.

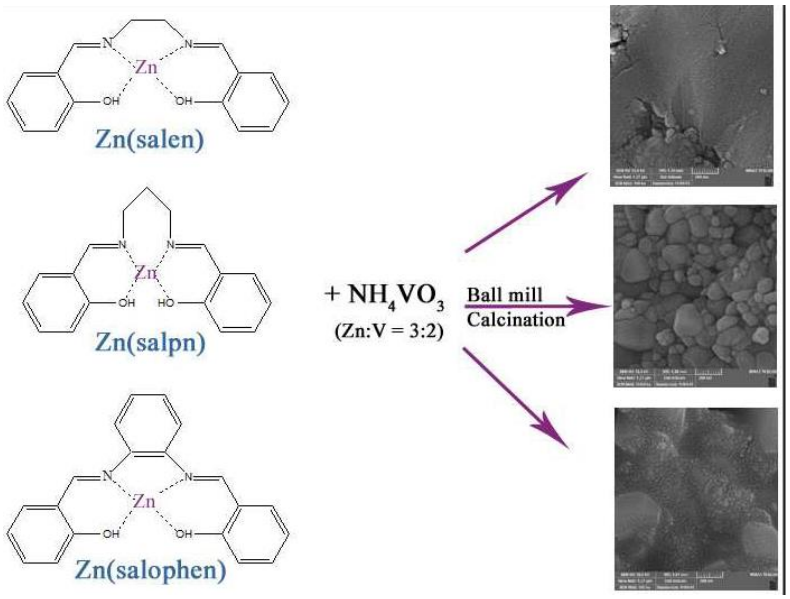


Figure I. 25: Impact des différents précurseurs de zinc sur la synthèse de $Zn_3V_2O_8$ par la réaction solide solide

III.4.1.5 Synthèse par microémulsion

La microémulsion formée par un mélange stable d'eau et d'huile ou de solvant organique non miscible avec l'eau en présence de tensioactifs[253]. Les sels ou les autres espèces chimiques contenant dans le milieu réactionnel peuvent jouer plusieurs rôles dans l'émulsion comme l'augmentation de force ionique du milieu, la solubilisation de réactif et surtout le zêta-potentiel des micelles. Le milieu organique est composé généralement de solvant organique, de précurseurs (surtout des alcoxyde ou acetylacetonate) ou de molécules à très longue chaîne aliphatique. Les micelles se forment par agrégation des molécules de tensioactif, lorsque la concentration de tensioactif dépasse la concentration micellaire critique (CMC). Ainsi, la solubilité, la diffusion, la turbidité, et la conductivité, …etc. changent quand la concentration de tensioactif est inférieur à celle de la CMC. Cependant, la micelle inverse se forme dans un milieu non-aqueux où la tête hydrophile du surfactant se dirige vers l'intérieur de la micelle.

L'oxyde mixte de zinc vanadium $Zn_3V_2O_8$ a été obtenu par cette technique. Changfeng Bie et al[254] ont rapporté la synthèse des microsphères de $Zn_3V_3O_8$/C assemblées à partir de nanoplaques creuses

poreuses par une microémulsion inverse facile suivie d'un recuit ultérieur. La **figure I.26** décrit Le schéma de préparation[254].

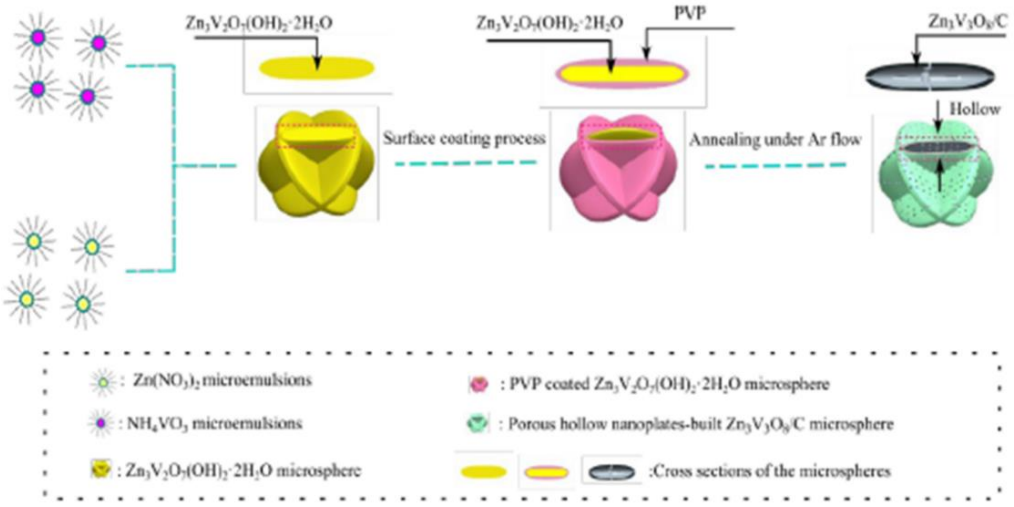


Figure I. 26: Illustration schématique du procédé de fabrication des microsphères creuses de $Zn_3V_2O_8$/C au cours des différentes étapes de formation

Tout d'abord, des microsphères de $Zn_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$ assemblées de nanoplaques ont été préparées en utilisant une microémulsion eau/huile. Par la suite, une couche protectrice de PVP est appliquée sur la surface des microsphères, ceci empêche l'effondrement de la structure pendant la fabrication de la plaque creuse et sert comme source de carbone. Enfin, les microsphères de $Zn_3V_2O_7(OH)_2$-$2H_2O$/PVP ont été recuites sous flux d'air, au cours desquelles le PVP a été transformé en carbone sur les nanoplaques constitutives, tandis que la structure unique des nanoplaques creuses était fabriquée par effet de contraction hétérogène assisté par le PVP.

- La technique de synthèse par microémulsion permet d'obtenir des nanomatériaux de morphologie et de textures intéressantes mais le problème se pose souvent sur la séparation et le lavage du matériau synthétisé et l'utilisation du solvant en grande quantité ainsi que la conservation de la texture.

III.4.2 Applications de $Zn_3V_2O_8$:

Les vanadates métalliques sont une classe attractive de nanomatériaux inorganiques qui ont reçu l'intérêt principal en tant qu'oxydes complexes en raison de leur application potentielle dans divers domaines comme la catalyse[255], l'électrochimie[256], et le magnétisme[257]. Plusieurs recherches ont porté sur la synthèse des oxydes mixtes de vanadium avec des métaux comme l'argent, le cuivre, le manganèse, le fer, le bismuth et l'indium par différentes méthodes. Parmi eux, les oxydes mixtes de métaux transition ont intéressé une attention particulière puisqu'ils sont peu coûteux, abondants et respectueux de l'environnement, ainsi le vanadium avec ses multiples états de valence conduisant à des structures riches de ses composés.

Le $Zn_3V_2O_8$ nanostructuré est largement utilisé en diverses applications telles que les batteries lithium-ion[258], la photocatalyse[259] et la luminescence[260, 261].

III.4.2.1 Stockage d'énergie

Au cours des dernières décennies, la technologie des batteries lithium-ion a fait d'énormes progrès en termes de densité énergétique et de capacité de puissance, bien supérieures aux batteries primaires. Ainsi, il a été démontré que certains oxydes mixtes de métaux de transition sont des candidats prometteurs pour les dispositifs de stockage d'énergie, tels que les batteries lithium-ion et les super condensateurs électrochimiques. Ces oxydes mixtes peuvent produire des réactions redox riches dans les réactions électrochimiques en raison de la coexistence de deux espèces métalliques différentes ayant une seule structure monocristalline. Parmi eux les oxydes mixtes de vanadium comme le $Zn_3V_2O_8$ ont été testé comme matériau d'électrode cathodique et anodique.

Subbukalai Vijayakumar et al[262], ont étudié la capacité de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie hydrothermale comme anode de batterie lithium-ion. La structure en nanoplaquettes révélée par les

analyses morphologiques (**figure I.27**), a montré une capacité de décharge de 558mA.g-1 en deuxième cycle à une densité de 100 mA.g-1. En outre, l'électrode de $Zn_3V_2O_8$ a conservé environ 98% de sa capacité spécifique initiale après 2000 cycles.Une autre structure cristalline est étudié par Zhigang et al, dont ils ont synthétisé $Zn_3V_2O_8$ par la voie solvothermale. En raison de l'architecture unique et de l'effet synergique de différents ions métalliques, les nano-cages de $Zn_3V_2O_8$ obtenues par la microscopie électronique à balayage à émission de champ (**figure I.27**) présentent des performances de stockage de Li remarquables en termes de capacité spécifique élevée, de bonne capacité de rétention et de capacité de débit élevée lorsqu'ils sont utilisés comme matériau anodique pour les BLis. À une densité de courant de 0,1 A g^{-1}, l'électrode pourrait délivrer une capacité de décharge de 1 400 mA h g^{-1} après 80 cycles[262].

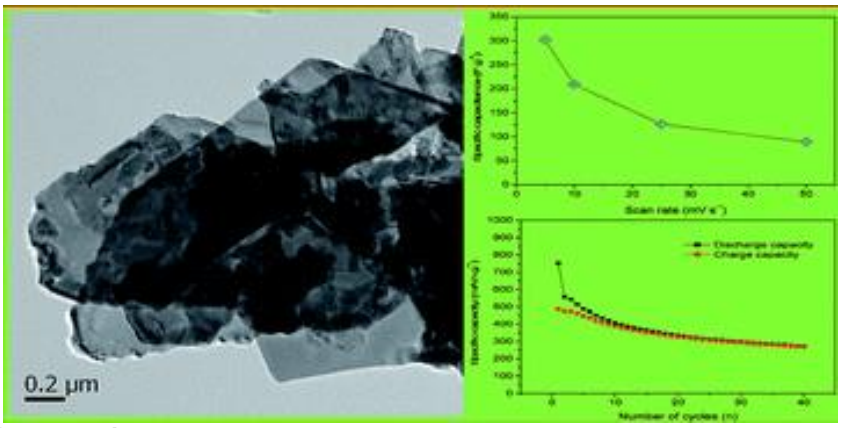


Figure I. 27: Performances électrochimiques des nanoplaquettes de $Zn_3V_2O_8$ obtenu par voie hydrothermal

Quand à Bie et al[254], ils ont montré que les microsphères de $Zn_3V_2O_8$ enrobées par le carbone (**figure I.28**), fournissent une capacité spécifique de décharge de 912mAh/g et 410mAh/g à une densité de 0.4A/g et 3.2A/g respectivement. Et cette capacité résiste à 500 cycles et mentionne 576mAh/g à 1.6A/g[254].

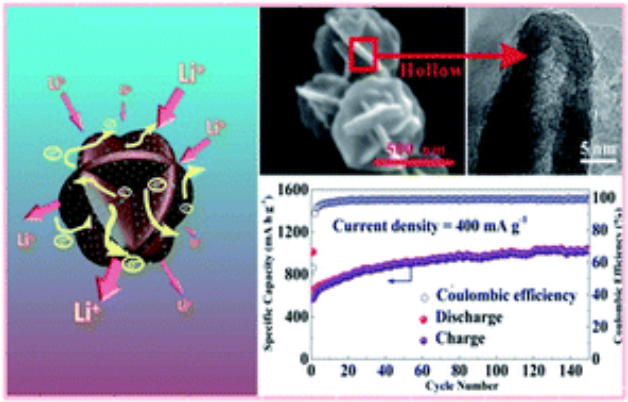


Figure I. 28: les performances supérieures comme matériaux anodiques de $Zn_3V_2O_8$ pour batteries lithium-ion

Tandis que les mesures électrochimiques montrent que le $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie solvothermale présente une performance supérieure en ce qui concerne la capacité spécifique réversible, la stabilité des cycles et la capacité de vitesse. Il délivre une capacité spécifique de 1358 mAh.g-1 à 100 $mA.g^{-1}$ qui est maintenu à 1019$mAh.g^{-1}$ après 100 cycles. Ce qui prouve que le $Zn_3V_2O_8$ serait un matériau d'anode prometteur pour une application future[263].

Le **tableau I.15** regroupe les performances électrochimiques de $Zn_3V_2O_8$.

Tableau I. 15: Les performances électrochimiques de $Zn_3V_2O_8$

Méthode de synthèse	Type de Technologie	Performances électrochimique			Réf
		capacité	densité	cycles	
Précipitation	Anode	648 mA h g-1	0.8 A g-1	100	**254**
Solvothermale	Anode	1358 mAh.g-1	100 mA.g-1	100	**263**
Précipitation	Anode	1228 mA h g–1	0.3 A g–1	200	**264**
Hydrtothermale	Anode	558 mAh.g-1	100 mA g–1	2000	**262**
Solvothermale	Anode	1400 mA h g-1	0.1 A g-1	80	**263**

III.4.2.2 Photocatalyse

Ces dernières années, la décomposition photocatalytique de l'eau par l'énergie solaire et les semi-conducteurs a attiré l'attention croissante[265, 266]. Du point de vue de la conversion efficace de l'énergie solaire, il est nécessaire de développer des photocatalyseurs pilotés par la lumière visible, parce que cette dernière représente 43% de l'énergie solaire totale, tandis que la lumière UV occupe environ 4%. Une façon d'atteindre un semi-conducteur à bande étroite est d'abaisser le niveau

inférieur de la bande de conduction. Étant donné que la bande V-3D est habituellement située sous la bande d analogue des autres métaux de transition dans le spectre d'énergie[267], les oxydes contenant du vanadium peuvent donc être considérés comme des candidats prometteurs de photocatalyseurs à lumière visible. Dans ce sens Defa wang et al[268] ont testé $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par la voie solide solide, en tant que photocatalyseur. Cependant la faible surface obtenue a montré une faible performance photocatalytique du matériau. Cela a incité Rhui shi et al[245] à tester le $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie hydrothermale. On le comparant avec celui obtenu par voie solide solide, la constante de réaction a augmenté 2 fois plus en utilisanat les nanostructures florées obtenues par voie hydrothermale pour la dégradation de bleu de méthylène (MB) (**figure I.29**)[245].

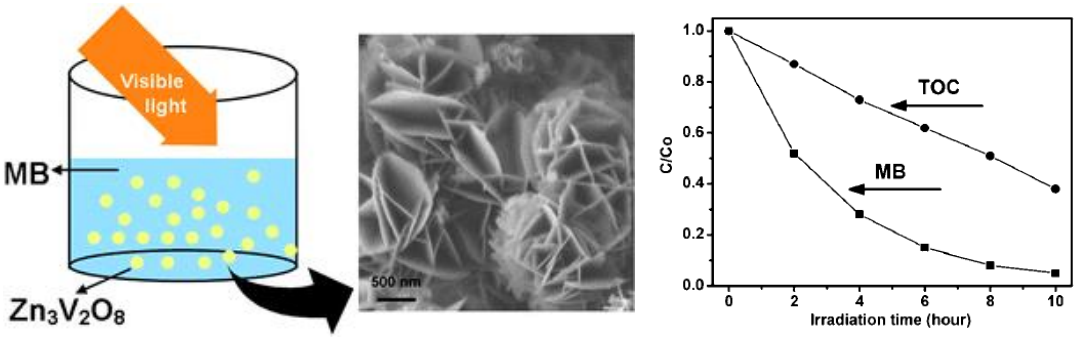


Figure I. 29: Variations de concentration en MB et du COT sous irradiation de lumière visible (l > 420 nm) par $Zn_3V_2O_8$ calciné à 300 °C

Chanchal Mondal et al[269], ont fait la synthèse de $Zn_3V_2O_8$ par précipitation. Ce matériau présente une réponse photocatalytique significative avec une efficacité accrue pour la dégradation de plusieurs molécules de colorants organiques sous irradiation par des rayons ultraviolets (**figure I.30**). En outre, le photocatalyseur a démontré une photostabilité exceptionnelle sur plusieurs cycles, avec rétention de l'activité photocatalytique d'origine.

Le comportement photo-catalytique de nanoparticules de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par précipitation en utilisant des surfactants a été évalué en utilisant la dégradation de la solution aqueuse d'éosine Y sous irradiation aux rayons ultraviolets[269].

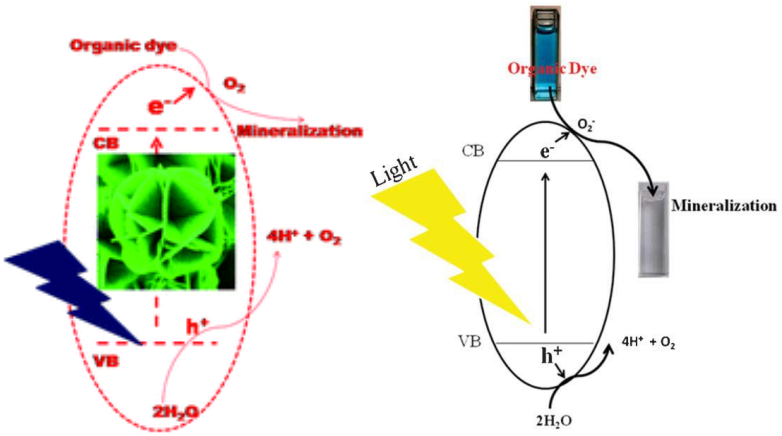


Figure I. 30: La photogénération de forages et d'électrons dans le nanomatériau $Zn_3V_2O_8$ et l'impact de la lumière UV sur la minéralisation successive de BM

Les résultats montrent que les nanostructures de $Zn_3V_2O_8$ sont de bons candidats et qu'elles offrent d'excellentes performances dans les applications photocatalytiques pour la dégradation du colorant anionique (comme méthylorange 63%) sous irradiation UV dans une courte durée (150 min). Pour évaluer l'influence de méthode de synthèse sur les performances photocatalytiques de $Zn_3V_2O_8$ dans la dégradation de bleu de méthylène par un processus simple (**figure I.31**)[250].

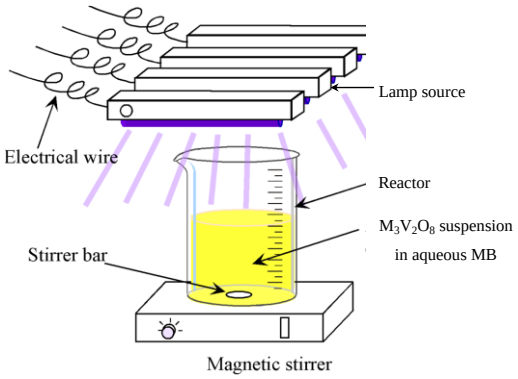


Figure I. 31: Schéma de photo dégradation de BM en présence de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par précipitation

Hom Nath luitel et al[251], ont étudié cet oxyde mixte par quatre voies de synthèse : hydrothermale, combustion, sol gel et solide-solide, dont la voie hydrothermale a jugé la meilleure dégradation dans le domaine visible. Ceci est dû à sa grande surface qui est le facteur important dans la photo catalyse et la catalyse.

IV Conclusion

La valorisation de la biomasse par voie catalytique est une voie prometteuse pour synthétiser des plateformes chimiques de haute valeur. Ainsi le $Zn_3V_2O_8$ est prouvé un matériau très performant dans divers domaines tel que l'électrochimie et la photocatalyse. Mais moins utilisé dans la catalyse. C'est pourquoi on l'a choisi comme catalyseur des réactions de conversion de biomasses lignocellulosiques dans les chapitres qui suivent.

V Références

1. Klass, D.L., Fuels and Chemicals, in Academic Press. **1998**.
2. Demirbas, A., Energy conversion and management, **2001**. 42.
3. Zeman, F.S., Carbon neutral hydrocarbons. Phil. Trans. R. Soc. A, **2008**. 366
4. Christensen, C.H., The Renewable Chemicals Industry. Chem Sus Chem, **2008**. 1(4).
5. B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju and B. M. Reddy, Green Chem., **2013**, 15, 478–489.
6. K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller and G. Laurenczy, Chem. Rev., **2018**, 118, 372–433.
7. G. P. Peters, C. Le Que´re´, R. M. Andrew, J. G. Canadell, P. Friedlingstein, T. Ilyina, R. B. Jackson, F. Joos, J. I. Korsbakken, G. A. McKinley, S. Sitch and P. Tans, Nat. Clim. Change, **2017**, 7, 848–850.
8. R. Snoeckx and A. Bogaerts, Chem. Soc. Rev., **2017**, 46, 5805–5863
9. S. Van de Vyver, J. Geboers, P. A. Jacobs and B. F. Sels, ChemCatChem, **2011**, 3, 82–94.
10. M. Dusselier, M. Mascal and B. F. Sels, Top. Curr. Chem., **2014**, 353, 1–40
11. J. A. Geboers, S. Van de Vyver, R. Ooms, B. Op De Beeck, P. A. Jacobs and B. F. Sels, Catal. Sci. Technol., **2011**, 1, 714–726.
12. D. M. Alonso, J. Q. Bond and J. A. Dumesic, Green Chem., **2010**, 12, 1493–1513.
13. P. S. Reddy, P. Sudarsanam, B. Mallesham, G. Raju and B. M. Reddy, J. Ind. Eng. Chem., **2011**, 17, 377–381.
14. S. Santoro, F. Ferlin, L. Luciani, L. Ackermann and L. Vaccaro, Green Chem., **2017**, 19, 1601–1612
15. X. Zhang, K. Rajagopalan, H. Lei, R. Ruan and B. K. Sharma, Sustainable Energy Fuels, **2017**, 1, 1664–1699.
16. W. Y. Hernandez, J. Lauwaert, P. Van Der Voort and A. Verberckmoes, Green Chem**., 2017**, 19, 5269–5302.
17. W. Liu, W. Li, H. Jiang and H. Yu, Chem. Rev., **2017**, 117, 6367–6398
18. P. Lamers, R. Hoefnagels, M. Junginger, C. Hamelinck and A. Faaij, GCB Bioenergy, **2015**, 7, 618–634.
19. X. Lian, Y. Xue, Z. Zhao, G. Xu, S. Han and H. Yu, Int. J. Energy Res., **2017**, 41, 1798–1816.
20. T. Ennaert, J. Van Aelst, J. Dijkmans, R. De Clercq, W. Schutyser, M. Dusselier, D. Verboekend and B. F. Sels, Chem. Soc. Rev., **2016**, 45, 584–611.
21. A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Chem. Rev., **2007**, 107, 2411–2502.
22. A. Aronne, M. Di Serio, R. Vitiello, N. J. Clayden, L. Minieri, C. Imparato, A. Piccolo, P. Pernice, P. Carniti and A. Gervasini, J. Phys. Chem. C, **2017**, 121, 17378–17389.
23. T. Kitanosono, K. Masuda, P. Xu and S. Kobayashi, Chem. Rev., **2018**, 118, 679–746.
24. F. Yang, D. Deng, X. Pan, Q. Fu and X. Bao, Natl. Sci. Rev., **2015**, 2, 183–201.
25. G. C. Bond, Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications, Clarendon Press, Oxford, 2nd edn., **1987**.
26. D. K. Sidiras and E. G. Koukios, Biomass, **1989**, 19, 289-306
27. J. Zhang, B. Zhang, J. Zhang, L. Lin, S. Liu and P. Ouyang, Biotechnol. Adv., **2010**, 28, 613-619.
28. T. H. Kim and Y. Y. Lee, Bioresour. Technol., **2005**, 96, 2007-2013.
29. M. Benoit, A. Rodrigues, Q. Zhang, E. Fourre, K. De Oliveira Vigier, J.-M. Tatibouet and F. Jerome, Angew. Chem. Int. Ed., **2011**, 50, 8964-8967.
30. V. Choudhary, S. I. Sandler and D. G. Vlachos, ACS Catal., **2012**, 2, 2022-2028.
31. V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I.Frenkel, S. I. Sandler and D. G. Vlachos, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135, 3997-4006.
32. T. Dallas Swift, H. Nguyen, A. Anderko, V. Nikolakis and D. G. Vlachos, Green Chem., **2015**, 17, 4725-4735.
33. P. L. Dhepe and A. Fukuoka, ChemSusChem, **2008**, 1, 969-975
34. K.-i. Shimizu and A. Satsuma, Energy Environ. Sci., **2011**, 4, 3140-3153.
35. Corma Canos. A.. Iborra. S. & Velty. A. Chem. Rev.. **2007**, 107, 2411–2502
36. Baskar. C. et al.. chemistry and materials science. **2012**.
37. PFaltzgraff. L. A. & Clark. J. H. Green chemistry. Adv. Biorefineries Biomass Waste Supply Chain Exploit. **2014**, 3–33
38. Eisentraut. A. & Brown. A. IEA Publ., **2012,** 1–41
39. A. Barakat, H. de Vries and X. Rouau, Bioresour. Technol., **2013**, 134, 362-373.
40. V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin and D. B. Levin, Biotechnol. Adv., **2011**, 29, 675-685.

41. S. Morais, E. Morag, Y. Barak, D. Goldman, Y. Hadar, R. Lamed, Y. Shoham, D. B. Wilson and E. A. Bayer, mBio, **2012**, 3.
42. C. H. Zhou, X. Xia, C. X. Lin, D. S. Tong and J. Beltramini, Chem. Soc. Rev., **2011**, 40, 5588-5617
43. C. Somerville, H. Youngs, C. Taylor, S. C. Davis and S. P. Long, Science**, 2010**, 329, 790-792
44. E. Taarning, C. M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S. I.Andersen and C. H. Christensen, Energy Environ. Sci., **2011**, 4,793.
45. H. V. Scheller and P. Ulvskov, Annu. Rev. Plant. Biol., 2010, 61, 263-289.
46. E. M. Rubin, Nature, **2008**, 454, 841-845.
47. A. M. Abdel-Hamid, J. O. Solbiati and I. K. Cann, Adv.Appl. Microbiol**., 2013**, 82, 1-28.
48. F. Cherubini, Energy Convers. Manage., **2010**, 51, 1412-1421.
49. V. Menon and M. Rao, Prog. Energy Combust. Sci., **2012**, 38, 522-550.
50. BROUST, F., GIRARD, P., & VAN DE STEENE, L,. Biocarburants de seconde génération **2008.**
51. Balat M. ,. Energ Convers Manage. **2011**, 52, 858–875
52. Zhao X, Zhang L, Liu D., Bioproducts and Biorefining. 2008, 6 (4): 465–482.
53. Himmel ME, Ding SY, Johnson DK, Adney WS, Nimlos MR, Brady JW, Foust TD. Science. . **2007,** 315
54. Butler E, Devlin G, Meier D, McDonnell K., Renew. Sustain. Energy Rev. **2011,** 15: 4171–4186.
55. Cheng H, Wang L., Chapter 14, Ed. Dr. Miodrag Darko Matovic, InTech, Rijeka, Croatia . **2013**
56. Brar JS, Singh K, Wang J, Kumar S. 2012. Int. J. Forest. Res. **2012**: 1–10
57. Bridgwater AV.. Biomass Bioenergy. . **2012** 38: 68–94.
58. Solantausta Y, Oasmaa A, Sipilä K, Lindfors C, Lehto J, Autio J, Jokela P, Alin J, Heiskanen J. Energy Fuels. **2012**. 26: 233–240.
59. Tanger P, Field JL, Jahn CE, DeFoort MW, Leach JE.. Frontiers in Plant Science. **2013** 4(218).
60. PROBSTEIN, Ronald F. et HICKS, R. Edwin. Synthetic fuels. Courier Corporation, **2006**.
61. McMillan, J.D., M.E. Himmel, J.O. Baker, and R.P. Overend, Editors. **1994**, 292-324
62. Himmel, M.E., B.C. Saha and J. Woodward, Editors. **1997**. p. 2- 45
63. Peters, N.K. U.S. Department of Energy Bioenergy Research Centers. DOE/SC–0191 U.S. Department of Energy Office of Science (genomicscience.energy.gov/centers/brcbrochure.pdf), **2018**.
64. Öhgren, K., et al., Bioresource technology, **2007**. 98(13): p. 2503-2510.
65. Zhang, Y.-H.P. and L.R. Lynd, Biotechnology and Bioengineering, **2004**. 88(7) 797-824.
66. Gao, D., et al.,. Biotechnology for Biofuels, **2011**. 4(1) 5
67. Nguyen, T.Y., et al. ChemSusChem, **2015**. 8(10) 1716-1725
68. Qing, Q., B. Yang, and C.E. Wyman., Bioresource technology, **2010**. 101(24) 9624-9630.
69. Kim, Y., Enzyme and Microbial Technology, **2011**. 48(4) 408-415.
70. Brown, R.C. and T.R. Brown, John Wiley & Sons., **2013**
71. Brown, R.C. and C. Stevens, Chemicals and Power. **2011**
72. Behrendt, F., Chemical Engineering & Technology, **2008**. **31**(5): p. 667-677.
73. Swatloski, R.P., Journal of the American Chemical Society, **2002**. 124(18) 4974-4975.
74. Zhu, S., . Green Chemistry, **2006**. 8(4) 325-327
75. Pinkert, A.,.,. Chemical Reviews, 2009. 109(12) 6712-6728.
76. Li, C. and Z.K. Zhao, Advanced Synthesis & Catalysis, **2007**. 349(11- 12), 1847-1850.
77. Binder, J.B. and R.T. Raines, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **2010**. 107(10) 4516-4521
78. Rinaldi, R., R. Palkovits, and F. Schüth, Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids. Angewandte Chemie International Edition, **2008**. 47(42): p. 8047-8050.
79. Sun, N., et al., Production and extraction of sugars from switchgrass hydrolyzed in ionic liquids. Biotechnology for Biofuels, **2013**. 6(1): p. 39.
80. Sasaki, M., et al., Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2000**. 39(8): p. 2883-2890.
81. Adschiri, T., et al., Noncatalytic Conversion of Cellulose in Supercritical and Subcritical Water. Journal of Chemical Engineering of Japan, **1993**. **26**(6): p. 676- 680
82. Saka, S. and T. Ueno, Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water. Cellulose, **1999**. **6**(3): p. 177-191.
83. Ehara, K. and S. Saka, Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments. Journal of Wood Science, **2005**. **51**(2): p. 148-153.
84. Sasaki, M., et al., Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. Journal of Supercritical Fluids, **1998**. **13**(1-3): p. 261-268.

85. Fagan, R.D., et al., Kinetics of the acid hydrolysis of cellulose found in paper refuse. Environ. Sci. Technol., **1971**. **5**(6): p. 545-547.
86. Franzidis, J.-P., A. Porteous, and J. Anderson, The acid hydrolysis of cellulose in refuse in a continuous reactor. Conservation & Recycling, **1982**. **5**(4): p. 215-225
87. Harris, J.F., Two-stage dilute sulfuric acid hydrolysis of wood. **1985**
88. Lenihan, P., et al., Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. Chemical Engineering Journal, **2010**. **156**(2): p. 395-403.
89. Malester, I.A., M. Green, and G. Shelef, Kinetics of dilute acid hydrolysis of cellulose originating from municipal solid wastes. Ind. Eng. Chem. Res., **1992**. **31**(8): p. 1998- 2003.
90. Saeman, J.F., Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. Ind. Eng. Chem., **1945**. **37**(1): p. 43-52.
91. Shuai, L. and J. Luterbacher, Organic solvent effects in biomass conversion reactions. ChemSusChem, **2016**. **9**(2): p. 133-155.
92. Bergius, F., Conversion of Wood To Carbohydrates. Ind. Eng. Chem., **1937**. 2**9**(3): p. 247-253
93. Ioelovich, M., Study of cellulose interaction with concentrated solutions of sulfuric acid. ISRN Chemical Engineering, **2012. 2012**.
94. Liu, Z.-S., et al., Corn stover saccharification with concentrated sulfuric acid: effects of saccharification conditions on sugar recovery and by-product generation Bioresource technology, **2012**. 119: p. 224-233.
95. Moe, S.T., et al., Saccharification of lignocellulosic biomass for biofuel and biorefinery applications–a renaissance for the concentrated acid hydrolysis? Energy Procedia, 2012. 2**0**: p. 50-58.
96. Selke, S.M., et al., Chemicals from wood via HF. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, **198**2. 21(1): p. 11-16.
97. Wijaya, Y.P., et al., Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass. Bioresource technology, **201**4. 164: p. 221-231
98. Luterbacher, J.S., et al., Nonenzymatic Sugar Production from Biomass Using Biomass-Derived gamma-Valerolactone. Science, **2014**. **343**(6168): p. 277-280.
99. Bao, G., S. Shiro, and H. Wang, Cellulose decomposition behavior in hot-compressed aprotic solvents. Science in China Series B: Chemistry, **2008**. 51(5): p. 479-486
100. Kawamoto, H., W. Hatanaka, and S. Saka, Thermochemical conversion of cellulose in polar solvent (sulfolane) into levoglucosan and other low molecular-weight substances. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2003**. 70(2): p. 303-313.
101. Koll, P. and J. Metzger, Thermal-Degradation of Cellulose and Chitin in Super-Critical Acetone. Angewandte Chemie-International Edition in English**, 1978.** 17(10): p. 754-755
102. Ishikawa, Y. and S. Saka, Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol. Cellulose, **2001**. **8**(3): p. 189-195
103. Dora, S., et al., Effective catalytic conversion of cellulose into high yields of methyl glucosides over sulfonated carbon based catalyst. Bioresource Technology, **2012**. 120: p. 318-321
104. Deng, W., et al., Acid-catalysed direct transformation of cellulose into methyl glucosides in methanol at moderate temperatures. Chemical Communications, **2010**. 46(15): p. 2668-2670.
105. Deng, W., et al., Direct transformation of cellulose into methyl and ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids. Catalysis today, 2011. **164**(1): p. 461-466
106. Yamada, T. and H. Ono, Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. Journal of wood science, 2001. **47**(6): p. 458-464.
107. Yamazaki, J., E. Minami, and S. Saka, Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. J Wood Sci, 2006. **52**(6): p. 527-532.
108. G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, Chem. Rev., **2006**, 106, 4044–4098.
109. Ikeda. S , Takagi, T , Ito. K, journal.csj.jp **1987**, 2517-2522.
110. L. F. Fieser and J. E. Jones, Org. Synth., **1955**, 3, 590.
111. S. Zhang, O. Metin, D. Su and S. H. Sun, Angew. Chem., Int. Ed., **2013**, 52, 3681–3684.
112. Y. Himeda, Green Chem., **2009**, 11, 2018–2022.
113. A. Boddien, D. Mellmann, F. Gartner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig and M. Beller, Science, **2011**, 333, 1733–1736.
114. C. Schopf and H. Wild, Chem. Ber., **1954**, 87, 1571–1575.
115. Chemical Week, Aug 16 **2000**, 46.
116. B. C. Gates, H. Knozinger and F. C. Jentoft, Adv. Catal., **2010**, 53, 1–45.

117.N. Saichana, K. Matsushita, O. Adachi, I. Frebort and J. Frebortova, Biotechnol. Adv., **2015**, 33, 1260–1271.
118.R. Wolfel, N. Taccardi, A. Bosmann and P. Wasserscheid, Green Chem., **2011**, 13, 2759–2763.
119.J. Li, D. J. Ding, L. Deng, Q. X. Guo and Y. Fu, ChemSusChem, **2012**, 5, 1313–1318.
120.T. Lu, M. G. Niu, Y. C. Hou, W. Z. Wu, S. H. Ren and F. Yang, Green Chem., **2016**, 18, 4725–4732.
121.J. Albert, R. Wolfel, A. Bosmann and P. Wasserscheid, Energy Environ. Sci., **2012**, 5, 7956–7962.
122.J. Albert and P. Wasserscheid, Green Chem., **2015**, 17, 5164–5171.
123.F. M. Jin, Z. Y. Zhou, T. Moriya, H. Kishida, H. Higashijima and H. Enomoto, Environ. Sci. Technol., **2005**, 39, 1893–1902.
124.Y. Fang, X. Zeng, P. Yan, Z. Z. Jing and F. M. Jin, Ind. Eng. Chem. Res., **2012**, 51, 4759–4763.
125.J. Yun, G. D. Yao, F. M. Jin, H. Zhong, A. Kishita, K. Tohji, H. Enomoto and L. Wang, AIChE J., **2016**, 62, 3657–3663.
126.N. Zargari, Y. Kim and K. W. Jung, Green Chem., **2015**, 17, 2736–2740.
127.H. Choudhary, S. Nishimura and K. Ebitani, Appl. Catal., B**, 2015**, 162, 1–10.
128.B. C. Gates, H. Knozinger and F. C. Jentoft, Adv. Catal., **2010**, 53, 1–45.
129.X. Y. Gao, H. Zhong, G. D. Yao, W. M. Guo and F. M. Jin, Catal. Today, **2016**, 274, 49–54.
130.XS Wu, N Wang, Journal of Biomaterials Science, Polymer, **2011**, 12, 21-34
131.NE Tolbert, MS Cohan, J. Biol. Chem, **1953**. 649-654
132.F. W. Wang, Y. Q. Wang, F. M. Jin, G. D. Yao, Z. B. Huo, X. Zeng and Z. Z. Jing, Ind. Eng. Chem. Res., **2014**, 53, 7939–7946.
133.J. Z. Zhang, X. Liu, M. Sun, X. H. Ma and Y. Han, ACS Catal., **2012**, 2, 1698–1702.
134.Z. She, J. G. Wang, J. P. Ni, X. Q. Liu, R. Y. Zhang, H. N. Na and J. Zhu, RSC Adv., **2015**, 5, 5741–5744.
135.A. Corma, S. Iborra and A. Velty, Chem. Rev., **2007**, 107, 2411–2502.
136.C. S. K. Lin, L. A. Pfaltzgraff, L. Herrero-Davila, E. B. Mubofu, S. Abderrahim, J. H. Clark, A. A. Koutinas, N. Kopsahelis, K. Stamatelatou, F. Dickson, S. Thankappan, Z. Mohamed, R. Brocklesby and R. Luque, Energy Environ. Sci., **2013**, 6, 426–464.
137.L. Y. Yan and X. Y. Xi, ACS Sustainable Chem. Eng., **2014**, 2, 897–901.
138.W. Riemenschneider and M. Tanifuji, Oxalic acid, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
139.Z. W. Jiang, Z. R. Zhang, J. L. Song, Q. L. Meng, H. C. Zhou, Z. H. He and B. X. Han, ACS Sustainable Chem. Eng., **2016**, 4, 305–311.
140.P. N. Amaniampong, Q. T. Trinh, B. Wang, A. Borgna, Y. H. Yang and S. H. Mushrif, Angew. Chem., Int. Ed., **2015**, 54, 8928–8933.
141. Sumitra. R, Pierre. F, Ashok. P, Christian. L, Food Technol. Biotechnol. **2006**, 44 (2) 185–195.
142.R. H. Blom, V. F. Pfeifer, A. J. Moyer, D. H. Traufler and H. F. Conway, Ind. Eng. Chem., **1952, 44, 435–440.**
143.H. J. Zhang and N. Toshima, Catal. Sci. Technol., **2013**, 3, 268–278.
144.M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, Green Chem., **2011**, 13, 520–540.
145.M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes and G. Fleche, J. Catal., **1995**, 152, 116–121.
146.D. Santhanaraj, M. R. Rover, D. E. Resasco, R. C. Brown and S. Crossley, ChemSusChem, **2014**, 7, 3132–3137.
147.X. Liang, C. J. Liu and P. Kuai, Green Chem., **2008**, 12, 1318–1322.
148.V. Y. Doluda, I. B. Tsvetkova, A. V. Bykov, V. G. Matveeva, A. I. Sidorov, M. G. Sulman, P. M. Valetsky, B. D. Stein, E. M. Sulman and L. M. Bronstein, Polymer-Protected and Au-Containing Bi- and Trimetallic Nanoparticles as Novel Catalysts for Glucose Oxidation, Green Process Synth., **2013**, 2, 25–34.
149.A. E. Koklin, T. A. Klimenko, A. V. Kondratyuk, V. V. Lunin and V. I. Bogdan, Kinet. Catal., **2015**, 56, 84–88.
150.A. Tathod, T. Kane, E. S. Sanil and P. L. Dhepe, J. Mol. Catal. A: Chem., 2014, 388, 90–99.
151.S. Biella, L. Prati and M. Rossi, J. Catal., **2002**, 206, 242–247.
152.P. Y. Qi, S. S. Chen, J. Chen, J. W. Zheng, X. L. Zheng and Y. Z. Yuan, ACS Catal**., 2015**, 5, 2659–2670.
153.A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin and U. Prusse, Appl. Catal., A, **2007**, 317, 204–209.
154.Y. L. Cao, X. Liu, S. Iqbal, P. J. Miedziak, J. K. Edwards, R. D. Armstrong, D. J. Morgan, J. W. Wang and G. J. Hutchings, Catal. Sci. Technol., **2016**, 6, 107–117.
155.K. Hasegawa, K. Shimidzu, S. Morimoto, Y. Hachino, K. Hasegawa, Y. Shono, T. Horiuchi, K. Tabuse, Y. Masui, T. Yamaguchi and Y. Fujita, Yakugaku Zasshi, 2008, 128, 135–140.
156.S. V. de Vyver and Y. Roma´n-Leshkov, Catal. Sci. Technol., **2013**, 3, 1465–1479.

157.X. Jin, M. Zhao, J. Shen, W. J. Yan, L. M. He, P. S. Thapa, S. Q. Ren, B. Subramaniam and R. V. Chaudhari, J. Catal., **2015**, 330, 323–329.
158.I. Matzerath, W. Klaui, R. Klasen and H. Sahm, Inorg. Chim. Acta**, 1995**, 237, 203–205.
159.X. Jin, M. Zhao, M. Vora, J. Shen, C. Zeng, W. J. Yan, P. S. Thapa, B. Subramaniam and R. V. Chaudhari, Ind. Eng. Chem. Res., **2016**, 55, 2932–2945.
160. Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A.; Eliot, D.; Lasure, L.; Jones, S. Top Value Added Chemicals from Biomass, Vol. 1: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; U.S. Department of Energy: Washington, DC, **2004**.
161. Brownlee, H. J.; Miner, C. S. Ind. Eng. Chem. **1948**, 40, 201−204.
162. Machado, G.; Leon, S.; Santos, F.; Lourega, R.; Dullius, J.; Mollmann, M. E.; Eichler, P. Nat. Resour. **2016**, 7, 115−129.
163. Serna, L. V. D.; Alzate, C. E. O.; Alzate, C. A. C. Bioresour. Technol. **2016,** 199, 113−120.
164. Peleteiro, S.; Rivas, S.; Alonso, J. L.; Santos, V.; Parajó, J. C. Bioresour. Technol. **2016**, 202, 181−191.
165. Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J. P.; Welton, T. Green Chem. **2013**, 15, 550−583.
166. Sangarunlert, W.; Piumsomboon, P.; Ngamprasertsith, S. Korean J. Chem. Eng. **2007**, 24, 936−941.
167.vom Stein, T.; Grande, P. M.; Leitner, W.; Domínguez de María, P. ChemSusChem **2011**, 4, 1592−1594.
168. Serrano-Ruiz, J. C.; Campelo, J. M.; Francavilla, M.; Romero, A. A.; Luque, R.; Menendez-Vazquez, C.; García, A. B.; García-Suárez, E. J. Catal. Sci. Technol. **2012**, 2, 1828−1832
169. Sun, N.; Rodríguez, H.; Rahman, M.; Rogers, R. D. Chem. Commun. **2011**, 47, 1405−1421.
170. Moreau, C.; Durand, R.; Peyron, D.; Duhamet, J.; Rivalier, P. Ind. Crops Prod**. 1998**, 7, 95−99.
171. Kim, S. B.; You, S. J.; Kim, Y. T.; Lee, S.; Lee, H.; Park, K.; Park, E. D. Korean J. Chem. Eng. 2011, 28, 710−716.
172. Lessard, J.; Morin, J.-F.; Wehrung, J.-F.; Magnin, D.; Chornet, E. Top. Catal. **2010**, 53, 1231−1234.
173.O'Neill, R.; Ahmad, M. N.; Vanoye, L.; Aiouache, F. Ind. Eng. Chem. Res. **2009**, 48, 4300−4306.
174. Choudhary, V.; Pinar, A. B.; Sandler, S. I.; Vlachos, D. G.; Lobo, R. F. ACS Catal. **2011**, 1, 1724−1728.
175. Lima, S.; Fernandes, A.; Antunes, M. M.; Pillinger, M.; Ribeiro, F.; Valente, A. A. Catal. Lett. 2010, 135, 41−47.
176. Bhaumik, P.; Dhepe, P. L. Catal. Today **2015**, 251, 66−72.
177. Antunes, M. M.; Lima, S.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A. Appl. Catal., A **2012**, 417−418, 243−252.
178. Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. Microporous Mesoporous Mater**. 2006**, 94, 214−225.
179. Lam, E.; Majid, E.; Leung, A. C.; Chong, J. H.; Mahmoud, K. A.; Luong, J. H. ChemSusChem **2011**, 4, 535−541.
180. Agirrezabal-Telleria, I.; Larreategui, A.; Requies, J.; Güemez, M.; Arias, P. Bioresour. Technol. **2011**, 102, 7478−7485.
181. Zhang, J.; Lin, L.; Liu, S. Energy Fuels **2012**, 26, 4560−4567.
182. Suzuki, T.; Yokoi, T.; Otomo, R.; Kondo, J. N.; Tatsumi, T. Appl. Catal., A **2011**, 408, 117−124.
183. Lam, E.; Chong, J. H.; Majid, E.; Liu, Y.; Hrapovic, S.; Leung, A. C.; Luong, J. H. Carbon **2012**, 50, 1033−1043.
184. Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. Catal. Commun. **2008**, 9, 2144−2148.
185.O. Yemis, G. Mazza, Bioresour. Technol.,102(**2011**), 7371-7378.
186. Bhaumik, P.; Dhepe, P. L. Catal. Today **2015**, 251, 66−72.
187. Shi, X.; Wu, Y.; Yi, H.; Rui, G.; Li, P.; Yang, M.; Wang, G. Energies **2011**, 4, 669−684.
188. Zhang, J.; Zhuang, J.; Lin, L.; Liu, S.; Zhang, Z. Biomass Bioenergy **2012**, 39, 73−77.
189. Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. J. Catal. **2005**, 229, 414− 423.
190. Dias, A. S.; Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. Carbohydr. Res. **2006**, 341, 2946−2953
191. Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. Microporous Mesoporous Mater. **2006**, 94, 214−225.
192. Binder, J. B.; Blank, J. J.; Cefali, A. V.; Raines, R. T. ChemSusChem **2010**, 3, 1268−1272.
193. Marcotullio, G.; De Jong, W. Carbohydr. Res. **2011**, 346, 1291− 1293.
194. Nimlos, M. R.; Qian, X.; Davis, M.; Himmel, M. E.; Johnson, D. K. J. Phys. Chem. A **2006,** 110, 11824−11838.
195. Yang, Y.; Hu, C. W.; Abu-Omar, M. M. ChemSusChem **2012**, 5, 405−410.
196. Zeitsch, K. J. The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products; Elsevier: Amsterdam, **2000.**
197. Harris, D. W.; Feather, M. S. Carbohydr. Res. **1973**, 30, 359−365.
198. Feather, M. S. Tetrahedron Lett. **1970**, 11, 4143−4145.

199. Shittu, A. A. Catalytic Conversion of Hemicellulosic Sugars into Furfural in Ionic Liquid Media. Master's Dissertation, University of Toledo, Toledo, OH, **2010**.
200. Vispute, T. P.; Zhang, H.; Sanna, A.; Xiao, R.; Huber, G. W. Science **2010**, 330, 1222−1227.
201. Shafizadeh, F.; McGinnis, G.; Philpot, C. Carbohydr. Res. **1972**, 25, 23−33.
202. Tuteja, J.; Nishimura, S.; Ebitani, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. **2012**, 85, 275−281.
203. Takagaki, A.; Ohara, M.; Nishimura, S.; Ebitani, K. Chem. Lett. **2010**, 39, 838−840.
204. Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R.; Sepulveda-Escribano, A. Chem. Soc. Rev**. 2011**, 40, 5266−5281.
205. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. Green Chem**. 2014**, 16, 516− 547.
206. Dawes, G. J. S.; Scott, E. L.; Le Nôtre, J.; Sanders, J. P.; Bitter, J. H. Green Chem. **2015**, 17, 3231−3250.
207. Lee, J.; Kim, Y. T.; Huber, G. W. Green Chem. **2014**, 16, 708−718.
208. Yan, K.; Wu, G.; Lafleur, T.; Jarvis, C. Renewable Sustainable Energy Rev. **2014**, 38, 663−676.
209. Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Green Chem. **2010**, 12, 1493−1513.
210. Jiang, Y.; Wang, X.; Cao, Q.; Dong, L.; Guan, J.; Mu, X. In Sustainable Production of Bulk Chemicals; Springer: Dordrecht, The Netherlands, **2016**; pp 19−49.
211. Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; López Granados, M. Energy Environ. Sci. **2016**, 9, 1144−1189.
212. Lange, J. P.; van der Heide, E.; van Buijtenen, J.; Price, R. ChemSusChem **2012**, 5, 150−166.
213. Chheda, J. N.; Dumesic, J. A. Catal. Today **2007**, 123, 59−70.
214. Huber, G. W.; Chheda, J. N.; Barrett, C. J.; Dumesic, J. A. Science **2005**, 308, 1446−1450
215. Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. Angew. Chem., Int. Ed. **2007**, 46, 7164−7183
216. Bicker, M.; Hirth, J.; Vogel, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. Green Chem. **2003**, 5, 280–284.
217.N. Jiang, R. Huang, W. Qi, R. Su, and Z. He, Bioenerg. Res., **2012**, 5, 380.
218.R. Lopes de Souza and H. Yu, F. Rataboul and N. Essayem, Challenges **2012**, 3, 212.
219.F. S. Asghari and H. Yoshida, Carbohydr. Res., **2006**, 341, 2379.
220.F. S. Asghari and H. Yoshida, Ind. Eng. Chem. Res., **2007**, 46, 7703.
221.F. S. Asghari and H. Yoshida, Ind. Eng. Chem. Res., **2006**, 45, 2163.
222.Y. Li and X. Lu, L. Yuan and X. Liu, Biomass Bioenerg., **2009**, 33, 1182.
223.T. S. Hansen, J. M. Woodley and A. Riisager, Carbohydr. Res., 2009, **344**, 2568.
224.X. H. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida and R. L. Smith, Jr, Cat. Commun., **2008**, 9, 2244.
225.A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk and N. Laosiripojana, Bioresou. Technol2010, **101**, 4179.
226.J. N. Chheda, Y. Roman-Leshkov and J. A. Dumesic, Green Chem., 2007**, 9**, 342.
227.M. Bicker, D. Kaiser, L. Ott and H. Vogel, J. Supercrit. Fluid., 2005, **36**, 118.
228.X. H. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida and R. L. Smith, Jr, Green Chem., 2008, **10**, 799.
229.Y. Roman-Leshkov, J. N. Chheda and J. A. Dumesic, Science, 2006, **312**, 1933.
230.Y. Roman-Leshkov and J. A. Dumesic, Top Cat., **2009**, 52, 297.
231.X. Tong, Y. Ma and Y. Li, Carbohydr. Res., **2010**, 345, 1698.
232.C. Lansalot-Matras and C. Moreau, Cat. Commun., **2003**, 4, 517.
233.C. Moreau, A. Finiels and L. Vanoye, J. Mol. Cat. a-Chem**., 2006**, 253, 165.
234.S. Bali, M. A. Tofanelli, R. D. Ernst and E. M. Eyring, Biomass Bioenerg, **2012**, 42, 224.
235.T. Stahlberg, M. G. Sorensen and A. Riisager, Green Chem., **2010**, 12, 321.
236.Q. Cao, X. Guo, S. Yao, J. Guan, X. Wang, X. Mu and D. Zhang, Carbohyd. Res., **2011**, 346, 956.
237.T. Stahlberg, S. Rodriguez-Rodriguez, P. Fristrup and A. Riisager, Chem-Eur. J., **2011**, 17, 1456.
238.S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev and A. A. Valente, Appl. Catal., A**, 2009**, 363, 93.
239.M. Tan, L. Zhao and Y. Zhang, Biomass Bioenerg., **2011**, 35, 1367.
240.J. B. Binder and R. T. Raines, J. Am. Chem. Soc., **2009**, 131, 1979.
241. Piet W.N.M. van Leeuwen, chapitre Homogeneous Catalysis Understanding the Art, 2004
242.P.B. Weisz, heterogeneous catalysis, Annual review of physical chemistry, 21, **1970**, 175-196.
243.Y. Feng, L. Liu, X. Wang. J. Mater. Chem. 21 (**2011**) 2445-2450
244. J. Luo, F. Meng, L. Wang, Y. Jiang, Micro & Nano Letters 8 (**2013**) 19-22.
245. Rui Shi, Yajun Wang, Feng Zhou , Yongfa Zhu**, J. Mater. Chem.**, 2011,**21**, 6313-6320
246. Li-Hua Gan, Dingrong Deng, Yanjun Zhang, Gen Li, Xueyun Wang, Li Jiang, Chun-Ru Wang, **J. Mater. Chem. A**, 2014,**2**, 2461-2466
247.V.Morris, P. G. Fleming, J. D. Holmes, M. A. Morris**,** Chem. Eng. Sci. 91 (**2013**) 102-110

248. Fatemeh Mazloom, Maryam Masjedi-Arani, Masoud Salavati-Niasari, Solid State Sciences, ,**2017**, 70,101-109
249. Fatemeh Mazloom, Maryam Masjedi-Arani, Masoud Salavati-Niasari, Journal of Molecular Liquids, 2016, **214**, 46-53
250. Singanahally T. Aruna, Alexander S. Mukasyan, Current Opinion in Solid State and Materials Science,**2008** 12, 44–50
251. Hom Nath Luitel, Rumi Chand, Toshio Torikai, Mitsunori Yada, Takanori Watari, International Journal of Photoenergy, **2013**
252. Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye, Research on Chemical Intermediates, 31, **2005**, 433–439
253. M. Sanchez-Dominguez, L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, C. Solans, M. Boutonnet, *Catal. Today*, 158 **(2010)** 35-43.
254. Changfeng Bie, Jian Pei, Gang Chen, Qiang Zhang, Jingxue Sun, Yaoguang Yu, Dahong Chen, **J. Mater. Chem. A**, 2016,**4**, 17063-17072
255. M. Masato, M. Yui, M. Yuichi and I. Keita, Chem. Commun., **2011**, 47, 9591–9593.
256. L. Q. Mai, L. Xu, C. H. Han, X. Xu, Y. Z. Luo, S. Y. Zhao and Y. L. Zhao, Nano Lett., **2010**, 10, 4750–4755.
257. G. Liu and J. E. Greedan, J. Solid State Chem., **1995**, 114, 499–505.
258. L.H. Gan, D. Deng, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Jiangb, C.R. Wang, J. Mater. Chem. A. 2, 2461 (2014)
259. C. Mondal, M. Ganguly, A.K. Sinha, J. Pal, R. Sahoo, T. Pal, Cryst Eng Comm. 15, 6745 (**2013**)
260. S.Shreyas, Mukut Pitale, I.M. Gohain, O.M.Ntwaeaborwa Nagpure, Barend C.B. Bezuidenhoudt, H.C. Swart, Phys. B. 407, 1485 (2012)
261. T. Li, J. Luo, Z. Honda, T. Fukuda, N. Kamata, Adv. Mater. Phys. Chem. 2, 173 (**2012**)
262. Subbukalai Vijayakumar, Seong-Hun Lee , Kwang-Sun Ryu, **RSC Adv.**, 2015,**5**, 91822-91828
263. Zhigang Yin, Jingwen Qin, Wei Wang, Minhua Cao, Nano Energy,31, 2017, 367-376
264. B. Sambandam, V. Soundharrajan, J. Song, S. Kim, J. Jo, D.T. Pham, S. Kim, V. Mathew, J. Kim, Chemical Engineering Journal, 328, **2017**, 454-463
265. K. Honda and A. Fujishima, Nature 238, 37 (1972).
266. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa, Nature 414, 625 (**2001**).
267. M. Oshikiri, M. Boero, J. Ye, Z. Zou and G. Kido, J. Chem. Phys. 117, 7313 (**2002**)
268. D. Wang, Z. Zou, J. Ye, Res. Chem. Intermed., 31, 433–439 (2005)
269. C. Mondal, M. Ganguly, A. K Sinha, J. Pal, R. Sahoo , T.Pal, **CrystEngComm**, 2013, **15**, 6745

Chapitre II : Techniques d'analyse

I Techniques de caractérisation

I.1 Diffraction des rayons-X

La diffraction des Rayons-X (XRD) est utilisé pour identifier les phases cristallines des échantillons obtenus.

Les diffractogrames d'XRD ont été obtenus à température ambiante sur un diffractomètre **Bruker AXS D-8** en utilisant le rayonnement Cu Kα selon la géométrie Bragg-Brentano (θ-2θ).

I.2 Microscope électronique à balayage

La Microscope Electronique à Balayage (MEB) est utilisée pour étudier la microstructure de surface des échantillons.

Les images MEB des échantillons sont prises par un microscope **FEI Quanta 200** après métallisation du carbone.

I.3 Spectrométrie photo électronique X

La spectrométrie photoélectronique X (SPX) est utilisé pour Identifier les valences d'oxydation.

Les analyses d'SPX des oxydes mixtes sont effectuées au moyen d'un spectromètre thermoélectronique **ESCALAB 250** équipé d'un détecteur monochromatique de rayons X Al-Kα source (hν = 1486.6 eV).

I.4 Analyse dispersive en énergie EDX

L'Analyse dispersive en énergie (EDX) est utilisée pour analyser la composition élémentaire des oxydes mixtes obtenus.

Les analyses quantitatives des oxydes mixtes sont effectuées à l'aide d'un générateur de rayons X de **Shimadzu EDX-720/800 HS** (générateur de rayons X de cible Rh de 5 à 50 kV, système de détection de Si (Li)) à température ambiante et le liquide N2 est utilisé pour refroidir le détecteur.

I.5 Théorie Brunauer, Emmett et Teller

Cette technique est utilisé pour analyser la surface du matériau et la porosité. Les mesures d'adsorption de gaz dans l'azote ont été collectées à l'aide d'un analyseur automatique **Quantachrome Autosorb-1**. Avant l'adsorption du N_2, tous les échantillons ont été dégazés à 100 °C pendant une nuit sous vide.

Ainsi, les surfaces spécifiques sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K en utilisant la Théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET).

I.6 Chromatographie en phase liquide à haute performance

La chromatographie HPLC (High Performance Liquid Chromatography) permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de les identifier et de les quantifier.

L'analyse est réalisée dans un système à eau, à l'aide d'une colonne **BioRad HPX87H** à 60°C (Bio-Rad Laboratories). L'acide sulfurique (H_2SO_4) est utilisé comme solvant avec un débit de 0,5 ml/min. Ainsi, un détecteur ultra-violet est connecté pour quantifier les phénols, le furfural et le HMF dans les échantillons et un détecteur d'indice de réfraction (RI) ont été connectés en série. Les glucides sont détectés à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction. Le système est calibré par des étalons de glucose, xylose, arabinose, acides organiques, furfural et HMF (Sigma-Aldrich). Avant toute mesure, les échantillons (2 ml) sont filtrés sur des filtres fines (0,22 μm).

I.7 Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)

Cette technique est utilisée pour identifier les composés phénoliques et furaniques extraits par dichlorométhane (DiCl). L'appareil de CG-SM est équipé d'une colonne **SLP-5MS** de 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm. L'analyse GC-SM a été réalisée avec du décosane comme étalon interne en utilisant le **GC/MS-2010 Thermo scientific**. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium par un débit de 1 ml/min. la colonne est chauffée de 80°C à 250 °C par un taux de 10 °C/min et maintenu pendant 10 min.

I.8 La spectroscopie Infrarouge :

Cette technique est utilisée afin de caractériser la biomasse de bois de peuplier, et sa transformation après les réactions de dépolymérisation.

L'analyse est effectuée par le spectromètre infrarouge **Bruker Tensor 27** en mélangeant 2 mg de l'échantillon avec 100 mg de bromure de potassium (KBr). On a cumulé 32 spectres entre 4000 et 400 cm^{-1} pour chaque échantillon. Pour chaque échantillon, 32 spectres ont été accumulés entre 4000 et 400 cm-1 et on en a fait la moyenne. Les moyennes des spectres sont normalisées au pic le plus élevé dans la région digitale de l'empreinte entre 2000 et 800 cm^{-1}.

Chapitre III : Matériels et méthodes

I Transformation de la biomasse lignocellulosique par catalyse : dépolymérisation, et fractionnement

I.1 Choix de la biomasse : bois de peuplier

Matière première renouvelable, le peuplier est un arbre à croissance rapide, abondant, fournissant une ressource de bois rapidement mobilisable. Par leur système racinaire, les peupliers ont par ailleurs prouvé leurs capacités à lutter contre les pollutions diffuses des sols. Le bois de peuplier **(figure III.1)** a une teneur en cendres qui varie de 0, 5 à 1 %, il renferme 45 à 51 % de cellulose et 20 à 27 % de lignine. C'est un bois peu acide son pH est de 5,8 cette acidité ne produit pas de phénomène de corrosion avec les métaux, ni de réaction avec les colles ou les produits de finition et de préservation. Toutes ces caractéristiques, le rend une biomasse importante dans la production des plateformes chimiques et bioéthanol.



Figure III. 1: Le bois de peuplier

I.2 Composition du bois de peuplier étudié :

La composition est determinés par l'hydrolyse acide. La teneur en lignine des échantillons est ainsi déterminée par les méthodes de Klason et Bromure acétyle. 100mg des échantillons est séché, puis

traité avec 72% d'H_2SO_4 à température ambiante pendant 1 h. Les solutions sont par la suite diluées par 12 % de H_2SO_4 et stérilisées en autoclave à 100 °C pendant 1 h. Les produits sont finalement centrifugés à 10 000 tr/min pendant 10 min. Le poid du résidu présente la teneur en lignine Klason.

I.3 Protocol éxpérimental

La biomasse de bois de peuplier est broyée à l'aide d'un broyeur à couteaux (Retsch SM 100, Allemagne) avec une taille de tamis de 1 mm.

Dans un réacteur discontinu à agitation d'un volume de 50 ml (Parr 5000), on a mis 400 mg de bois de peuplier et 0.02 M de $Zn_3V_2O_8$ obtenu par précipitation (ZVO@PRE). Les réactions sont effectuées en présence de 10 ml d'eau déionisée avec 10 % d'O_2 dans 90 % de N_2 à 160°C, 180°C et 200°C pendant 4 heures.

Après chaque réaction, le catalyseur est séparé du mélange réactionnel par décantation (en raison de la faible densité du ZVO@PRE) suivie d'une filtration sur des filtres fins. Ensuite, le mélange est centrifugé (20 min, 4000 tr/min). Ainsi, le résidu est séparé de la phase liquide (schéma 2), lavé à l'eau et séché à température ambiante. Le volume final du produit liquide (E-Sol) est obtenu en combinant la phase liquide et l'eau de lavage. La fraction E-Sol (**figure III.2**) est traitée avec du dichlorométhane (4 × 30 ml) pour extraire les produits de plus faible poids moléculaire, tels que les composés phénoliques et les furanes, obtenus par dépolymérisation de la lignine et glucides). La phase organique (DiCl) est séchée sur $MgSO_4$ et évaporée sous pression réduite. Les résidus sont dissous dans 1 ml de dichlorométhane en présence d'un standard interne pour l'analyse GC-MS. Le reste de la fraction E-Sol est concentré et analysé par CHPL et GPC pour quantifier les mono- et oligosaccharides et les acides organiques.

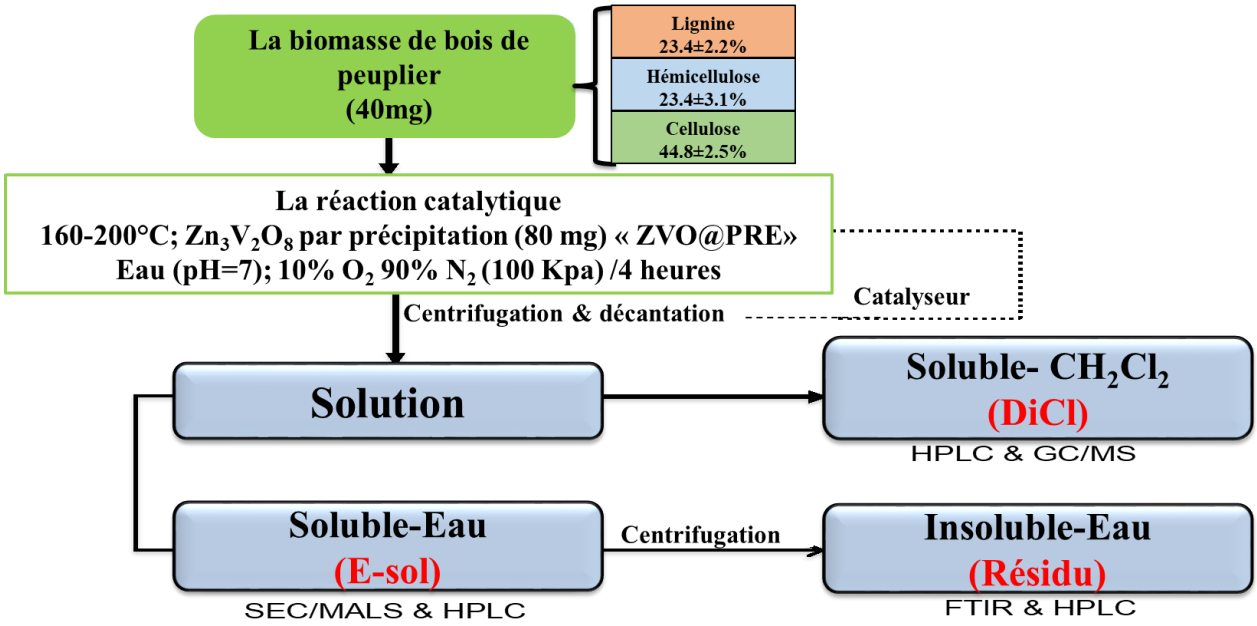


Figure III. 2: Protocol de dépolymérisation catalytique du bois de peuplier

II Conversion catalytique des Monosaccharides

II.1 Etude cinétique de conversion catalytique de xylose par $Zn_3V_2O_8$ sous chauffage classique

L'objectif de cette méthodologie était de déterminer la voie de synthèse prometteuse pour synthétiser l'oxyde mixte de zinc vanadium le plus actif pour l'oxydation de la xylose.

II.1.1 Protocol expérimental

Des expériences cinétiques d'oxydation catalytique ont été menées dans un bain d'huile à une pression atmosphérique où l'on a placé 0.06M g de xylose dans un tube en pyrex, puis on a ajouté 0,002M de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par les quatre voies (Précipitation ; ZVO@PRE, Combustion ; ZVO@COM, Gélification ; ZVO@GEL, Mécanosynthèse ; ZVO@MEC) et 10 ml d'eau déionisée ou de peroxyde d'hydrogène dilué. Le mélange est chauffé à 150° C pendant 1 h (5min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 60 min). Après chaque réaction, Les composés du mélange étaient séparés

par centrifugation. La phase liquide est analysée par chromatographie liquide haute performance (CLHP), et le solide (catalyseur) est lavé, séché et préparé pour régénération.

Le Protocol expérimental de l'étude cinétique de conversion de xylose par les oxydes mixtes de vanadium est montré dans la **figure III.3**.

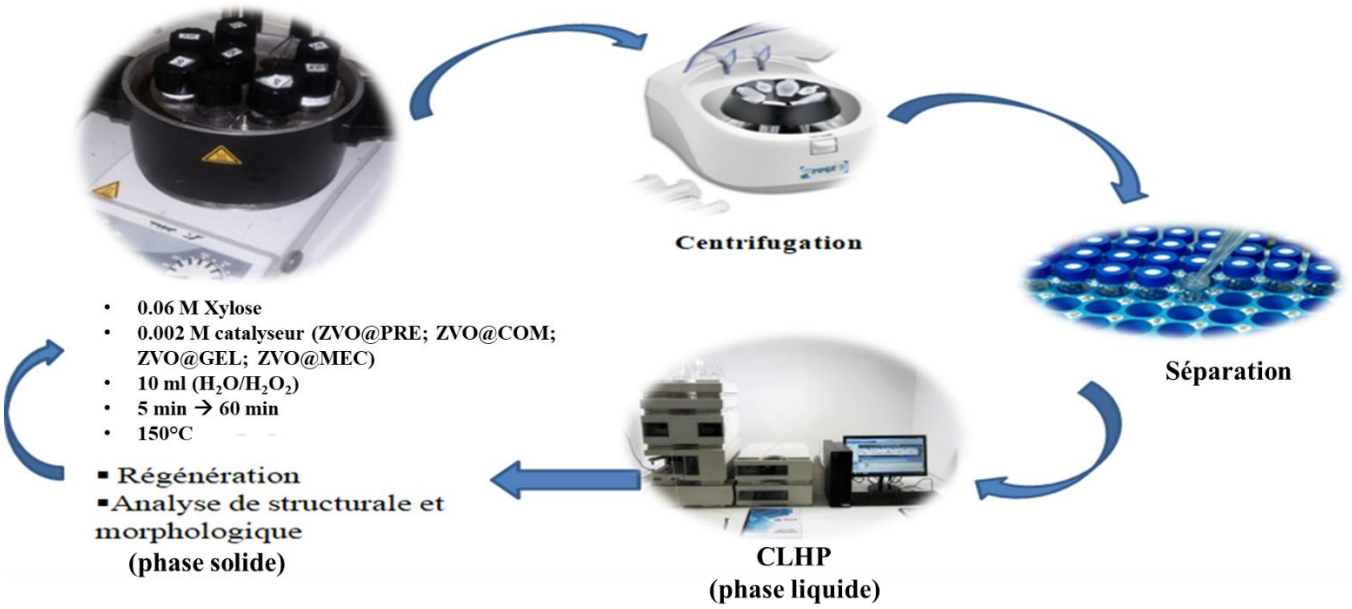


Figure III. 3: Protocol expérimental de l'étude cinétique de conversion catalytique de xylose sous chauffage classique

II.2 Etude statistique de conversion des monosaccharides sous irradiation micro-ondes

II.2.1 La technique des irradiations micro-ondes

L'application de l'irradiation par micro-ondes pour activer et accélérer les réactions organiques a pris une nouvelle dimension et a connu une croissance exponentielle au cours des vingt dernières années. Les micro-ondes peuvent accélérer la vitesse de réaction, fournir de meilleurs rendements et une plus grande pureté, un chauffage uniforme et sélectif avec une consommation d'énergie réduite, obtenir une plus grande reproductibilité des réactions et aider à développer des voies de

synthèse pratiques et plus propres. Les principaux avantages des réactions assistées par micro-ondes sont :

- Réaction plus rapide (accélération): Les micro-ondes peuvent utiliser des températures plus élevées que le système de chauffage classique, et par conséquent les réactions sont achevées en quelques minutes au lieu de plusieurs heures.
- Bon rendement et grande pureté : On observe moins de formation de produits secondaires sous l'irradiation par micro-ondes, et le produit est récupéré avec un rendement plus élevé. Par conséquent, l'étape de purification est plus rapide et facile.
- Économie d'énergie : Le chauffage par rayonnement micro-ondes est un procédé très efficace qui permet de réaliser d'importantes économies d'énergie. Cela est dû principalement au fait que les micro-ondes chauffent uniquement l'échantillon et non l'appareil, par la suite la consommation d'énergie est faible.
- Chauffage homogène: Dans le chauffage classique, les parois du bain d'huile sont d'abord chauffées, puis le solvant. Ce qui génère une distribution hétérogène de température. Dans le cas d'un chauffage par micro-ondes, seuls le solvant et les particules sont excités, ce qui se traduit par un réchauffement homogène du solvant.
- Synthèse verte : Les réactions menées à l'aide de micro-ondes sont plus propres et plus écologiques que celles par les méthodes de chauffage classiques. Les micro-ondes chauffent directement les molécules ; l'utilisation de solvants dans la réaction chimique peut donc être réduite ou éliminée.
- Reproductibilité : Les réactions avec le chauffage par micro-ondes sont plus reproductibles par rapport au chauffage classique en raison du chauffage homogène et du meilleur contrôle des paramètres du procédé.

II.2.2 Elaboration du plan d'expérience de box Behnken

Le plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimisés (Fadil et al., 2015). L'élaboration d'un plan d'expérience commence par l'extraction d'un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude, pour estimer avec une incertitude, à la fois minimale mais aussi homogène, les coefficients du modèle polynomiale en respectant les contraintes qui peuvent être liées à l'étude quel soit technique ou bien économique (Rabier, 2007).

Plans de surfaces et de réponse (RSM)

Les plans de surface de réponse, ou plans de seconde degré (Goupy, 2006), est une méthode d'optimisation qui a pour principal but l'évaluation des relations pouvant exister entre les différentes réponses, ainsi que les facteurs appelés (X1 X2 X3 … etc). Plusieurs plans factoriels sont employés par cette technique pour l'analyse des résultats à savoir le plan Box-Behnken et le plan composite centré (Pengpeng, 2014).

II.2.2.1 Plan de box behnken

Le plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse qui ne contient pas un plan factoriel fractionnaire ou un plan factoriel imbriqué. Comme les plans de Box-Behnken comportent moins de points, leur coût est moindre que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs. Ils peuvent estimer efficacement les coefficients de premier et second ordre ; toutefois, ils ne peuvent pas inclure d'essais provenant d'un plan factoriel. Les plans de Box-Behnken comptent toujours 3 niveaux par facteur, contrairement aux plans composites centrés, qui peuvent en compter jusqu'à 5.

Dans notre étude, Les variables significatives telles que H_2O_2 (mmol), puissance micro-ondes (W), température (°C), temps (min) ont été choisies comme variables critiques et désignées comme X1, X2, X3 et X4, respectivement. Les niveaux bas, moyen et élevé de chaque variable ont été désignés comme -1, 0 et +1, respectivement. Le **tableau III.1** résume ces données. Le logiciel Design Expert 11 a été utilisé pour cette étude.

Tableau III. 1: Variables et niveaux étudiés

Les variables	**Symboles**	**niveaux**		
		-1	**0**	**1**
H_2O_2 (mmol)	X_1	0.012	0.106	0.2
Puissance de micro-ondes (W)	X_2	200	600	800
Température (°C)	X_3	50	75	100
Temps (min)	X_4	5	17.5	30

II.2.3 Protocol expérimental

La conversion catalytique du xylose et du glucose en acides assistée par des irradiations micro-ondes est réalisée au moyen d'un four à micro-ondes de Strat-Synth (Milestone S.r.l.) équipé d'un carrousel à 16 positions de tubes fermés. Le système est muni d'un contrôle automatique de la température avec un capteur à fibre optique et d'une puissance maximale de 1200 W. Le temps, la température et la puissance étaient contrôlés tout au long du processus de micro-ondes par le logiciel Easy CONTROL terminal 640. Après chaque réaction, Les composés du mélange étaient séparés par centrifugation. La phase liquide est analysée par chromatographie liquide haute performance (CLHP), et le solide (catalyseur) est lavé, séché et préparé pour régénération.

Le protocol expérimental est présenté dans la **figure III.4.**

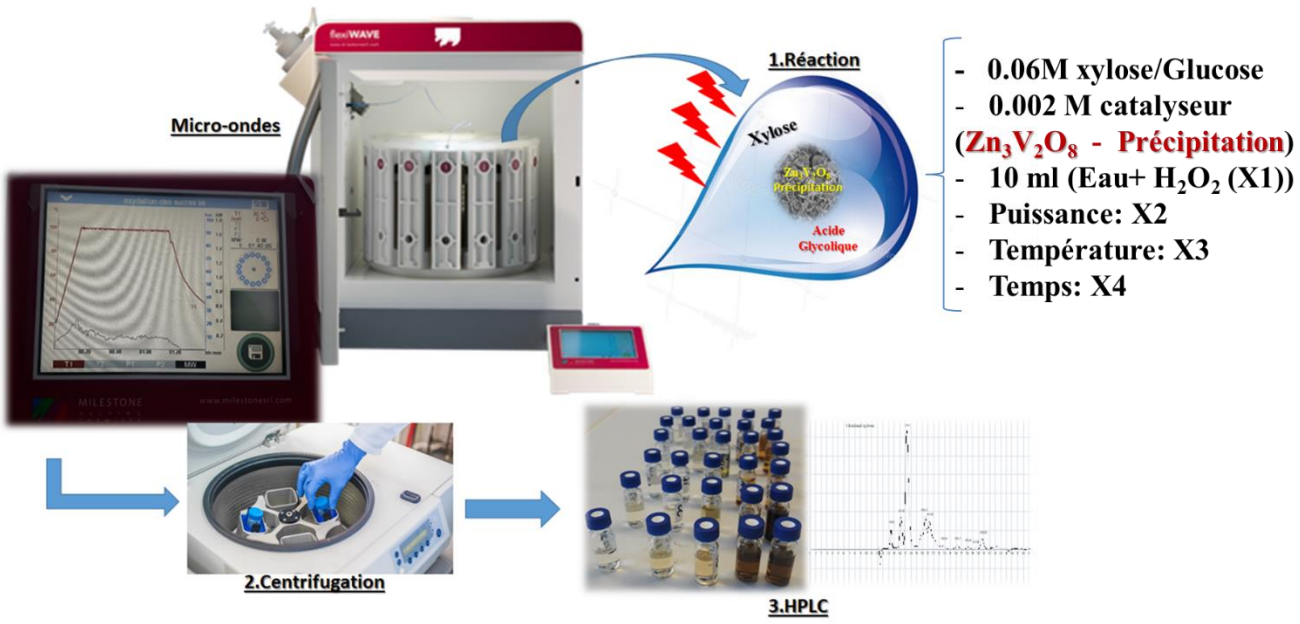


Figure III. 4: Protocol expérimental de conversion catalytique de xylose et glucose sous irradiations micro-ondes

III Calcul des résultats

La conversion, le rendement, la sélectivité et le bilan massique ont été calculés à l'aide des équations suivantes :

$$\%\,\text{la}\ Conversion\ = \frac{[la\ masse\ initiale - la\ masse\ après\ réaction]}{[la\ masse\ initiale]} * 100$$

$$\%le\ rendement = \frac{[(\text{nombre de}\ Carbones * \text{la}\ masse)\ produit]}{[(\text{nombre de}\ Carbones * \text{la}\ masse)\ substrat]} * 100$$

$$\%Selectivity = \frac{rendement}{Conversion} * 100$$

$$Mass\ balance = la\ masse\ \frac{(Produits\ + substrat)}{Substrat} * 100$$

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de vanadium

I Introduction

Ce quatrième chapitre est consacré à la préparation des catalyseurs pour lesquels nous avons choisi d'associer dans la composition les oxydes de métaux de transition à base de vanadium (V). Nous rapporterons les propriétés structurales et texturales d'oxyde mixte de zinc vanadium Zn-V préparé par précipitation, combustion, gélification par alginate et mécanosynthèse. Pour la voie de précipitation on s'est basé sur la synthèse décrite dans la littérature des composés mixtes de type Mg/La[1]. La seconde synthèse dont l'urée est utilisée comme combustible organique suit la littérature des oxydes mixtes de Mn/Mg/Al/Co[2], et les oxydes mixtes à base de cérium[3]. Les hydrogels mixtes sont ensuite obtenus par échange en milieu aqueux du cation de gélification des hydrogels monocationiques d'alginate et vanadium par le deuxième cation choisi (M^{2+} ; M= Zn). Enfin les oxydes mixtes de vanadium sont préparés par la mécanosynthèse en se basant sur le broyage comme était indiqué dans les références de préparation des oxydes mixtes de La/Mg[4] et Ti/Zn[5]. La calcination des oxydes mixtes obtenus est effectuée sous air. Les propriétés structurales et texturales de ces différents solides seront étudiées par diffraction de Rayons X (DRX), énergie dispersive des rayons X (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie photoélectronique X (SPX) et les mesures de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

II Préparation des oxydes mixtes de zinc-vanadium

II.1 Synthèse par précipitation:

II.1.1 Principe de synthèse par précipitation

Dans ce procédé, le composant désiré est précipité à partir de la solution. Il est utilisé pour la préparation des oxydes mixte, des matériaux de support et pour la précipitation simultanée de plus d'un composant.

Les solutions contenant le sel métallique et les précurseurs de support sont mis sous agitation avec une base pour précipiter sous forme d'hydroxydes et / ou de carbonate. Après lavage, ils peuvent être transformés en oxydes par traitement thermique (calcination)[6]. Cette méthode était largement utilisée, en raison de sa simplicité, son coût et sa reproductibilité.

II.1.2 Protocol expérimental de précipitation

Les solides préparés par précipitation à pH constant ont été obtenus à partir de vanadate d'ammonium de formule NH_4VO_3 et des nitrates des cations de Zinc (Zn^{2+}) comme sel précurseurs. Pour cela 100 mL d'une solution aqueuse contenant 0.1 M de $Zn(NO_3)_2$ et 0.1M de NH_4VO_3 est mise sous agitation. Ainsi une solution aqueuse contenant l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH (0.5 M) est versée goutte à goutte sur la solution des nitrates à fin de maintenir le pH à 10. L'agglomération des particules est atteinte après un chauffage de solution à 80°C pendant 4 heures. Après précipitation, le solide obtenu est filtré sur Büchner et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre. Après séchage à l'étuve à 373 K une nuit, les solides recueillis sont calcinés sous air à 550 °C pendant 4 heures. La **figure IV.1** présente le schéma de synthèse d'oxyde mixte de Zinc Vanadium (Zn-V) par précipitation.

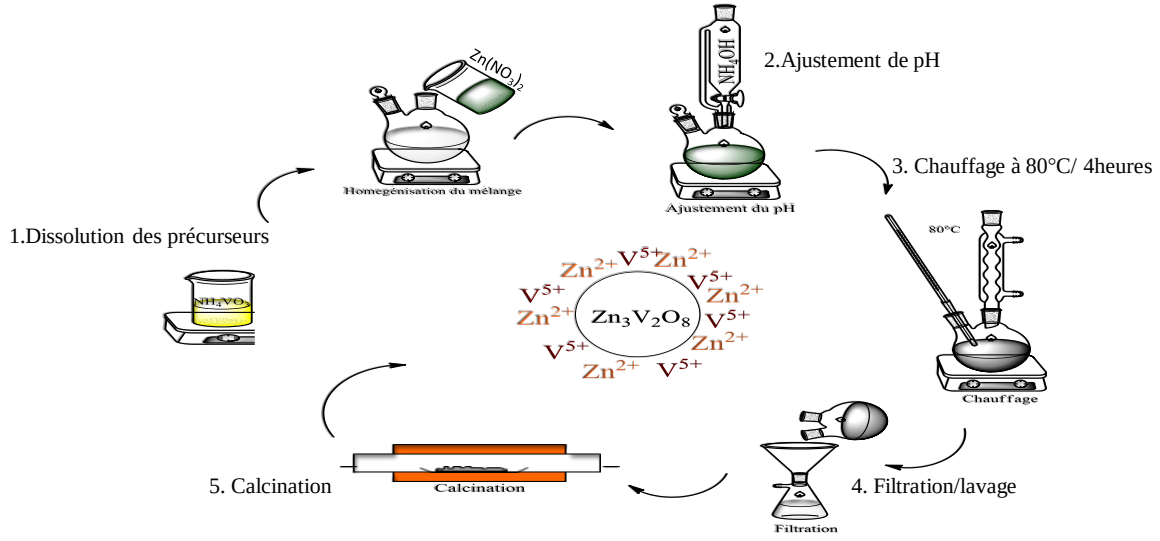


Figure IV. 1: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Précipitation

II.2 Synthèse par la méthode de combustion :

II.2.1 Principe de synthèse par combustion :

C'est un procédé de préparation de poudres pures et homogènes. Une solution de combustion nécessite des sels tels que les nitrates, les sulfates métalliques et les carbonates, comme oxydants et, des réactifs réducteurs, comme la glycine, le saccharose, l'urée ou d'autres hydrates de carbone solubles dans l'eau.

Une fois la réaction est initiée sous chauffage, une réaction exothermique se produit qui devient auto-entretenue dans un certain intervalle de temps, aboutissant à une poudre comme produit final. La réaction exothermique commence à la température d'inflammation et génère une certaine quantité de chaleur qui se manifeste dans la température maximale ou la température de combustion. La synthèse de la solution de combustion présente l'avantage de produire rapidement des poudres fines et homogènes

II.2.2 Protocol expérimental de combustion

Les sels utilisés comme oxydants sont le nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$), et le méta vanadate d'ammonium (NH_4VO_3) en tant que précurseurs de zinc, et de vanadium respectivement. L'urée $CH(NH_2)_2$ a été utilisée comme combustible organique pour la combustion.

Les quantités requises de précurseurs ont été dissoutes dans 100 ml d'eau distillée sous agitation. Une quantité stœchiométrique d'urée solide a été ajoutée à la solution du mélange, agitée de manière rigoureuse pour obtenir une solution homogène. Cette solution a été chauffée et évaporée à environ 100°C pour former progressivement un gel clair de couleur orange. Le gel s'est gonflé et est devenu mousseux et a été rapidement placé dans le four à 500 °C pendant 30 minutes donnant

une fine poudre. La **figure IV.2** présente le schéma de synthèse d'oxyde mixte de Zinc Vanadium (Zn-V) par combustion.

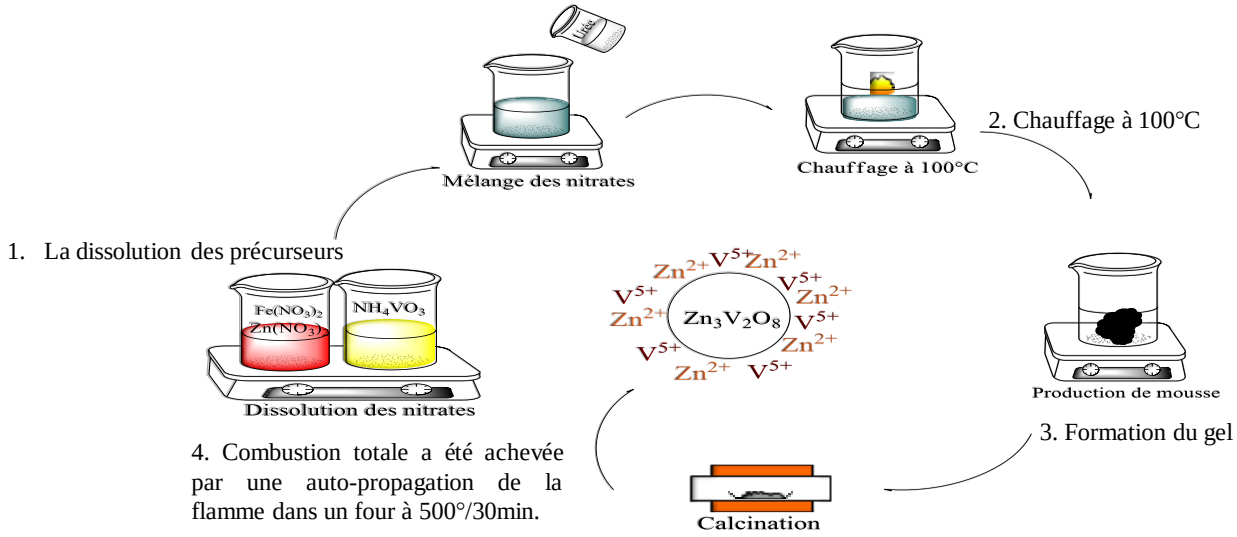


Figure IV. 2: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Combustion

II.3 Synthèse par gélification des alginates :

II.3.1 Principe de synthèse par gélification :

Les bio-polymères offrent une large ressource en termes de quantités produites chaque année et de la diversité des groupes fonctionnels disponibles pour les interactions avec les solutés (métaux, composés organiques, organométalliques, etc.). Les matériaux à base de polysaccharides (y compris le chitosan, l'alginate et la cellulose et les dérivés d'amidon) et les matériaux à base de protéines (y compris la gélatine, la laine, la caséine et d'autres dérivés) sont les biopolymères les plus fréquemment utilisés pour la préparation des catalyseurs hétérogènes. Ils peuvent être utilisés comme matériaux d'encapsulation (gels) ou par des interactions physico-chimiques.

L'alginate est un polysaccharide produit principalement à partir de ressources marines. L'alginate et l'acide alginique sont produits par l'extraction alcaline (traitement $NaCO_3$) des algues brunes (Laminaria, Ascophyllum et Fucus, par exemple). Les propriétés de ce hétéropolymère dépendent

fortement de la distribution des unités mannuronique et guluronique en raison de leurs différentes conformations dans les solutions aqueuses. Par conséquent, la tendance des unités guluroniques pour former des liaisons intermoléculaires peut expliquer que la réticulation ou la gélification ionotropique se produit en présence de cations divalents ou trivalents et entraîne la formation de gels stables.

Cette réticulation sera ainsi renforcée dans le cas de l'alginate riche en unités guluroniques (rapport G / M élevé). Cette propriété est très importante pour la compréhension de la sorption des métaux, la stabilité du métal lié au biopolymère et la structure du matériau de gel (lorsque l'alginate n'est utilisé que pour le piégeage de métaux catalytiques).

- **La formation des billes :**

La procédure consiste à dissoudre un biopolymère dans un solvant approprié (solution acide pour le chitosan, l'eau pour l'alginate) avant que la solution visqueuse ne soit répartie goutte à goutte dans le bain de coagulation. La coagulation consiste en: (a) une étape de neutralisation en utilisant une solution alcaline concentrée (généralement NaOH) pour le chitosan, ou (b) la gélification ionotrope des gouttes de biopolymères, en utilisant une solution de chlorure de calcium, ou d'acide chlorhydrique, des sels métalliques tels que le chlorure de cuivre de sodium, ou des sels métalliques tels que le chlorure de cuivre pour l'alginate de sodium, et les sels de molybdate ou le polyphosphate pour le chitosane..

Protocol expérimental de gélification

II.3.2 Protocol expérimental de combustion

- **Billes d'hydrogels :**

Les billes d'alginate gélifiées par le vanadium (V) et M^{2+} (M= Zn) sont obtenues par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'un mélange broyé d'alginate et pentoxyde de vanadium

V_2O_5 à 2% en poids avec un ratio de 1:2 respectivement. Dans une solution 0,05 M de $ZnCl_2$ à l'aide d'un doseur de liquide à seringue munie d'une aiguille de 0,8 mm de diamètre. La gélification est instantanée dès le contact de la goutte avec la solution cationique. La coulée doit être régulière, afin d'obtenir une bonne reproductibilité, et doit être dispersée dans toute la surface du cristallisoir afin d'éviter que les billes ne s'agglutinent dès leur formation. Les microsphères d'hydrogels sont laissées dans la solution de gélification pendant 12 h. Ces billes ont un diamètre similaire d'environ 3 mm.

- **Xérogels**

Les hydrogels obtenus ont été séchés à température ambiante sous air afin d'obtenir des xérogels correspondants.

- **Traitement thermique :**

L'objectif de ce traitement thermique est de libérer la matrice inorganique en se débarrassant de la partie organique afin d'obtenir l'oxyde mixte désiré. Les xérogels étaient objets de traitement thermique dans un four programmable pendant deux heures sous air. La température de calcination influence les propriétés des matériaux. En effet les échantillons sont calcinés à 500°C. La **figure IV.3** présente le schéma de synthèse d'oxyde mixte de Zinc Vanadium (Zn-V) par gélification.

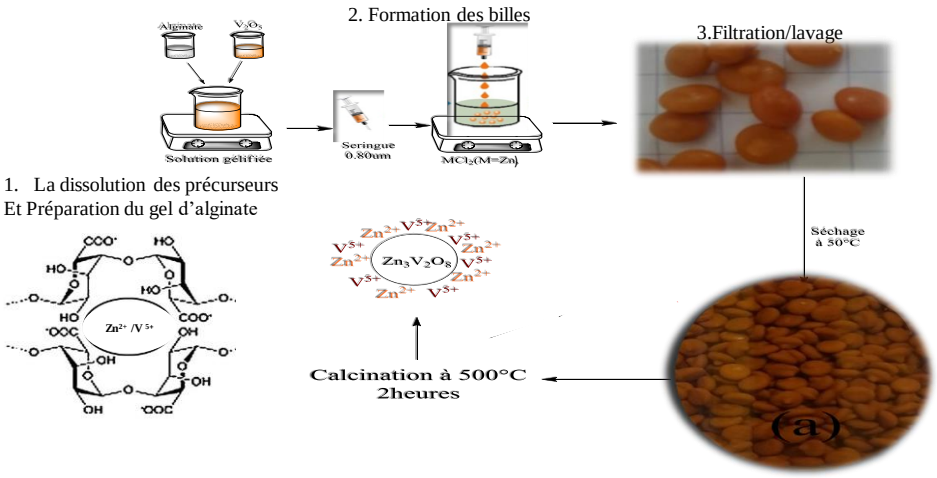


Figure IV. 3: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Gélification

II.4 Synthèse par mécano synthèse :

II.4.1 Principe de synthèse par voie mécanique :

La mécanosynthèse ("mechanical alloying") se définit comme un procédé de synthèse à sec par broyage d'un mélange des poudres d'oxydes purs ou combinés dans un broyeur à haute énergie. La température nécessaire en mécanosynthèse est basse, ce qui permet un grossissement lent des particules formées. La mécanosynthèse connaît actuellement un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. La mécanochimie étudie par ailleurs les modifications de réactivité chimique des solides après ou au cours d'un traitement mécanique. (Mécanosynthèse de composés et de composites Nanocristallins)

Protocol expérimental de mécanosynthèse:

L'oxyde de Zinc (ZnO) et V_2O_5 ont été utilisés comme oxydes de départ. Ils ont été mélangés stoechiométriquement selon la réaction ci dessous:

$$3ZnO + V_2O_5 \rightarrow Zn_3V_2O_8$$

Le procédé a été effectué à température ambiante dans l'air, en utilisant un broyeur de paillasse compact, multifonctionnel (Le vibro-broyeur MM 200 (**figure IV.4**)) équipé par deux bols de broyage en acier avec couvercle emboîté (25 cm^3).



Figure IV. 4: Le Vibro-broyeur MM 200

Le processus a commencé avec 5 g de mélange placé dans un flacon avec des billes en acier trempé de 7 mm de diamètre. Le rapport pondéral poudre : billes était de 1:10. Afin d'éviter la surchauffe excessive des flacons. Les expériences ont été réalisées en cycles de 30 min de fraisage suivi de 10 minutes de repos. Le temps total de mouture était en hausse à 10 h et une fréquence de 25Hz.

La transformation de phase pendant le processus de fraisage était suivie à différents temps de broyage (1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 10h) et différentes fréquences : 15, 20 et 25Hz. La **figure IV.5** présente le schéma de synthèse d'oxyde mixte de Zinc Vanadium (Zn-V) par gélification.

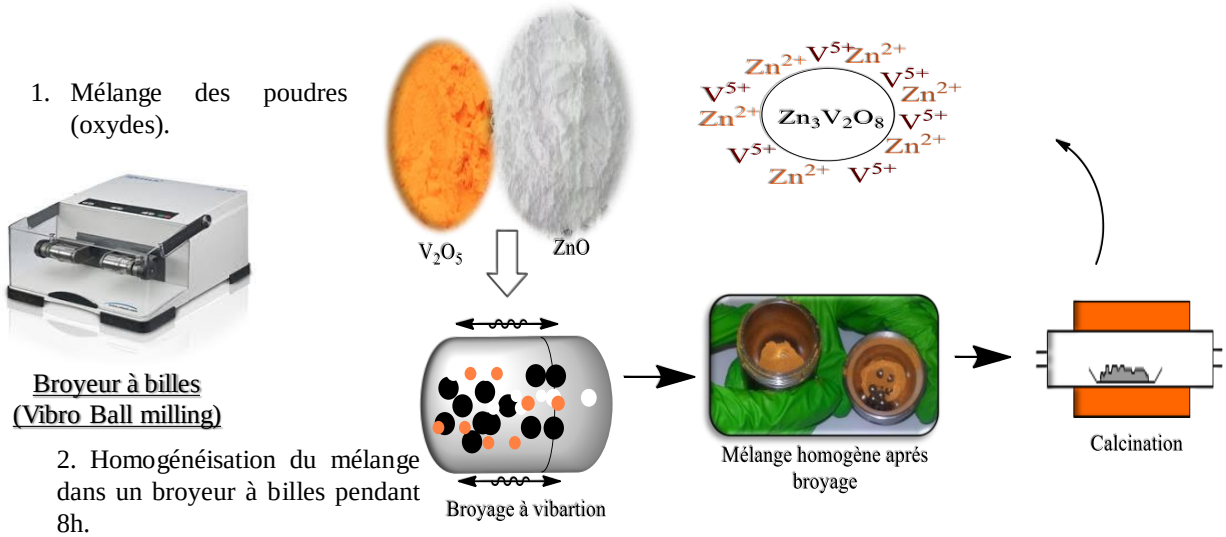


Figure IV. 5: Schéma de préparation d'oxyde mixte de Zn-V par Mécanosynthèse

III Caractérisation d'oxyde mixte de Zinc et Vanadium :

III.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La formation de la phase cristalline souhaitée ainsi que l'éventuelle présence de phases parasites a été vérifiée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. L'indexation des pics ainsi que l'analyse de la position et de l'intensité des raies de diffraction permettent d'établir avec précision les paramètres de la structure cristalline.

La **figure IV.6** montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X des oxydes mixtes de zinc-vanadium synthétisés par la précipitation (ZVO@PRE), la combustion (ZVO@COM), la mécanosynthèse (ZVO@MEC) et la gélification par l'alginate (ZVO@GEL). Les principales positions des pics de diffraction DRX de tous les échantillons coïncidaient avec celles de la phase $Zn_3V_2O_8$, conformément au Comité mixte sur les normes de diffraction des poudres (carte JCPDS N° 34-0378). Les paramètres de réseau sont : a = 6,28 (8) Å, b = 11,53 (6) Å et c = 8,28 (2) Å [Z = 4] (JCPDS 34-0378): le pic de diffraction présentant la phase $Zn_3V_2O_8$ est dominant parmi les autres. A l'exception d'une phase secondaire observée dans le diffractogramme de ZVO@GEL. Elle est attribuée à la phase $Zn_2V_2O_7$ (JCPDS 016-0830). Nous constatons également que les raies de diffractions des échantillons synthétisés par les quatre voies de synthèse présentent des raies très intenses et fines renseignant sur la bonne cristallinité des matériaux.

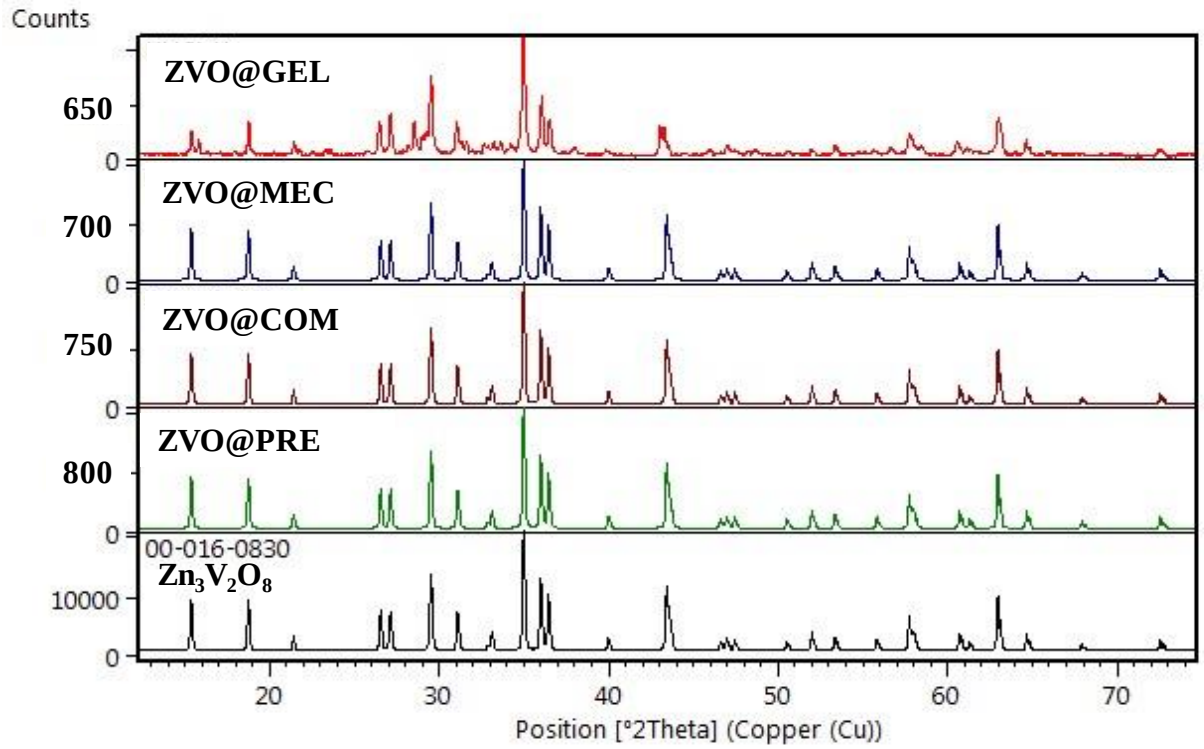


Figure IV. 6: Les diffractogrammes d'oxyde mixte de zinc vanadium synthétisé par les quatre voies

Ainsi, l'influence de la voie de synthèse sur la taille des cristallites et sur la contrainte des échantillons préparés a été suivie en utilisant la méthode de Williamson-Hall décrite dans la méthodologie[7,8]. La **figure IV.7** montre des graphes correspondant aux oxydes mixtes de zinc-vanadium synthétisé par les quatre voies de synthèse. A l'issue des résultats, regroupés dans le **tableau IV.1**, nous remarquons qu'effectivement la méthode de synthèse affecte la taille des cristallites qui varie entre 79 et 130 nm toute en variant la voie de préparation. En plus, des valeurs presque identiques de la contrainte (entre 0.07 % et 0.13 %) ont été observées dans tous les échantillons. Cependant, une valeur de contrainte relativement élevée est obtenue dans le cas de l'échantillon préparé avec la méthode de combustion. Selon la littérature la déformation/contrainte pourrait être expliqué par la présence des défauts du réseau cristallin; tels que les erreurs d'empilement, le déplacement…

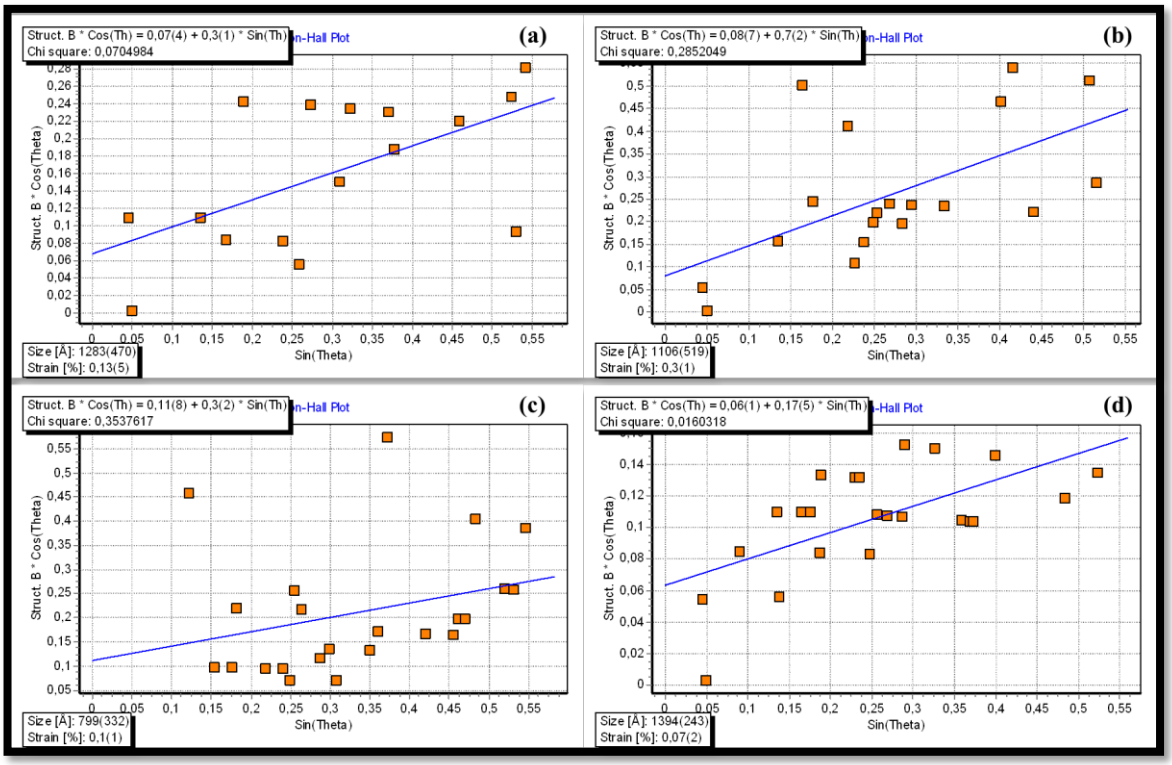


Figure IV. 7: Courbes de Williamson-Hall de $Zn_3V_2O_8$; (a) ZVO@PRE, (b) ZVO@COM, (c) ZVO@GEL et (d) ZVO@MEC

Nous concluons, selon les résultats, que les différentes méthodes n'ont aucun effet sur la modification du réseau cristallin. La synthèse par gélification, peut générer des particules avec une taille des cristallites réduite de l'ordre de 79 nm.

Tableau IV. 1: Taille moyenne de cristallite et valeurs de déformation/contrainte de $Zn_3V_2O_8$ obtenus

la voie de synthèse	Ordonnée	Pente	Tailles des cristallites (nm)	Contrainte (%)
Précipitation	**0.3**	**0.7**	**128.3**	**0.13**
Combustion	**0.7**	**0.08**	**110.5**	**0.3**
Gélification	**0.3**	**0.11**	**79.9**	**0.1**
Mécanosynthèse	**0.17**	**0.06**	**139.4**	**0.07**

III.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les oxydes mixtes obtenus par les quatre voies de synthèse ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage afin de caractériser leurs morphologies et examiner la topographie de leurs surfaces.

La **figure IV.8** présente les images du MEB d'oxyde mixte de zinc-vanadium préparé par la voie de précipitation. Ce matériau est composé essentiellement des nanostructures florées avec un diamètre moyen d'environ 1µm.

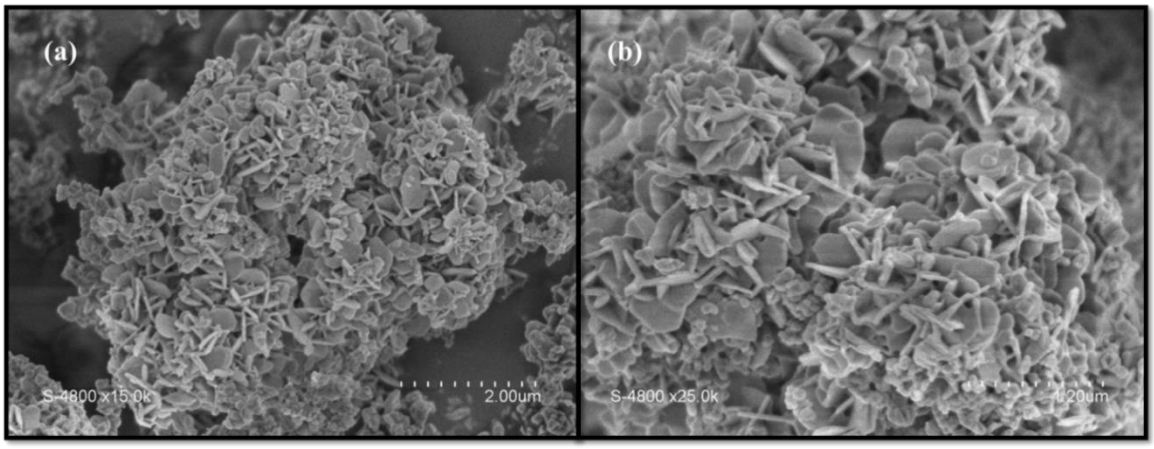


Figure IV. 8: Images MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie de précipitation

L'image agrandie de la **figure IV.8** (**b)** montre clairement la morphologie florée de la surface, à partir de laquelle on peut voir que des dizaines de nano-feuilles 2D avec une longueur latérale

d'environ 500 nm et une épaisseur d'environ 10 nm) sont croisées les unes avec les autres et ont formé des microsphères florées par auto-montage.

La **figure IV.9** présente les images MEB d'oxyde mixte de zinc-vanadium préparé par voie de combustion. Les images de MEB révèlent des nanoparticules étroitement liées qui ont tendance à former des cavités. Cette morphologie de réseau bien définie en forme d'éponge se forme des nanoparticules de taille entre 78 et 150 nm.

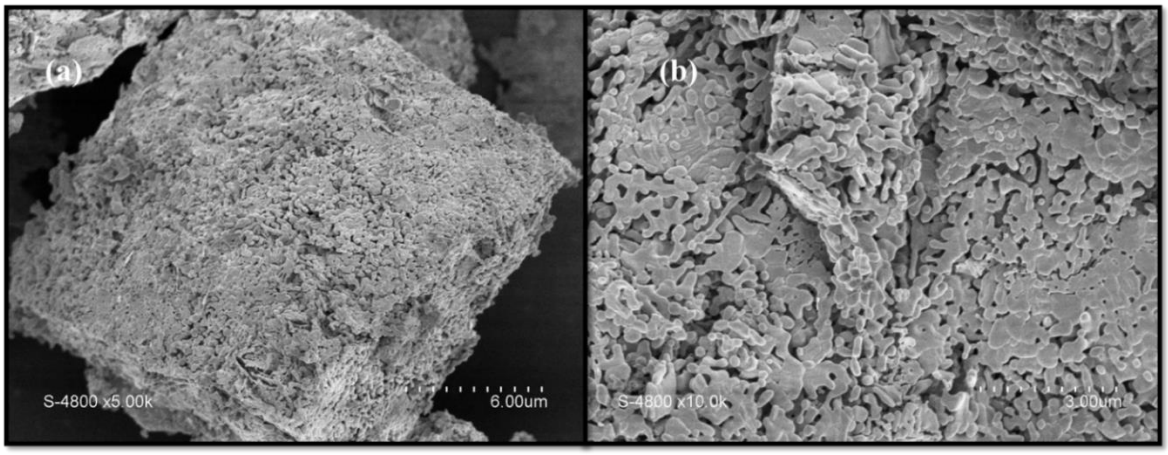


Figure IV. 9: Les images MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie de combustion

La **figure IV.10** présente les images MEB d'oxyde mixte de zinc vanadium obtenu par voie mécanique. Les particules sont agglomérées sous forme des nano-plaques. La taille des particules varie entre 80 et 120 nm.

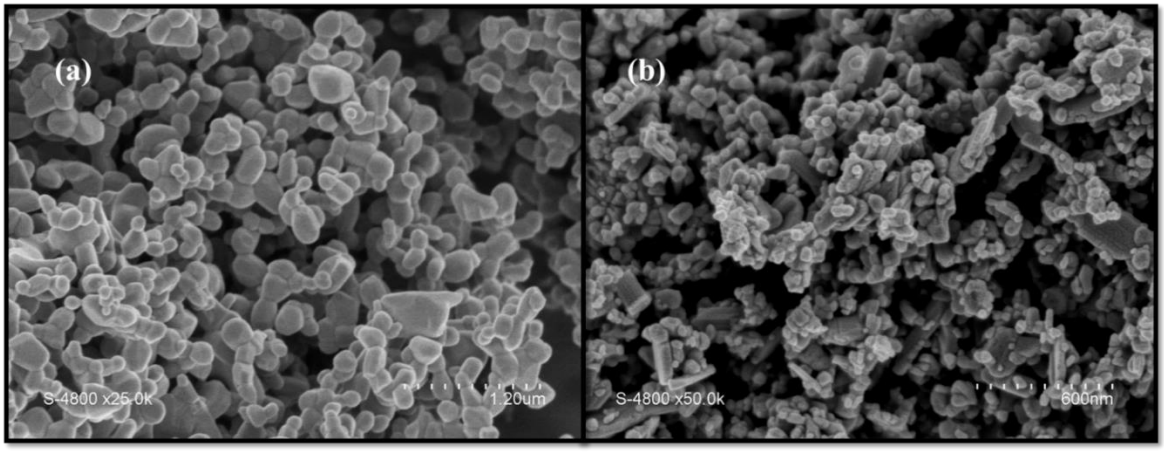


Figure IV. 10: Les images MEB de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie mécanique

La **figure IV.11** présente les résultats du MEB de l'oxyde mixte de zinc-vanadium synthétisé par gélification. Les nanoparticules de taille variant entre 400 et 700 nm sont bien dispersées et s'agglomèrent en formes des petites sphères.

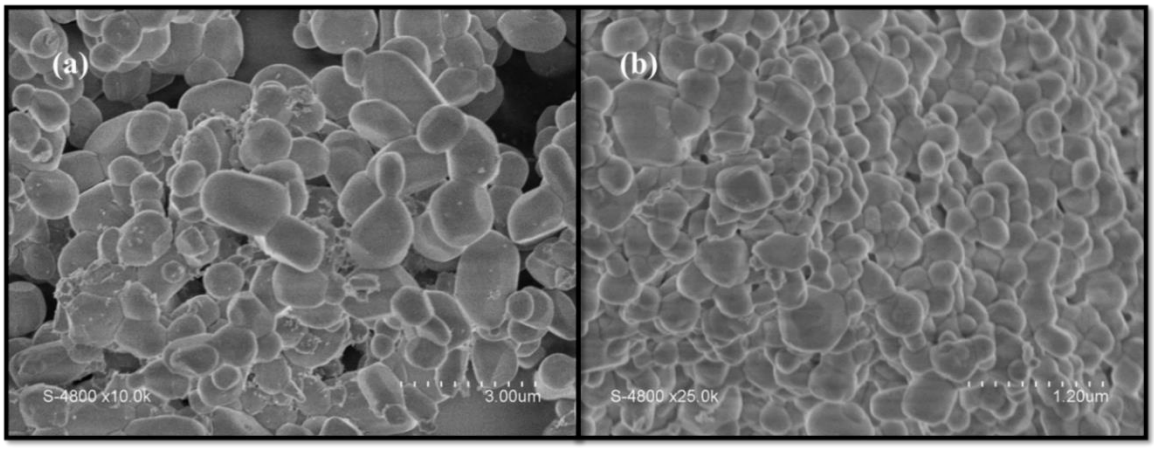


Figure IV. 11: Les images MEB du $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par voie de gélification

III.3 Composition, surface et taille des cristallites

La composition chimique des oxydes mixtes obtenus est vérifiée par la dispersion d'énergie par spectroscopie à rayon X. Les résultats EDX dans le **tableau IV.2** confirme la composition en zinc (Zn), vanadium (V) et oxygène (O) des oxydes mixtes obtenus par les quatre voies.

Tableau IV. 2: Composition, surface et taille des cristallites

Voie de synthèse	La composition élémentaire par EDX (% atomique)			Surface BET m^2/g	Taille des cristallites DRX (nm)
	Zn	V	O		
Précipitation	25	34	42	32	97.7
Combustion	26	32	40	25	110.5
Mécanosynthèse	27	36	42	40	60.3
Gélification	24	31	45	48	50.6

En plus le **tableau IV.2** présente la surface spécifique des oxydes mixtes analysé par Théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET). On remarque que la surface change avec le changement de voie de synthèse ainsi, la grande surface est donnée par la voie de gélification par 48 m^2/g.

Par la voie mécanique on a une surface de 40 m^2/g, 32 m^2/g et 25 m^2/g par combustion et gélification respectivement.

La voie de synthèse a aussi influencé la taille des cristallites dont on a eu 97.7 nm, 110.5 nm, 60.3 nm et 50.6 nm par précipitation, combustion, mécanosynthsèe et gélification respectivement (**tableau IV.2**)

III.4 Spectrométrie photo-électronique X (SPX)

La pureté et l'état d'oxydation des oxydes mixtes obtenus, ainsi que leurs formules empiriques sont déterminées par SPX. La **figure IV.12**, **figure IV.13** et **figure IV.14** présentent les résultats d'SPX des oxydes mixtes de zinc vanadium obtenu par les quatre voies de synthèse.

La composition obtenue par l'EDX est confirmée par les résultats de l'SPX, comme le montre la **figure IV.12** dont les oxydes mixtes obtenus par les quatre voies de synthèse se composent de zinc, vanadium et oxygène. A part le pic de C1s, il est apparu à environ 284,78 eV correspondant à l'impureté de l'analyse ou au carbone formé lors de la calcination.

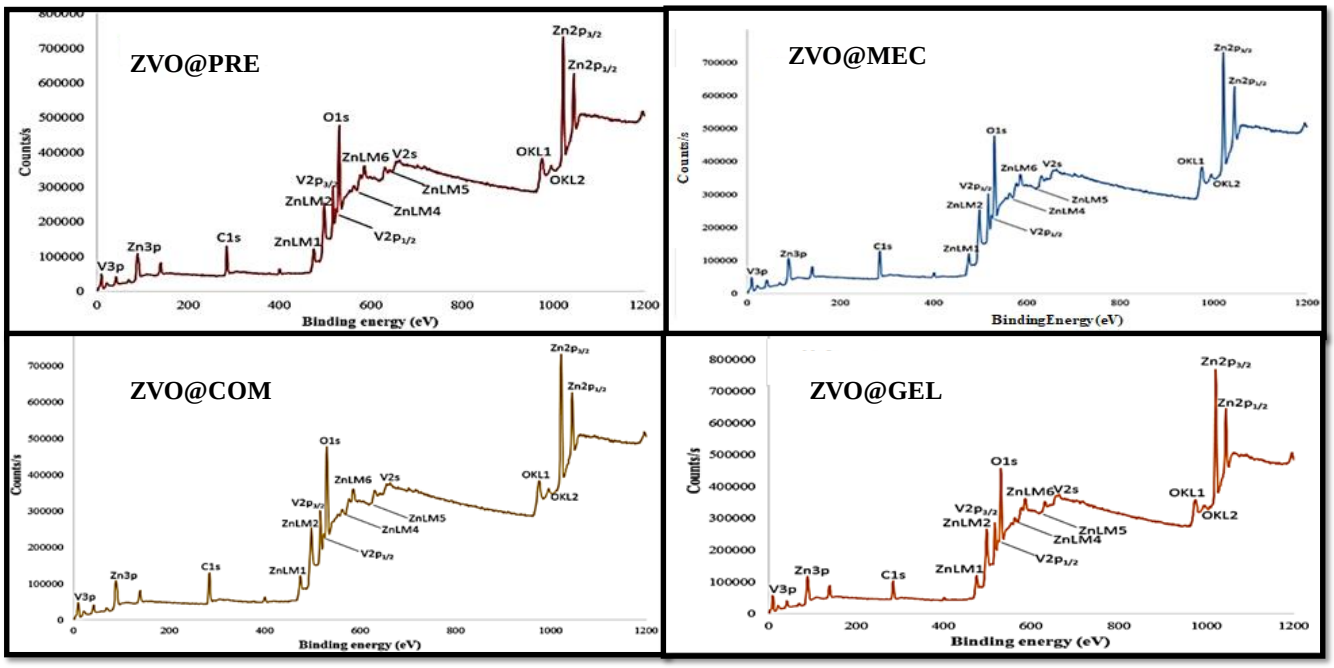


Figure IV. 12: Composition d'oxyde mixte de zinc vanadium par SPX

Les pics des trois éléments constitutifs du $Zn_3V_2O_8$ tels que : Zn (Zn $2p_{3/2}$), V (V $2p_{3/2}$) et O (O1s) apparaissent respectivement à 1021,37, 517,04 et 530,16 eV. La **figure IV.13** montre le spectre Zn 2p à haute résolution. Ainsi, deux énergies de liaison à environ 1021,5 et 1044,6 eV pourraient être attribuées à Zn 2p3/2 et Zn 2p1/2 de Zn^{2+}, respectivement[9].

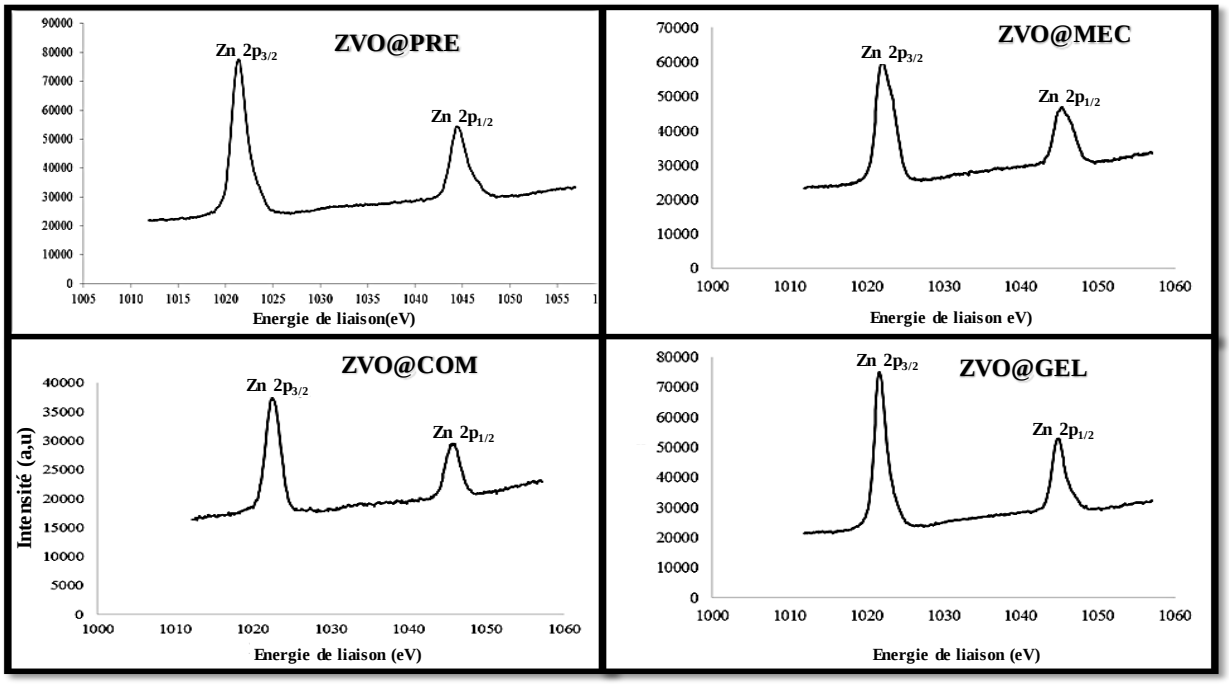


Figure IV. 13: Spectres SPX de Zn 2p des oxydes mixte de zinc vanadium

Les pics d'énergie de liaison les plus élevés situés à environ 525,9 et 518,2 eV (**figure IV.14**) sont le résultat d'une V 2p1/2 et V 2p3/2, respectivement. Ces pics sont caractéristiques de la présence d'ions V^{5+} [10]. En outre, le spectre O1s à haute résolution peut être résolu en trois pics à 530,8, 531,7 et 533,3 eV. Le premier et le dernier pic sont attribués à l'oxygène de la structure car l'oxygène a deux environnements locaux différents (O-Zn et O-V). Le pic à 531,7 eV est lié à l'oxygène adsorbé. Cependant, il est fort probable qu'il y ait un échange électronique dynamique entre le zinc et le vanadium, qui est à l'origine peut être d'une performance catalytique exceptionnelle pour le $Zn_3V_2O_8$.

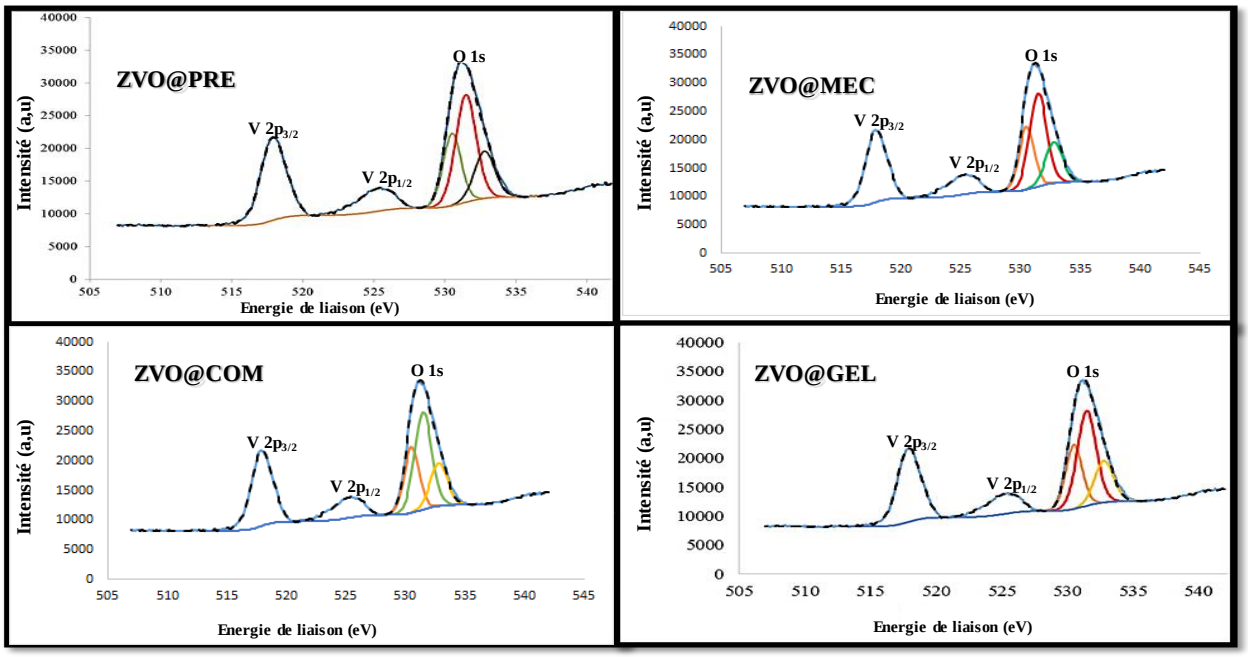


Figure IV. 14: Spectres SPX de V 2p et O 1s des oxydes mixte de zinc vanadium

IV Conclusion :

D'après les résultats obtenus, on constate que la méthode de synthèse joue un rôle primordial dans la morphologie ainsi que la taille des particules obtenus, tandis qu'on peut obtenir la même phase cristalline. Ainsi, la voie de synthèse par gélification en utilisant les alginates est une voie prometteuse pour obtenir des nanoparticules des oxydes mixtes d'une grande surface spécifique, de plus que c'est une voie respectueuse de l'environnement. Dans les chapitres qui suivent, on verra l'impact de la méthode de synthèse sur les performances catalytiques d'oxyde mixte de zinc vanadium ($Zn_3V_2O_8$).

V Références

1. Fidelis. S-H-S, Vania. T-W, Chang. S-K, Byoung. S-A, Yong. J-K, Hyunjoo. L, *Chemical Engineering Science*. 94 (**2013**) 265–270
2. María. H-C, Rafael. M, Sonia. M ; *journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 370 (**2013**) 167–174.
3. Venkata Krishnan. R, Panneerselvam. G, Brij Mohan Singh, Kothandaraman. B, Jogeswararao. G, Antony. M.P, Nagarajan. K; *Journal of Nuclear Materials.* 414 (**2011**) 393–398.
4. Junbin. S, Jinshuang. W, Wenzhi. H, Yu. H, Xin. Z, Lifen. L, Jianing. J, Longhui. D, Yunya. N, Shujuan. D, Xueqiang. C ; *Journal of Rare Earths.* 35 (**2017**) 1226-1232.
5. Lysenko. E. N, Surzhikov. A. P, Vlasov. V. A, Malyshev. A. V, Nikolaev. E. V ; *J Therm Anal Calorim.* 122 (**2015**)1347–1353.
6. Gaber. A, Abdel- Rahim. M. A, Abdel-Latief. A. Y, Abdel-Salam Mahmoud. N ; *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 **(2014)** 81 – 95.
7. Kwon, S. N, Song, J, Mumm, D. R; *Ceramics International*, 37 (**2011**)1543–1548.
8. Yao, J., Shen, C., Zhang, P., Gregory, D. H., Wang, L.; *Journal of Physics and Chemistry of* Solids, 73(**2012**) :1390–1395.
9. Yin, Z.; Xiao, Y.; Wang, X.; Wang, W.; Zhao, D.; Cao, M ; *Nanoscal*e. 8 (**2015**) 508-516.
10. Shahid, M.; Liu, J.; Ali, Z.; Shakir, I.; Farooq, M ; J. *Power Sources.* 230 (**2013**) 277-281.

Chapitre V : Dépolymérisation catalytique du bois de peuplier par $Zn_3V_2O_8$

I Introduction

Comme on a cité précédemment, l'utilisation de la BLC comme source d'énergie propre et de produits chimiques a attiré l'attention ces dernières années dans le contexte de la crise de l'énergie fossile et des énergies propres[1,2].

La composition de la BLC en ; lignine, cellulose et hémicellulose varie principalement selon la matière végétale. Les hémicelluloses sui servent de lien entre la lignine et les fibres cellulosiques donnent plus de rigidité à l'ensemble du réseau cellulose-hémicelluloses-lignine[3,4]. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est un polymère hydrophobe réticulé[5] insoluble dans la plupart des solvants et assez résistant à la dégradation anaérobie. Par conséquent, un prétraitement de la BLC semble nécessaire pour dissoudre la lignine (délignification) et cliver les chaînes avant les processus enzymatiques et chimico-thermiques afin d'obtenir les importants produits chimiques de la biomasse. La délignification est étudiée récemment dans la production de pâte kraft, d'acide lactique et de bioéthanol[6-9]. Le matériau fibreux obtenu est composé principalement de cellulose (80-90%), d'hémicelluloses (5-15%) et de lignine (2,5-4%). Les technologies de préparation de pâte industrielle portent principalement sur les réactifs à base de soufre, tandis que les technologies de blanchiment sont se base principalement sur le chlore. Les deux techniques ont un impact néfaste sur l'environnement. Le majeur inconvénient de ces méthodes de prétraitement est que, par exemple, au cours de la dégradation anaérobie et chimique ultérieure, le sulfure d'hydrogène se forme, ce qui diminue la qualité des biomolécules produites. Ainsi, la délignification par l'oxygène moléculaire en milieu alcalin était largement décrite comme une technique potentielle de dégradation de la lignine en raison de son faible coût de traitement et de son efficacité énergétique[6,7,10,11]. Dans ce contexte, les effets de l'hydroxyde de sodium (NaOH), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le pression d'oxygène et de la température sur la décomposition

de la lignine sont rapportés. Il était indiqué que l'utilisation d'un co-oxydant et/ou d'un catalyseur est nécessaire dans la délignification et le prétraitement de la biomasse lignocellulosique[6,10,12,13].

Un autre moyen d'accroître le degré de délignification à l'oxygène consiste à utiliser de nouveaux catalyseurs qui pourraient accroître la dégradation de la lignine par oxydation dans l'eau sans ajouter de grandes quantités de produits chimiques. Dans ce contexte, l'utilisation d'oxydes bimétalliques dispersés recyclables pour la fragmentation de la biomasse lignocellulosique dans l'eau (pH=7) limite les problèmes liés à la corrosion des équipements en raison du faible pH des milieux réactionnels et réduit également les coûts opérationnels puisqu'aucune neutralisation supplémentaire n'est nécessaire.

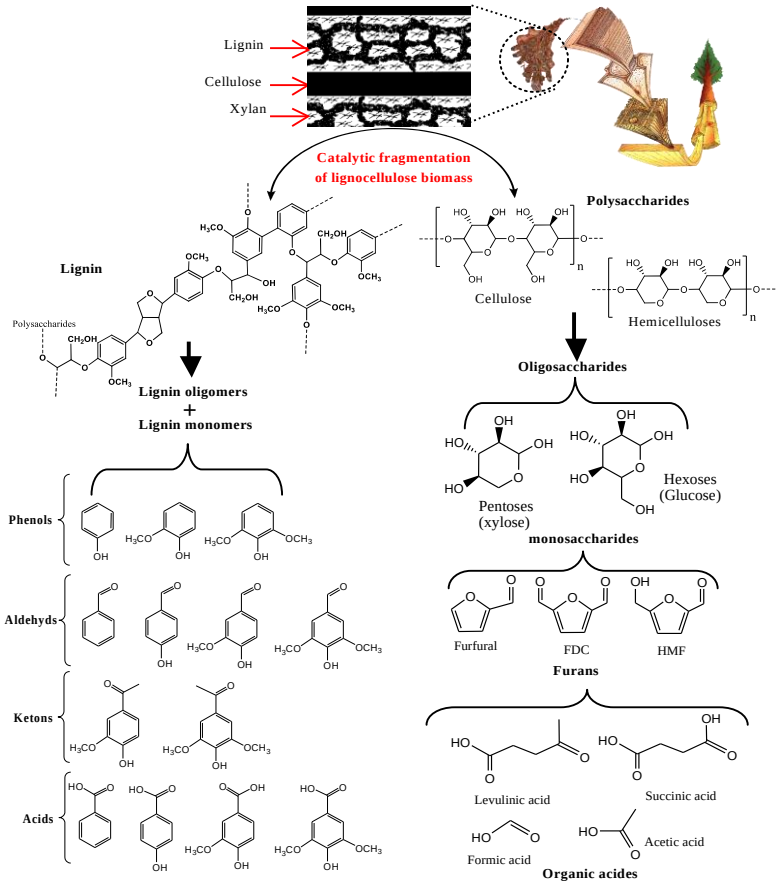


Figure V. 1: Schéma de conversion de la biomasse lignocellulosique

D'autre part, les vanadates de métaux de transition constituent une catégorie importante d'oxydes mixtes qui ont suscité un vif intérêt, notamment pour leur grand potentiel d'applications, comme dans la photocatalyse, le stockage de l'énergie, le magnétisme et les dispositifs à micro-ondes à haute performance[14-18].

Dans ce premier travail, on investit l'oxyde mixte de Zinc-vanadium ($Zn_3V_2O_8$) synthétisé par voie de précipitation (ZVO@PRE), dans le fractionnement et la conversion de la biomasse de bois de peuplier.

II Résultats et discussion

II.1 La composition du bois de peuplier étudié

Les résultats de l'hydrolyse acide montre que l'échantillon étudié se compose de : 45% cellulose, 23% lignine, 23% hémicellulose et 10.2% d'autres composés comme le montre **tableau V.1**. Cette composition chimique est en accord avec les pourcentages trouvés dans la littérature.

Tableau V. 1: Composition chimique du bois de peuplier non traité utilisé dans cette expérience (% en poids)

Teneur en lignine	
Acetyl bromure	22.6 ± 3.8
Lignine de Klason	23.4 ± 2.2
β-O-4 (µmol/g Lignine)	2346
S/G ratio	1.36
Teneur en glucides	
Cellulose	44.8± 2.5
Hémicelluloses	23.4 ± 3.1
Autres	10.2 ± 4.1

Le degré de lignification est estimé par les méthodes de lignine de Klason et de bromure d'acétyle. La teneur en cellulose est estimée à partir de la quantité de glucose contenue dans les hydrolysats de lignine de Klason. La teneur en hémicellulose est estimée à partir des quantités

de xylose, d'arabinose, de galactose, de mannose et d'acide uronique. La lignine est un polymère aromatique dans lequel les unités monomères guaïacyles (G) et syringyles (S) propane sont reliés par des liaisons C-O-C et C-C, avec des groupes fonctionnels carbonyle et méthoxy. La lignine de peuplier est composée d'unités G et S avec un rapport S/G de 1,36. La teneur en liaison β-O-4 (alkylaryléther, la structure la plus abondante dans la lignine), déterminée par thioacidolyse est de 2350 µmol/g de lignine (**tableau V.1**). Ces résultats sont en accord avec les travaux précedents. Par conséquent, le clivage des liaisons C-O-C et C-C (β-O-4 ; β-5 ; β-β ; 5-O-4 et 5-5) des unités G- et S-propane sont des facteurs importants dans la dépolymérisation chimique de la lignine.

II.2 Le fractionnement catalytique et conversion du bois de peuplier

Le fractionnement du bois de peuplier a produit trois fractions. La fraction soluble en eau (E-Sol), fraction soluble en Diclorométhane (DiCl) et le Résidu (Résidu). La **figure V.2** présente le pourcentage de chaque fraction en système catalytique et système sans catalyseur.

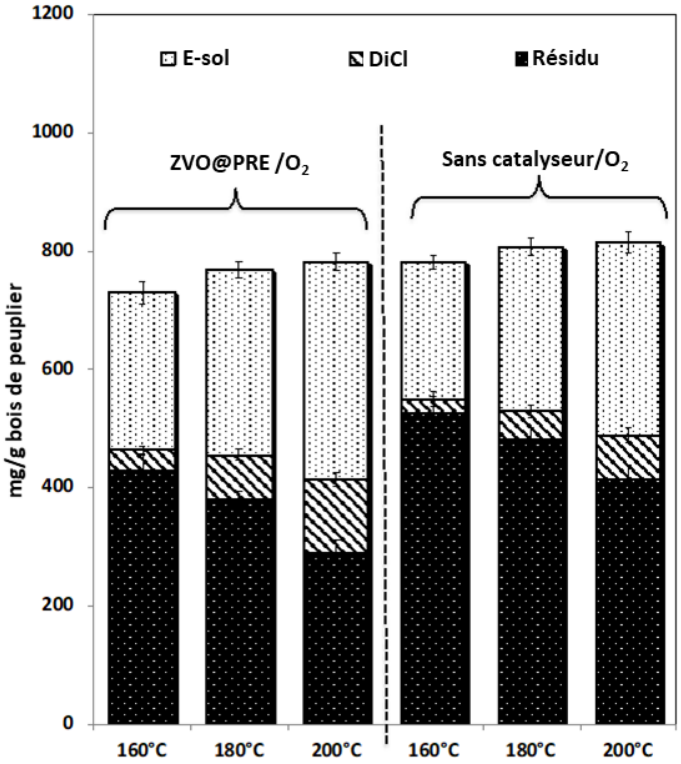


Figure V. 2: Le fractionnement du bois de peuplier en présence et absence du catalyseur (ZVO@PRE)

En présence d'oxyde mixte de zinc vanadium synthétisé par précipitation (ZVO@PRE), on a obtenu 290 mg/g de résidu, 368 mg/g d'E-Sol et 126 mg/g de DiCl à 200°C. Par contre en absence du catalyseur, 414, 325mg/g n'était pas converties. Ces résultats montrent que l'oxyde mixte choisit est un catalyseur hétérogène performant pour le fractionnement du bois de peuplier.

Pour identifier les produits obtenus, chaque fraction est analysée séparément. La fraction DiCl est analysé par Chromatographie en phase Gazeuse et Spectrométrie de Masse (CG-SM) comme indiqué dans le **chapitre II**.

La **figure V.3** illustre le rendement des produits dans la fraction DiCl. On observe qu'après 240 min à 200°C la conversion de lignine en produits aromatiques dépasse 56 mg/g en présence d'oxyde mixte de zinc vanadium et 32 mg/g en absence du catalyseur.

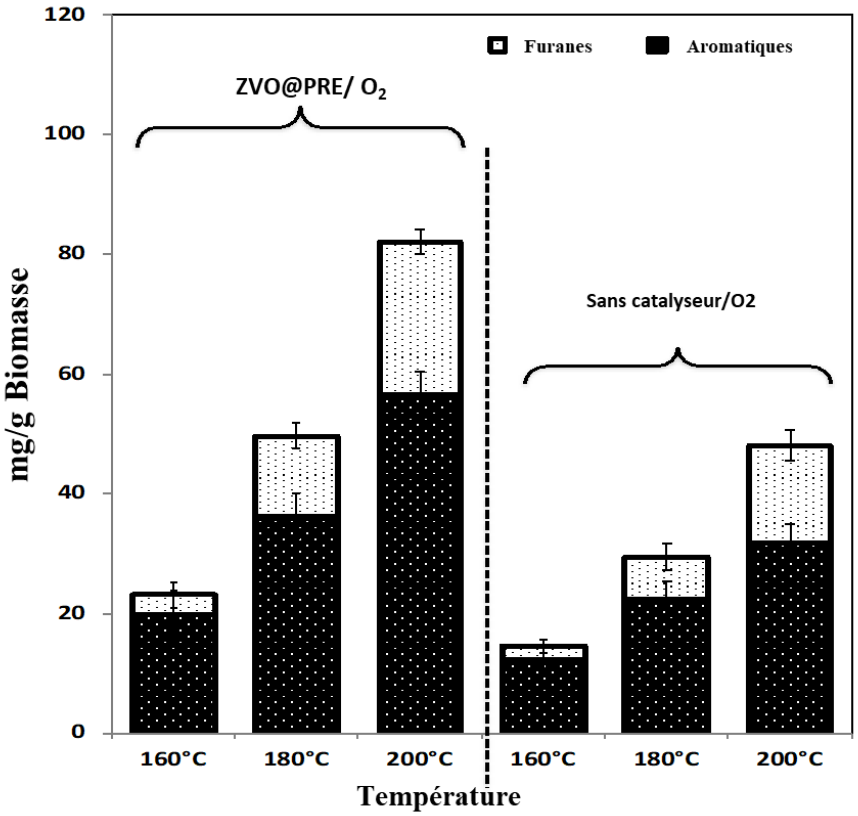


Figure V. 3: Rendement des produits de la fraction DiCl par le CG-SM

Ainsi la fraction E-sol est analysé par HPLC, et les résultats sont donnés dans le diagramme représenté dans la **figure V.4.**

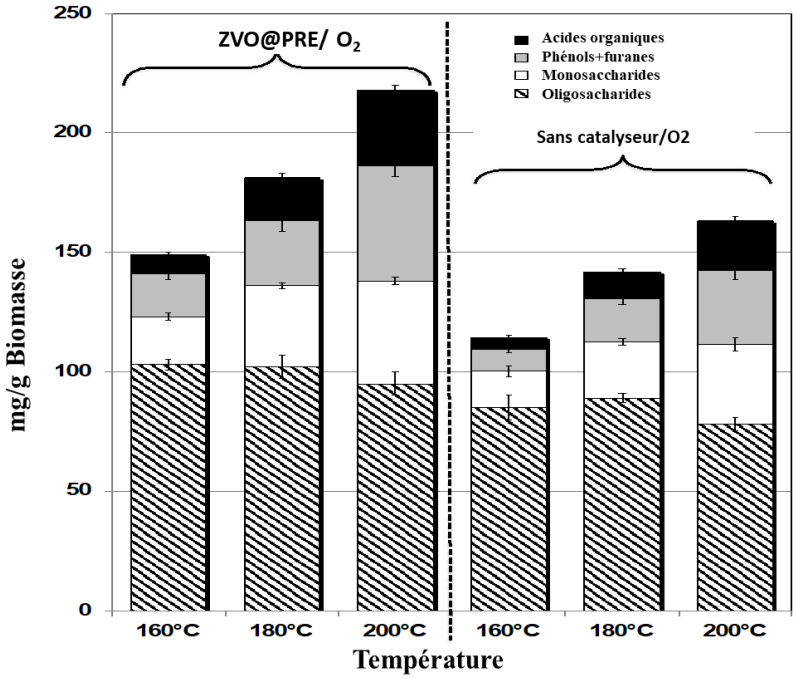


Figure V. 4: Composition de la fraction E-Sol

La **figure V.4** montre la composition chimique de la fraction soluble dans l'eau (E-Sol). Cette fraction contient un mélange d'oligomères, monosaccharides (xylose et glucose), acides organiques (acide acétique, acide formique, etc.), furanes (furfural et HMF) et certains phénols. Le rendement de ces composés dépend des conditions de la réaction catalytique.

Ces résultats indiquent que la matrice lignine-bois est plus dépolymérisée sur l'oxyde ZVO@PRE en la comparant avec la lignine extraite, ce qui peut être dû à la forte teneur en liaisons β-O-4 dans la matrice lignocellulosique du bois comme décrit dans les travaux précédents.[27-29] La dépolymérisation du lignine dans le bois de peuplier sur l'oxyde mixte ZVO@PRE dans l'eau a montré, une conversion de 8, 15 et 24% en poids de la lignine initiale dans le bois sous160, 180 et 200 °C respectivement.

L'oxydation catalytique des liaisons C-O-C dans le polymère de lignine a libéré de la vanilline, du phénol, de l'acide benzoïque et du syringaldéhyde comme produits principaux, bien que des

produits intermédiaires d'oxydation et de décomposition de ces composés sont ainsi obtenus en quantités différentes selon les conditions de la réaction.

Les sélectivités des produits de dépolymérisation par le ZVO@@PRE dans la fraction DiCl sont présentés dans le **tableau V.2**.

Tableau V. 2: Sélectivités des produits de dépolymérisation en présence de ZVO@PRE

Sélectivité %	Aromatiques					Furanes	
	Vanilline	Phénol	Acetosyringone	Syringaldéhyde	Acide benzoïque	HMF	Furfural
160 °C	20.66	0.86	3.67	36.38	1.67	0.16	0.62
180 °C	16.44	2.77	4.89	26.89	3.87	5.59	1.30
200 °C	18.07	7.86	5.92	20.61	4.31	13.53	1.52

Les aromatiques représentent environ 24 % du poids de lignine initiale. Ceci montre que l'association du ZVO@PRE avec l'oxydant O_2 a permis d'améliorer considérablement la dépolymérisation de la biomasse et la délignification de la lignine pour la production de monomères fonctionnels par rapport aux travaux précédents (**tableau V.3**).

Tableau V. 3: Comparaison des rendement de dépolymérisation catalytique des lignines

Biomasse	Conditions	Solvant	Catalyseur	Produits	Rendement	Ref
Lignine du bois de Pinus taeda	80 ◦C, 24 h, 0.27/1.24 MPa O_2	Méthanol	cuivre-phénanthroline et NaOH	Acide vanillique, vanilline	3.5 wt %, 12.6 wt %	**[50]**
Lignine de Kraft	170 ◦C, 0.3 h, 0.5 MPa O_2	Méthanol-eau et H_2SO_4	$H_3PMo_{12}O_{40}$	Vanilline, vanilline méthylique	5 wt %	**[51]**
Lignine de Kraft	170 ◦C, 1 h, 1.0 MPa O_2	Méthanol-eau et H_2SO_4	$CuSO_4$;$FeCl_3$; $CuCl_2$; $CoCl_2$	Vanilline, vanilline méthylique	6.3 wt %	**[52]**
Organosolv beech wood lignin	200W, 5–30 min, H_2O_2	NaOH solution	La/SBA-15	Vanilline, syringaldéhyde	9.94 wt %, 15.66 wt %	**[53]**
Organosolv lignin	185 ◦C, 24 h, 0.1 MPa O_2	Methanol	Pd/CeO_2	Vanilline, gaïacol, 4-hydroxybenzaldéhyde	5.2 wt %, 0.87 wt %, 2.4 wt %	**[54]**
Lignine de bois de peuplier	200°C; 4h, 100KPa 10%O_2/90%N_2	Eau	ZVO@PRE	vanilline, syringaldéhyde, phénol, acétosyringone, acide benzoïque	24 wt%	Notre travail

Ainsi, le résidu est analysé par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier comme présenté dans le **chapitre II**. La **figure V.5** présente les spectres obtenue pour la biomasse non traitée (a), le résidu à 160 °C (b), 180 °C (c), 200 °C (d) et la cellulose commerciale (e) dont les maximas sont attribués entre 2000 et 800 cm^{-1}. [40-42]

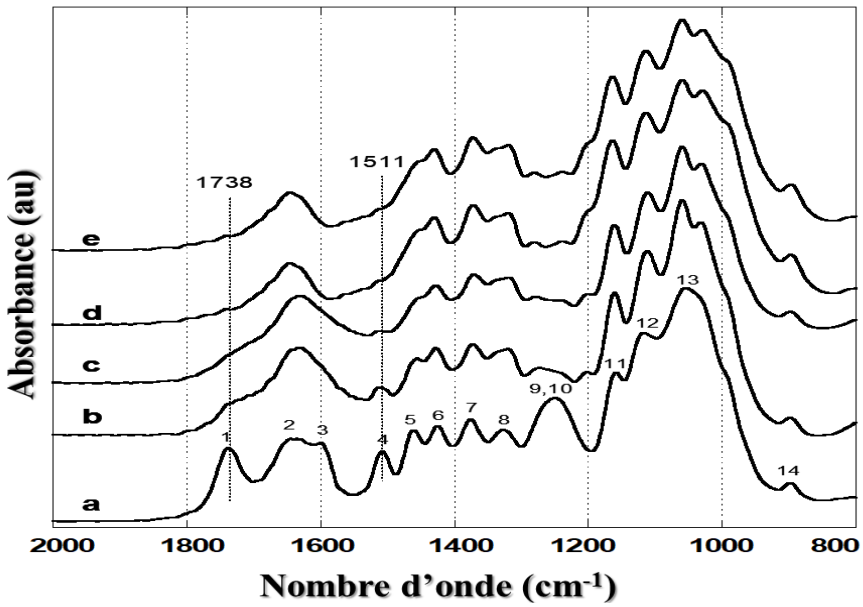


Figure V. 5: Spectres FTIR de biomasse (a), résidu 160°C (b), résidu 180°C (c), résidu 200°C (d) et la cellulose commerciale (e)

Les différentes bandes obtenues et leurs groupes fonctionnels sont présentés dans le **tableau V.4**.

Tableau V. 4: Bandes d'adsorption de biomasse et leurs groupes fonctionnels

Bande d'adsorption (cm^{-1})	Groupe fonctionnel
1738/1734	C=O non conjugué dans les xylanes (hémicelluloses)
1738	La teneur élevée en xylane dans le bois de peuplier non traité
1650	O-H adsorbé et C-O conjugué
1596 et 1505/1511	Squelette aromatique en lignine
1511 et 1268	La teneur élevée en lignine
1462 et 1425	Déformation de C-H dans la lignine et les glucides
1375	Déformation de C-H dans la cellulose et les hémicelluloses
1330/1320	Vibration C-H dans la cellulose et vibration C-O dans les dérivés de la syringyle
1268	Etirement C-O dans la lignine et dans les groupes méthoxyles aromatiques guaïacyles
1244	Anneau de syringyle et étirement C-O en lignine et xylane
1158	Vibration C-O-C dans la cellulose et les hémicelluloses
1122	Squelette aromatique et étirement C-O
1048	Etirement C-O en cellulose et hémicelluloses
898	C–H deformé en cellulose

Les spectres infrarouges changent significativement en modifiant les conditions de la réaction. La **figure V.5**, montre que les intensités des bandes de xylane à 1738 cm-1 et des bandes de lignine à 1511,4 1268,9 et 1244 cm-110 diminuent considérablement lorsque la température augmente de 160 à 200 °C.

Dans le cas du résidu récupéré du bois traité au ZVO@PRE/O_2 à 200 °C, on observe une ressemblance entre le spectre du résidu et celui de la cellulose microcristalline (**figure V.5**), ce qui indique une élimination sélective du xylane et lignine. Ceci indique que la fraction solide est essentiellement constituée de cellulose (~96%) avec quelques impuretés de lignine et xylane. En outre, la dépolymérisation de bois de peuplier à 200 °C par le ZVO@PRE en présence d'O_2 a produit des oligosaccharides de masse molaire élevée et des concentrations élevées d'HMF, vanilline, syringaldéhyde…etc, sans modifier la cellulose (~66% de la cellulose initiale). La lignine est alors dépolymérisée par le clivage des liaisons β-O-4 et/ou la déméthoxylation. On a calculé les rapports de la hauteur des pics de lignine à 1511 cm^{-1} contre les pics à 1462 et 1425 cm^{-1} (dus au C-H et à la déformation du méthyle et du méthylène). Les rapports des hauteurs des pics à 1511 et 1462 ont diminué de 0,74/0,72 à 0,62 sous 160 et 180 °C, respectivement, alors qu'à 200 °C, ce rapport atteint 0,22 après la délignification catalytique du bois en présence du ZVO@PRE/O_2. En revanche, le rapport entre les pics à 1511 et 1427 cm^{-1} a diminué de 1,55 avec du bois non traité à 0,59, 0,28 et 0,03 après traitement en présence de ZVO@PRE/O_2 à 160, 180 et 200 °C, respectivement. Ainsi, une faible diminution du rapport de hauteur au pic 1511 contre 1462 après les réactions à 160 et 180 °C par rapport à la réaction catalytique effectuée à 200 °C, ce qui peut être dû à la déméthylation de la lignine. Il est évident que la réaction d'alkylation avec le méthanol résulte certainement de la déméthoxylation par le clivage des liaisons aromatiques C-O-C du groupe méthoxy -C-O-CH_3.[43] La forte diminution du ratio I1427/I1511 peut être attribué au clivage de la lignine β-O-4 et les bandes glycosidiques du xylane, comme observé dans les résultats précédents (**figure V.3** et **figure V.4**).

a. Bilan massique :

Un bilan massique est élaboré afin de confirmer l'efficacité du système catalytique étudié pour la dépolymérisation du bois de peuplier. La **figure V.6** montre le bilan massique du fractionnement du bois en présence du ZVO@PRE/O_2 à 200 °C, en se basant sur la méthode utilisée par Cheng et al.[44]

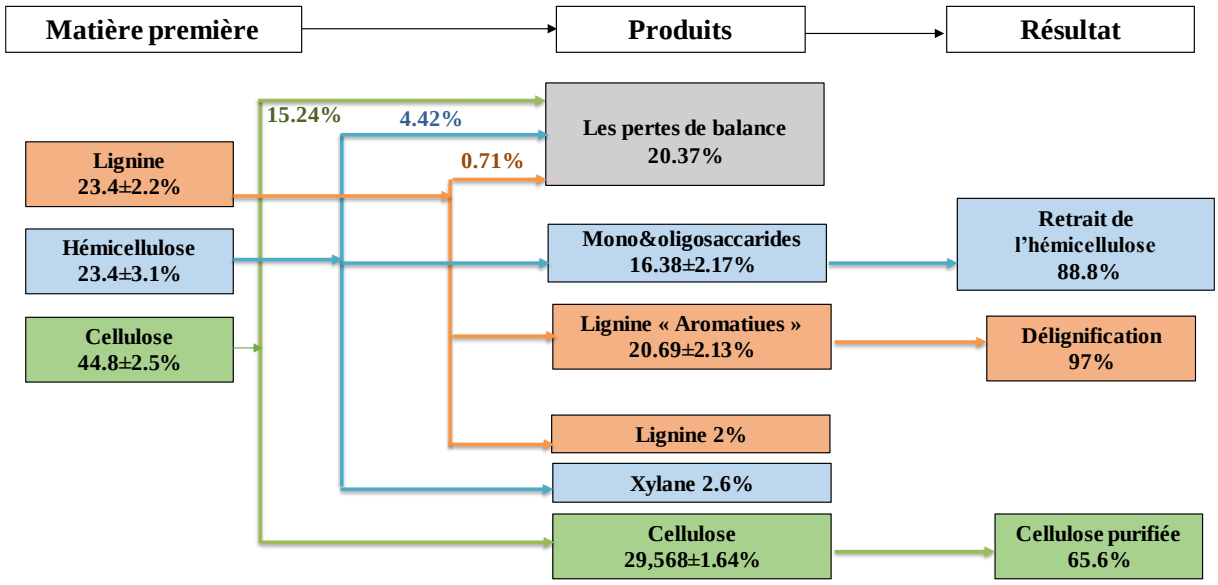


Figure V. 6: Bilan massique du fractionnement catalytique du bois de peuplier par ZVO@PRE à 200°C

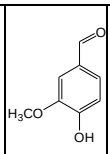
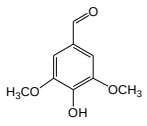
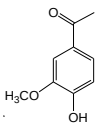
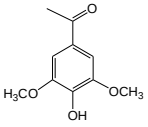
Le bilan proposé dans la **figure V.6** montre un rendement massique de presque 80% qui représente un bon bilan massique de biomasse lignocellulosique[45]. Le résidu obtenu en système catalytique à 200°C se compose de 26.56% de cellulose, 2% de lignine et 2.6% de xylane. La délignification a atteint 97% et 88% d'hémicellulose est convertie. La perte de masse obtenue correspond à 15% de cellulose, 4.42% d'hémicellulose et 0.7% de lignine. Cette perte est probablement dû aux divers processus de séparation, lavage et filtration utilisés.

II.3 Régénération et performance du $Zn_3V_2O_8$ après dépolymérisation de la biomasse

Pour obtenir des informations sur la stabilité du catalyseur ainsi que sur son activité catalytique, le ZVO@PRE est recyclé sous des conditions similaires à celles utilisées pour la délignification/dépolymérisation (200 °C, 100 kPa, 4 h). Le catalyseur est récupéré après la

réaction (voir **chapitre III**), lavé et séché à 100 °C pendant 24 h. D'après les résultats du **tableau V.5**, on déduit: (i) une légère diminution du degré de délignification avec la ZVO@PRE récupérée par rapport au ZVO@PRE fraîchement préparée ; (ii) une légère diminution de la conversion de la lignine 68 et 62%, pour le 2ème et 3ème cycle respectivement. En plus (iii) aucun effet n'est observé sur la sélectivité de la réaction en utilisant le ZVO@PRE récupérée.

Tableau V. 5: Dépolymérisation du bois de peuplier par le ZVO@PRE régénéré

Régénérations	Degré de délignification (%)	Composéss aromatiques (% Lignine initiale)	Séléctivité (%)					
								
#1*	97.2	24.2	13.5	7.9	18.1	20.6	5.8	5.9
#2	90.4	19.4	12.2	6.9	19.3	21.3	5.1	6.1
#3	86.9	16.8	13.0	7.3	17.9	19.5	5.6	5.4
#1* à 200°C avec ZVO@PRE frais , #2 et #3 avec ZVO@PRE récupéré								

Le ZVO@PRE récupéré est ainsi analysé par DRX, MEB et SPX à fin d'identifier sa structure après réaction catalytique. D'après le diffractogramme de DRX présenté dans la **figure V.7** et les images du MEB présentés dans la **figure V.8,** on conclut que l'oxyde mixte de zinc vanadium est stable mécaniquement, et cette conclusion élimine la théorie d'encrassement du matériau.

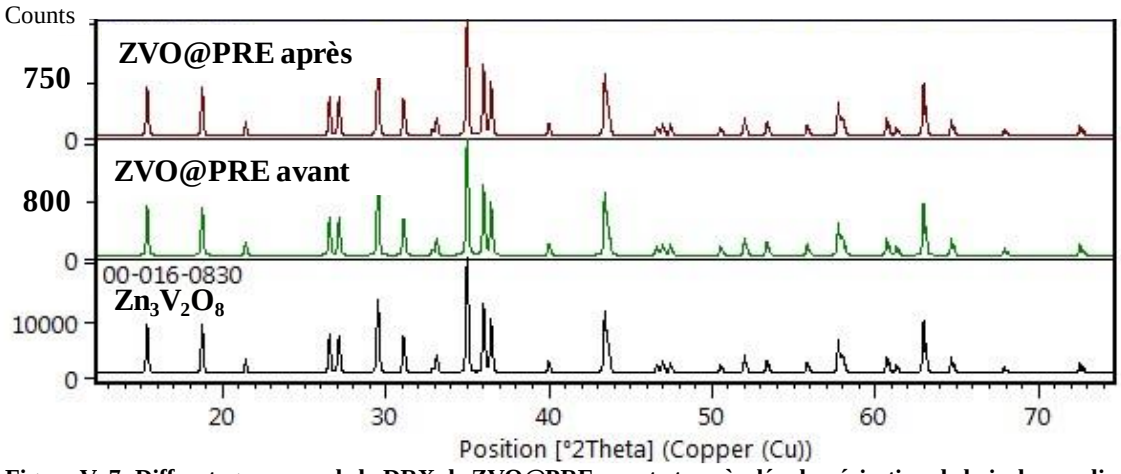


Figure V. 7: Diffractogrammes de la DRX de ZVO@PRE avant et après dépolymérisation de bois de peuplier

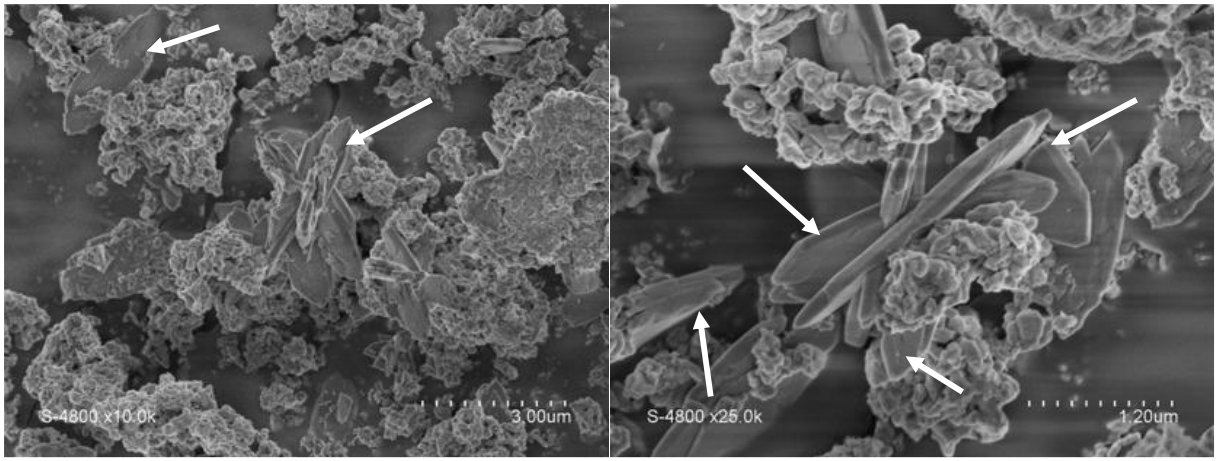


Figure V. 8: Images MEB du ZVO@PRE après dépolymérisation du bois de peuplier

Pareil pour les résultats d'SPX présentés dans la **figure V.7** révélant que les trois éléments constitutifs de ZVO@PRE conservent leur degré d'oxydation, ce qui justifie la conservation d'activité catalytique de matériau après réaction catalytique.

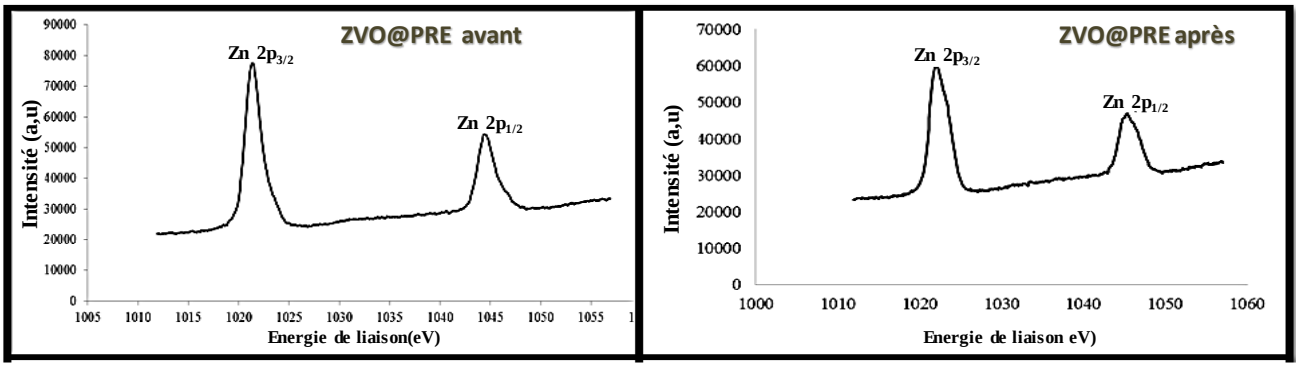


Figure V. 9: Spectres SPX de l'orbitale 2p de zinc avant et après dépolymérisation de bois de peuplier

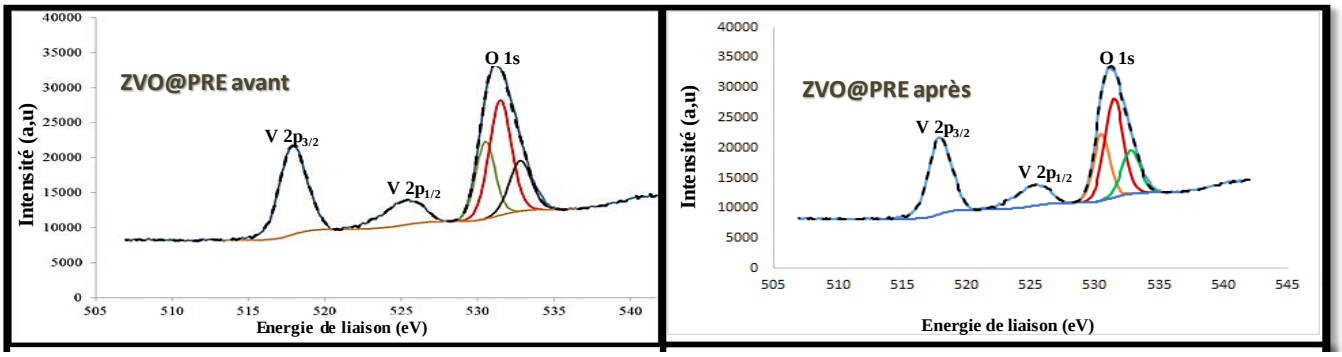


Figure V. 10: Spectres SPX de l'orbitale 2p de vanadium et O1s avant et après dépolymérisation du bois de peuplier

III Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré que l'oxyde mixte de zinc vanadium synthétisé par voie de précipitation est un oxyde ayant des performances catalytiques et sélectivité intéressantes pour la dépolymérisation oxydative de la biomasse. Le bois de peuplier est converti par un processus catalytique simple dans un réacteur batch en produits chimiques et polymères à haute valeur ajoutée. Ainsi on a étudié l'influence de la température sur la réaction. La conversion la plus élevée de la dépolymérisation de la lignine, cellulose et d'hémicellulose est obtenue à 200 °C après 4 heures de réaction. Une gamme de produits est obtenue dont les oligosaccharides, les composés aromatiques et furaniques présentent les produits majoritaires. Par conséquent, cette étude donne naissance à un nouveau catalyseur performant pour les industries du bioraffinage.

IV Références

1. Aho, A.; Kumar, N.; Eränen K.; Salmi, T.; Hupa, M.; Murzin, D.Y. Catalytic Pyrolysis of Woody Biomass in a Fluidized Bed Reactor : Influence of the Zeolite Structure. *Fuel.***2008**, *87*, 2493–2501.
2. Ji-lu, Z.; Wei-ming, Y.; Na-na, W. Bio-Oil Production from Cotton Stalk. *Energy Conversion and Management.* **2008**, *49*, 1724–1730.
3. Laureano-Perez, L.; Teymouri, F.; Alizadeh, H.; Dale, B.E. Understanding Factors That Limit Enzymatic Hydrolysis of Biomass. *Applied biochemistry and biotechnology*. **2005**, *124* (1), 1081-1100.
4. Salmén, L.; Olsson, AM. Interaction between Hemicelluloses , Lignin and Cellulose : Structure-Property Relationships. *Pulp and paper science.***1998**, *24* (3), 99–103.
5. Monties, B.; Fukushima, K. Occurrence , Function and Biosynthesis of Lignins. *Biopolymers.* **2001**, *1*, 1-64.
6. Gamelas, J. A. F.; Gaspar, A. R.; Evtuguin, D. V; Neto, C. P. Transition Metal Substituted Polyoxotungstates for the Oxygen Delignification of Kraft Pulp. *Applied Catalysis A: General.* **2005**, *295*, 134–141.
7. Federation, R. Oxidative Delignification in the Presence of Molybdovanadophosphate Heteropolyanions: mechanism and Kinetic Studies. *Applied Catalysis A: General.* **1998**, *167* (1), 123–139.
8. Pan, X.; Kadila, J.F.; Ehara, K.; Gilkes, N.; Saddler, J.N. Organosolv Ethanol Lignin from Hybrid Poplar as a Radical Scavenger : Relationship between Lignin Structure , Extraction Conditions , and Antioxidant Activity. *Agricultural and food chemistry* . **2006**, *54*, 5806–5813.
9. Sambusiti, C.; Licari, A.; Solhy, A.; Aboulkas, A.; Cacciaguerra, T.; Barakat, A. One-Pot Dry Chemo-Mechanical Deconstruction for Bioethanol Production from Sugarcane Bagasse. *Bioresource technology.* **2015**, *181*, 200–206.
10. Gamelas, J. A. F.; Pontes, A. S. N.; Evtuguin, D. V; Xavier, A. M. R. B.; Esculcas, A. P. New Polyoxometalate – Laccase Integrated System for Kraft Pulp Delignification. *Biochemical Engineering Journal.***2007**, *33* (2), 141–147.
11. Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology.* **2005**, *96*, 673–686.
12. Tavares, A. P. M.; Gamelas, J. A. F.; Gaspar, A. R.; Evtuguin, D. V; Xavier, A. M. R. B. A Novel Approach for the Oxidative Catalysis Employing Polyoxometalate – Laccase System : Application to the Oxygen Bleaching of Kraft Pulp. *Catalysis Communications.***2004**, *5*, 485–489.
13. Gaspar, A. R.; Gamelas, A. F.; Evtuguin, V.; Pascoal, C. Alternatives for Lignocellulosic Pulp Delignification Using Polyoxometalates and Oxygen : A Review. *Green chemistry*. **2007**, *9* (7), 717–730.
14. Wang, F.; Dubois, J.; Ueda, W. Catalytic Performance of Vanadium Pyrophosphate Oxides (VPO) in the Oxidative Dehydration of Glycerol. *Applied Catalysis A, General.* **2010**, *376* (1–2), 25–32.
15. Z. Yin, Y.; Xiao, X.; Wang, W.; Wang, D. ;Zhao, M. Cao. MoV2O8 Nanostructures: Controlled Synthesis and Lithium Storage Mechanism. *nanoscale*. **2016**,*8* (1), 508-516.
16. Hu, Q.; Liao, J.; Zou, B.; Wang, H. In-Situ Catalytic Formation of Graphene Decoration on Na3V2(PO4)3 Particles for Ultrafast and Long-Life Sodium Storage. *materials chemistry A.***2016**, *4* (43), *16801-16804*.
17. Qidong, L.; Yanming, Z.; Quan, K.; Qinghua, F.; Youzhong, D.; Xudong, L. Superstructure ZrV2O7 Nanofibres: Thermal Expansion, Electronic and Lithium Storage Properties. *physical chemistry chemical physics.***2016**, *18* (47), 32160-32168.
18. Hernández, S.; Thalluri, S. M.; Sacco, A.; Bensaid, S.; Saracco, G.; Russo, N. Photo-Catalytic Activity of BiVO4 Thin-Film Electrodes for Solar-Driven Water Splitting. *Applied Catalysis A, General.* **2015**, *504*, 266-271.
19. Online, V. A.; Gan, L.; Deng, D.; Zhang, Y.; Li, G.; Wang, X.; Jiang, L.; Wang, C. Zn3V2O8 Hexagon Nanosheets: A High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *materials chemistry A.* **2014**, *7* (87), 2461–2466.
20. Li, T.; Luo, J.; Honda, Z.; Fukuda, T.; Kamata, N. Sintering Condition and Optical Properties of Zn3V2O8 Phosphor. *Advances in Materials Physics and Chemistry.***2012**, *2*, 173–177.
21. Mondal, C.; Ganguly, M.; Sinha, A. K.; Pal, J.; Sahoo, R.; Pal, T. Robust Cubooctahedron Zn3V2O8 in Gram Quantity: A Material for Photocatalytic Dye Degradation in Water. *cryst Eng Comm.***2013**, *15* (34), 6745–6751.
22. Mazloom, F.; Masjedi-arani, M.; Salavati-niasari, M. Rapid and Solvent-Free Solid-State Synthesis and Characterization of Zn 3 V 2 O 8 Nanostructures and Their Phenol Red Aqueous Solution Photodegradation. *Solid State Sciences.***2017**, *70*, 101–109.
23. Xiao, L.; Zhao, Y.; Yin, J.; Zhang, L. Clewlike ZnV 2 O 4 Hollow Spheres: Nonaqueous Sol–Gel Synthesis, Formation Mechanism, and Lithium Storage Properties. *Chemistry - A European Journal.***2009**, *15* (37), 9442–9450.

24. Mazloom, F.; Masjedi-arani, M.; Ghiyasiyan-arani, M.; Salavati-niasari, M. Novel Sodium Dodecyl Sulfate-Assisted Synthesis of Zn 3 V 2 O 8 Nanostructures via a Simple Route. *Journal of Molecular Liquids.* **2016**, *214*, 46–53.
25. Jacquet, G.; Pollet, B.; Lapierre, C.; Francesch, C.; Rolando, C.; Faix, O. Thioacidolysis of enzymatic dehydrogenation polymers from p-hydroxyphenyl, guaiacyl, and syringyl precursors, Holzforschung-*International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. **1997**, *51*, 349-354.
26. Barakat, A.; Putaux, J.L.; Saulnier, L.; Chabbert, B.; Cathala, B. Characterization of arabinoxylan-DHP (dehydrogenation polymers = lignin model compounds) nanoparticles. *Biomacromolecules.***2006,** *8* (4), 1236-1245.
27. Zhigang, Y.; Ying, X.; Xia, W.; Wei, W.; Di, Z.; Minhua, C.MoV2O8 nanostructures: controlled synthesis and lithium storage mechanism. *Nanoscale.***2015**, *8* (1) 508-516.
28. Shahid, M.; Liu, J.; Ali, Z.; Shakir, I.; Farooq, M. Structural and Electrochemical Properties of Single Crystalline MoV2O8 Nanowires for Energy Storage Devices. *Journal of Power Sources***2013**, *230*, 277–281.
29. Kruse, A.; Meier, D.; Rimbrecht, P.; Schacht, M. Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (12), 4842–4848.
30. Santos, R.B.; Peter, H.; Hasan, J.; Hou-min, C. Wood Based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries. *Bioresources.* **2013**, *8* (1), 1456–1477.
31. Peng, W.; Yingjuan, F.; Zhiyong, S.; Fengshan, Z.; Menghua, Q.; Structural Changes to Aspen Wood Lignin during Autohydrolysis Pretreatment. *Bioresources.***2016**, *11* (2), 4086–4103.
32. Elias, F.; Géraldine, C.; Pierre, T.; Caroline, G.; Thibault, C. Convergent Reductive Depolymerization of Wood Lignin to Isolated Phenol Derivatives by Metal-Free Catalytic Hydrosilylation. *Bioresources.***2015**, *8* (9), 2734-2743.
33. Liu, C.; Wyman, C. E. The Effect of Flow Rate of Compressed Hot Water on Xylan , Lignin , and Total Mass Removal from Corn Stover. *Ind. Eng. Chem. Res.***2003**, *42* (21), 5409–5416.
34. Feng, J.; He, Y.; Liu, Y.; Du, Y.; Li, D. Supported Catalysts Based on Layered Double Hydroxides for Catalytic Oxidation and Hydrogenation. *Chemical Society Reviews*. **2015**,*44* (15) , 5291-5319 .
35. Sudipta, D.; Saikat, D.; Basudeb, S. Critical Design of Heterogeneous Catalysts for Biomass Valorization: Current Thrust and Emerging Prospects. *Catalysis science and technology*. **2016**, *6* (20), 7364-7385.
36. Jinliang, S.; Honglei, F.; Jun, M.; Buxing, H. Conversion of Glucose and Cellulose into Value-Added Products in Water and Ionic Liquids. *Green chemistry.***2013**, *15* (10), 2619-2635.
37. Tong, X.; Ma, Y.; Li, Y. Biomass into Chemicals: Conversion of Sugars to Furan Derivatives by Catalytic Processes. *Applied Catalysis A: General.***2010**, *385* (1–2), 1–13.
38. Wang, T.; Glasper, J. A.; Shanks, B. H. Kinetics of Glucose Dehydration Catalyzed by Homogeneous Lewis Acidic Metal Salts in Water. *Applied Catalysis A, Genera.* **2015**, *498*, 214–221.
39. Changjun, L.; Huamin, W.; Ayman M, K.; Junming, S.; Yong, W.; Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chem Soc Rev.***2014**, *43* (22), 7594-7623
40. Li, J.; Henriksson, G.; Gellerstedt, G. Lignin Depolymerization/repolymerization and Its Critical Role for Delignification of Aspen Wood by Steam Explosion. *Bioresource technology.***2007**, *98*, 3061–3068.
41. Holger, E. Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters banner.***1972**, 228–230.
42. Faix, B. O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. *International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1991**, *45*, 21–28.
43. Rodrigues, B. J.; Faix, O.; Pereira, H. Determination of Lignin Content of Eucalyptus Glotylus Wood Using FTIR Spectroscopy. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood.* **1998**, *52* (1), 46–50.
44. Reddy, A. S.; Gopinath, C. S.; Chilukuri, S. Selective Ortho -Methylation of Phenol with Methanol over Copper Manganese Mixed-Oxide Spinel Catalysts. *Journal of catalysis.***2006**, *243*, 278–291.
45. Reddy, A. S.; Gopinath, C. S.; Chilukuri, S. Selective Ortho -Methylation of Phenol with Methanol over Copper Manganese Mixed-Oxide Spinel Catalysts. *Journal of catalysis.***2006**, *243*, 278–291.
46. Zhigang, Y.; Ying, X.; Xia, W.; Wei, W.; Di, Z.; Minhua, C.MoV2O8 nanostructures: controlled synthesis and lithium storage mechanism. *Nanoscale.***2015**, *8* (1) 508-516.
47. Shahid, M.; Liu, J.; Ali, Z.; Shakir, I.; Farooq, M. Structural and Electrochemical Properties of Single Crystalline MoV2O8 Nanowires for Energy Storage Devices. *Journal of Power Sources***2013**, *230*, 277–281.
48. Azarpira, A.; Ralph, J.; Lu, F.. Catalytic alkaline oxidation of lignin and its model compounds: A pathway to aromatic biochemicals. BioEnergy Res **2013**, *7*, 78-86.

49. Voitl, T.; von Rohr, P.R. Oxidation of lignin using aqueous polyoxometalates in the presence of alcohols. ChemSusChem **2008**, *1*, 763-769

50. Werhan, H.; Mir, J.M.; Voitl, T.; von Rohr, P.R.. Acidic oxidation of kraft lignin into aromatic monomers catalyzed by transition metal salts. Holzforschung **2011**, *65*.

51. Gu, X.; He, M.; Shi, Y.; Li, Z. La-modified SBA-15/H2O2 systems for the microwave assisted oxidation of organosolv beech wood lignin. Maderas Cienc. Tecnol. **2012**, 14, 31–41

52. Deng, W.; Zhang, H.; Wu, X.; Li, R.; Zhang, Q.; Wang, Y. Oxidative conversion of lignin and lignin model compounds catalyzed by CeO2-supported pd nanoparticles. Green Chem. **2015**, 17, 5009–5018

53. Fangchao, C.; Jianping, S.;, Zhiqi, W.;, Xi, Z.;, Yingcheng, H. Organosolv fractionation and simultaneous conversion of lignocellulosic biomass in aqueous 1,4 butanediol/acidic ionic-liquids solution. Industrial Crops & Products **2019,** 138, 111573

54. Zhaoyang, Y.;Yangbing, W.; Nuwan, S;: Kapu, R.; Mark M.; A biorefinery scheme to fractionate bamboo into high-grade dissolving pulp and ethanol. Biotechnol Biofuels **2017**, 10, 38

Chapitre VI : Conversion catalytique des monosaccharides en acides organiques

I Introduction

Les acides organiques sont des composés organiques essentiels dans de nombreux secteurs industriels[1-2]. Les industries agro-alimentaires, pétrochimiques, pharmaceutiques, textiles et adhésifs, sont les principales industries qui utilisent les acides organiques. Ainsi, les acides organiques s'utilisent dans la production de plusieurs produits chimiques et matériaux pour l'industrie automobile et construction[1-3]. L'acide citrique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide galacturonique et l'acide gluconique sont les principaux acides en terme de production annuelle[4-7]. En outre, l'acide acétique est utilisé en aliments comme exhausteur de goût, agent aromatisant, acidifiant et agent de conservation [3-4]. D'autre part, les acides galacturoniques ou uroniques, sont des molécules tensioactives non ioniques, biocompatibles et efficaces [8-11]. Une série d'autres molécules synthétiques contenant les acides uroniques sont également particulièrement importantes pour la conception de molécules bioactives telles que les composés supramoléculaires, la synthèse organique et la chimie des matériaux [11-14]. Les acides uroniques sont issus des matières premières renouvelables telles que la biomasse lignocellulosique (glucuronoxylanes) et les fruits (pectines)[15].

Ces monosaccharides, qui contiennent deux sites fonctionnels appropriés (hydroxyle anomérique et acide carboxylique), sont des matériaux de base convenant aux réactions avec les agents nucléophiles (alcools, amines ou thiols)[14, 16]. Généralement, les acides organiques sont issus de la fermentation des substrats glucidiques[17-18]. Ce procédé est le plus utilisé à l'heure actuelle[19]. Après la fermentation, diverses opérations d'extraction et de purification sont alors nécessaires pour obtenir un produit aux propriétés souhaitées. La conception d'unités de construction moléculaires spécifiques, telles que les acides organiques, est à présent une question d'actualité et d'importance majeure[20-22]. Toutefois, d'autres procédés de production chimique ont été envisagés par la transformation de composés d'origine biologique en acides organiques[23-24].

Ainsi, les monosaccharides (glucose, xylose, etc.) sont de précieux produits chimiques de base qui peuvent être transformés en blocs moléculaires, entre autres les acides organiques [25-26].

Plusieurs procédés catalytiques de transformation du glucose et xylose ont été mis au point pour produire des acides organiques ; on notera notamment les procédés électrocatalytiques[27-28], photocatalytiques[29-30], photocatalytiques[31], et l'oxydation catalytique[32-33]. Plusieurs systèmes catalytiques étaient utilisés tels que : $Ba(OH)_2$[29], $CuO\text{-}CeO_2$[34], système catalytique binaire d'hétéropolyacide $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/H_2SO_4$,[35] $AlCl_3/SnCl_2$[36], $LaCoO_3$[37] , ZrO_2[38] et les sels de fer ($FeCl_3\text{-}6H_2O$, $FeCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3\text{-}xH_2O$, $FeSO_4\text{-}7H_2O$)[39]. Il existe également de nombreux exemples dans la bibliographie concernant la catalyse par des métaux nobles dispersés sur des supports carbonés[40-47], ou des oxydes poreux tels que TiO_2[48-49] , Au/Al_2O_3, Au/CeO_2, Au/CeO_2, Au/CeO_2(20 % en poids)/Al_2O_3, Au/CeO_2 (25% en poids)/ZrO_2 ou Au/CeO_2(50 % en poids)/ZrO_2[50] et $Pd\text{-}Te/SiO_2$ ou $Pd\text{-}Te/Al_2O_3$[51]. Marianou et al.[52] ont étudié la conversion cataltique du glucose en testant quatre types de catalyseurs à base d''tain (Sn), à savoir $SnCl_2$ et $SnCl_4$ comme catalyseurs homogènes ou comme oxydes respectifs dans des systèmes hétérogènes : SnO_2 supporté sur γ-Al2O3, et Snδ+/zeolites (ZSM-5 et Beta) ou Snδ+/Al-MCM-41 (aluminosilicates mésopores). Ce processus chimique a été réalisé principalement dans des milieux biphasiques (H_2O/DMSO). Ils ont comparé et vérifié l'effet de l'acidité de Lewis et Brønsted sur la sélectivité de cette transformation. Wenkin et al.[53] ont conçu un palladium promu au bismuth et supporté sur du carbone, ce qui donne lieu à une meilleure oxydation sélective du glucose en acide gluconique. Récemment, Wojcieszak et al.[54] ont développé un catalyseur de nanoparticules d'or à base d'acesium. Les nanoparticules d'or ont été supportées sur CeO_2 par une méthode de réduction chimique douce à l'hydrazine. Les nanoparticules d'or ont été supportées sur du CeO_2 en utilisant une méthode de réduction chimique douce avec de l'hydrazine. Les performances et l'efficacité du catalyseur Au/CeO_2 ont été améliorées en activant ce catalyseur par le césium ($Au\text{-}Cs/CeO_2$) pour convertir le glucose, le fructose et le maltose en acide

glucuronique. Les auteurs ont réalisé cette réaction en solution aqueuse à basse température, en utilisant l'O_2 comme oxydant et sans ajouter de base. Il existe également d'autres articles sur les systèmes catalytiques bimétalliques nanostructurés supportés par le TiO_2 dans la littérature, tels que Cu-Au/TiO_2 et Ru-Au/TiO_2[55], et Pt_1Cu_3/TiO_2[56].

Une autre partie importante du développement de la synthèse durable concerne l'utilisation de l'irradiation par micro-ondes[57,58]. Kumar et ses collaborateurs[59], par exemple ont étudié l'oxydation catalytique du glucose, mélasse et saccharose en acide levulinique par irradiation micro-ondes. Le catalyseur était un système asynergique basé sur un mélange de sel métallique ($ZnBr_2$) et d'acide hydrochlorique. La performance de ce système a été attribuée à la formation in situ de HBr (pKa =-9), qui est plus fort que le HCl (pKa =-7).

Une autre partie importante de la conception de la synthèse durable consiste à utiliser la catalyse hétérogène assistée par micro-ondes[57-58]. En relation avec ce sujet, Kumar et ses collaborateurs[59] ont utilisé l'irradiation par micro-ondes pour catalyser l'oxydation du glucose, de la mélasse et du saccharose en acide lévulinique. Le catalyseur est un système synergique à base d'un mélange de sel métallique ($ZnBr_2$) et d'acide chlorhydrique. La performance de ce système est attribuée à la formation de HBr in situ (pKa= -9), qui est plus forte que HCl (pKa= -7). Ceci est lié à la taille du brome, qui est plus grande que celle du chlore. Ils ont également étudié l'effet de quelques paramètres de réaction pour l'optimisation de ce procédé catalytique. Dans un autre travail, on a mis au point un procédé en un seul pot basé sur la conversion assistée par micro-ondes des déchets de matières premières glucidiques en acide levulinique par l'action catalytique du HCl[60]. Plus récemment, Rautiainen et al.[61] ont rapporté que l'oxydation catalytique assistée par micro-ondes du glucose en acide gluconique était facilement effectuée en utilisant Au-Al_2O_3 comme catalyseur et du peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les auteurs ont conclu que ce processus conduit à une conversion et une sélectivité élevées à court terme avec des fréquences de rotation très élevées.

Les oxydes mixtes à base de métaux de transition-vanadium tels que le $Zn_3V_2O_8$ sont une catégorie importante d'oxydes mixtes qui ont un vif intérêt dans divers domaines comme on a cité dans le chapitre de la bibliographie[62-67]. A notre connaissance, aucune étude sur l'utilisation du $Zn_3V_2O_8$ comme catalyseur hétérogène pour la conversion sélective du sucre en acides organiques.

Dans Ce chapitre, nous avons étudié une oxydation catalytique sélective du glucose et xylose en acide galacturonique et acide glycolique, par $Zn_3V_2O_8$. Ainsi on a étudié la cinétique de conversion des sucres sous chauffage classique, et l'optimisation des paramètres de réaction sous irradiations micro-ondes.

II Etude cinétique de conversion catalytique du xylose en acide glycolique par l'oxyde mixte $Zn_3V_2O_8$ dans l'eau

II.1 Résultats de la cinétique de conversion catalytique du xylose par $Zn_3V_2O_8$

La cinétique d'oxydation du Xylose est étudiée à plusieurs moments de la réaction en utilisant le $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par les quatre voies de synthèse : la précipitation (ZVO@PRE), la combustion (ZVO@COM), la mécanosynthèse (ZVO@MEC) et la gélification (ZVO@GEL) et ses précurseurs qui sont : ZnO et V_2O_5 pour comparer leur effet et performances catalytique en présence et absence d'H_2O_2.

La **figure VI.1** présente la conversion catalytique de xylose au cours de 60 min en présence de ZVO@PRE, ZVO@COM, ZVO@MEC et ZVO@GEL dans l'eau à 150°C.

D'après la **figure VI.1,** on observe que l'oxyde mixte de zinc vanadium influence le temps de conversion de xylose en le comparant avec les précurseurs : V_2O_5 et ZnO, dont la conversion ne dépasse pas 30%. On a obtenu, des conversions de 74%, 78%, 80% et 83% en utilisant le ZVO@PRE, ZVO@COM, ZVO@MEC et ZVO@GEL respectivement.

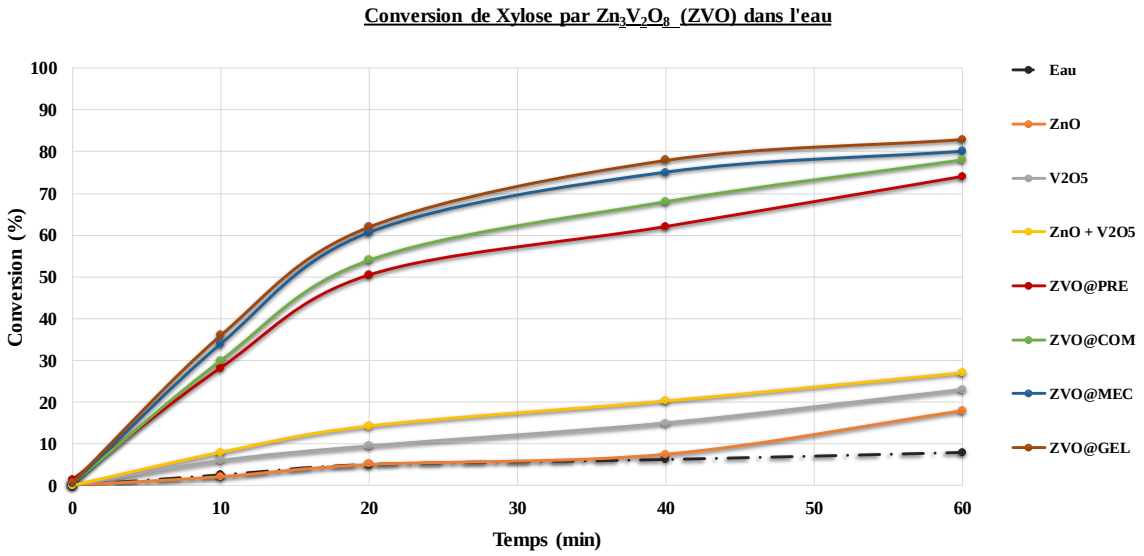


Figure VI. 1: Conversion de xylose par ZVO synthétisé par quatre voies de synthèse dans l'eau

En ajoutant l'H_2O_2, on observe que la voie de synthèse n'influence pas beaucoup le temps de conversion de xylose comme le montre la **figure VI.2.**

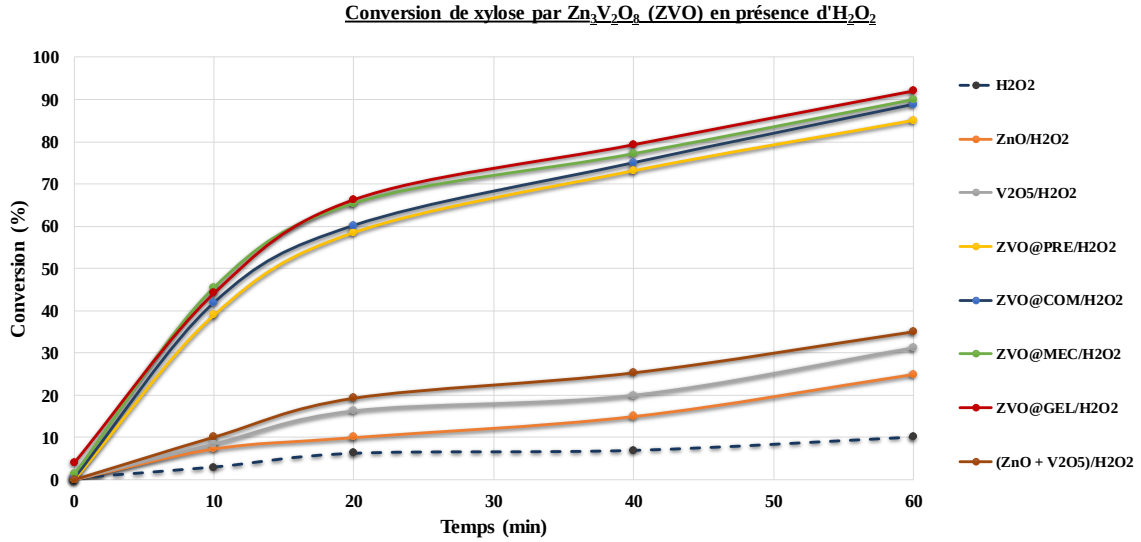


Figure VI. 2: Conversion de xylose par ZVO synthétisé par quatre voies de synthèse en présence d'H_2O_2

La conversion de xylose en présence d'H_2O_2 est toujours faible en absence d'oxyde mixte de zinc vanadium. Par contre, une légère augmentation est observée en ajoutant le catalyseur, dont elle atteint jusqu'à 85%, 87%, 89% et 92% en présence de ZVO@PRE, ZVO@COM, ZVO@MEC et ZVO@GEL respectivement. D'autre part, la réaction est sélective aux acides organiques très importants. L'acide glycolique (AG) est le principal acide détecté. **La figure VI.3** présente la sélectivité en AG dans l'eau. En utilisant le ZVO@PRE, on atteint 32% d'acide

glycolique après 60 min de réaction, 40% par ZVO@COM, 53% par ZVO@MEC et 47% par ZVO@GEL. En ajoutant l'H_2O_2, la sélectivité en AG est améliorée pour les quatre catalyseurs, dont on a noté 50% par ZVO@PRE, 59% par ZVO@COM, 70% par ZVO@MEC et 65% par ZVO@GEL (**figure VI.4**).

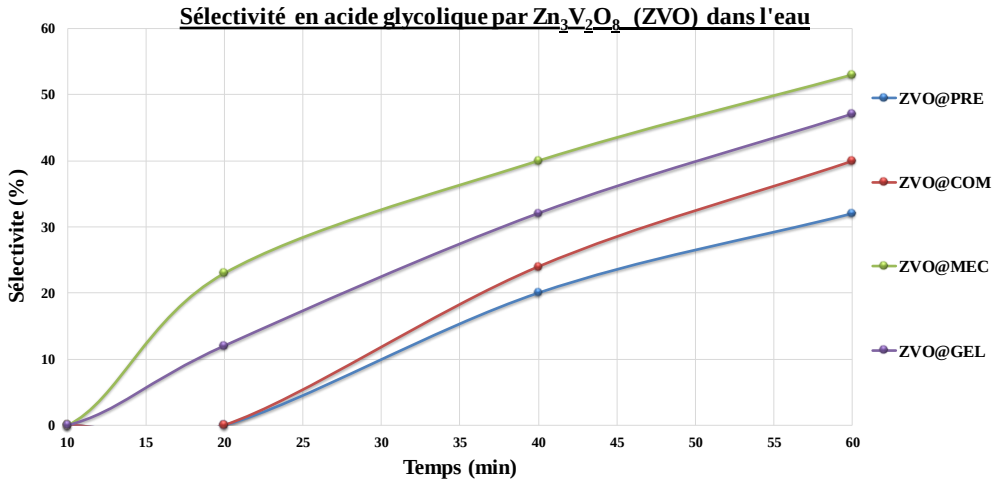


Figure VI. 3: Sélectivité en acide glycolique en présence de ZVO synthétisé par les quatre voies dans l'eau

Par ailleurs, l'ajout d'H_2O_2 a accéléré l'apparition d'acide glycolique surtout pour les catalyseurs synthétisés par précipitation et combustion. On a noté que l'AG apparait après 20 minutes de réaction en absence d'eau oxygénée, par contre, en présence d'H_2O_2, 10 minutes était suffisante pour former l'AG par la voie de précipitation et de combustion.

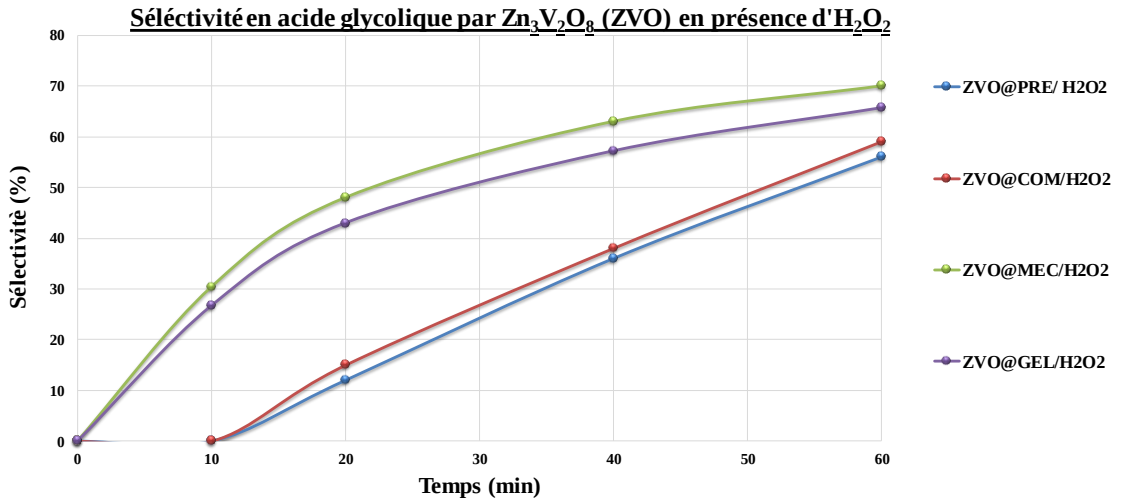


Figure VI. 4: Sélectivité en acide glycolique en présence de ZVO synthétisé par les quatre voies dans l'H_2O_2

D'autres acides organiques sont détectés au cours de la cinétique d'oxydation catalytique de xylose par $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par les quatre voies de synthèse. Ces acides sont : l'acide succinique (AS), l'acide formique (AF), l'acide oxalique (AO) et l'acide acétique (AA). Ainsi une quantité de xylose est convertit en xylulose (XY). On les a regroupés dans le **tableau VI.1.**

Tableau VI. 1: conversion et sélectivité des produits d'étude cinétique d'oxydation de xylose

Catalyseur	Temps de réaction (min)	Conversion (%)		Sélectivité (%)												Bilan massique (%)	
				AO		XY		AS		AG		AF		AA			
		Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2
ZVO@PRE	0	**1,36**	**2,04**	--	--	--	--	--	6,6	--	--	--	--	--	--	**95**	**94**
	10	**38,2**	**44**	--	21,9	88,6	--	--	6,4	--	--	--	60,0	--	--	**95**	**95**
	20	**61,4**	**69,5**	--	12,4	85,1	--	--	4		37,5		34,2	--	--	**90**	**93**
	40	**75**	**79,1**	--	7,61	12	9	20	1,06	42	44,8	6	30	--	1,18	**87**	**95**
	60	**86**	**90,2**	--	9	5	10	25	1,1	45	43,4	15	21,7	--	1,23	**82**	**89**
ZVO@COM	0	**0,6**	**0,5**	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	**96**	**98**
	10	**35,5**	**42**	--	29,4	20,9	--		32,4	--	--	--	32,7	--	--	**96,5**	**98**
	20	**61**	**66,2**	--	10,6	90,5	--	1,17	3,52		53		24,5	--	1	**94,5**	**95**
	40	**78,3**	**79,1**	--	10,1	19	--	27,1	--	38	65,6	4,82	12,3	--	--	**90**	**90**
	60	**87,3**	**88,8**	--	13,2	12,3	--	24	--	36	72,3	37,8	12,4	--	--	**93**	**97**
ZVO@MEC	0	**0,54**	**1,36**	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	**97**	**98**
	10	**38,2**	**45,5**	--	19	94,9	17,4		1,6	--	30,4		27,8	--		**98**	**98**
	20	**60,6**	**68,4**	--	11,5	63,8	--	23,9	4,305	--	51,1	1,73	25,83	--	21,5	**94**	**89**
	40	**79,7**	**73,1**	--	11,1	20,2	--	63,5	--	--	71,2	12,7	12,9	--	--	**97**	**90**
	60	**91,7**	**95,9**	--	13,7	30	--	9,05	--	53	74	3,83	11,3	--	--	**92**	**93**
ZVO@GEL	0	**0,67**	**4,09**	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	**98**	**97**
	10	**38,3**	**44,2**	--	7,85	88,6	--	--	24,1	--	26,7		29	--	--	**95**	**94**
	20	**65,5**	**66,3**	--	19	89,6	--	--	18,8	--	39		22,5	--	--	**94**	**97**
	40	**79,1**	**79,3**	--	17,4	51,2	--	26	13,1		51,2	11,5	16,9	--	1,26	**95**	**99**
	60	**91,4**	**92**	--	7,39	31,4	--	2,36	--	63	65,7	4,56	23,1	--	2,28	**99**	**97**

Le **tableau VI.1** présente aussi les résultats du bilan massique qui dépassent 80% pour toutes les réactions.

A la lumière des résultats obtenus, nous avons déduit que la voie mécanique est une voie simple et prometteuse pour avoir un catalyseur de haute performances catalytiques d'une part, et d'autre part l'eau oxygénée agit sur l'activité catalytique d'oxyde mixte de zinc vanadium.

II.2 Régénération et performance du $Zn_3V_2O_8$ après l'étude cinétique

Dans les mêmes conditions de réaction, nous avons testé le $Zn_3V_2O_8$ récupéré après un lavage rigoureux en eau et séchage à 100°C pendant une nuit. Le **tableau VI.2** présente les conversions de xylose après 4 réutilisations pendant 60 minutes de réaction à 150°C.

Tableau VI. 2: Résultats de conversion de xylose par le ZVO régénéré

Catalyseur	Conversion %							
	Régénérations							
	#1		#2		# 3		# 4	
	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2	Eau	H_2O_2
ZVO@PRE	82.3	86.9	80.1	82.5	77.9	79.5	74.1	75.8
ZVO@COM	84.8	86.2	80.3	84.7	78	81	74.3	76.5
ZVO@MEC	89.2	90	87.2	88.1	85.2	83.2	79.1	78.0
ZVO@GEL	88.5	84.7	85.5	81.7	81.8	79.5	78.9	76.5

Les résultats montrés dans le **tableau VI.2** confirment que les oxydes mixtes préparés conservent leurs performances et activité catalytiques, aussi la voie mécanique garde la meilleure sélectivité et conversion de xylose après régénération. On a analysé les matériaux après régénération par diverses techniques telle que : la DRX, le MEB et la SPX pour examiner la composition et la structure après catalyse.

Les résultats de DRX sont montrés dans la **figure VI.5.** Les diffractogrammes coïncident toujours avec la phase $Zn_3V_2O_8$ avec une petite diminution des intensités des pics principaux.

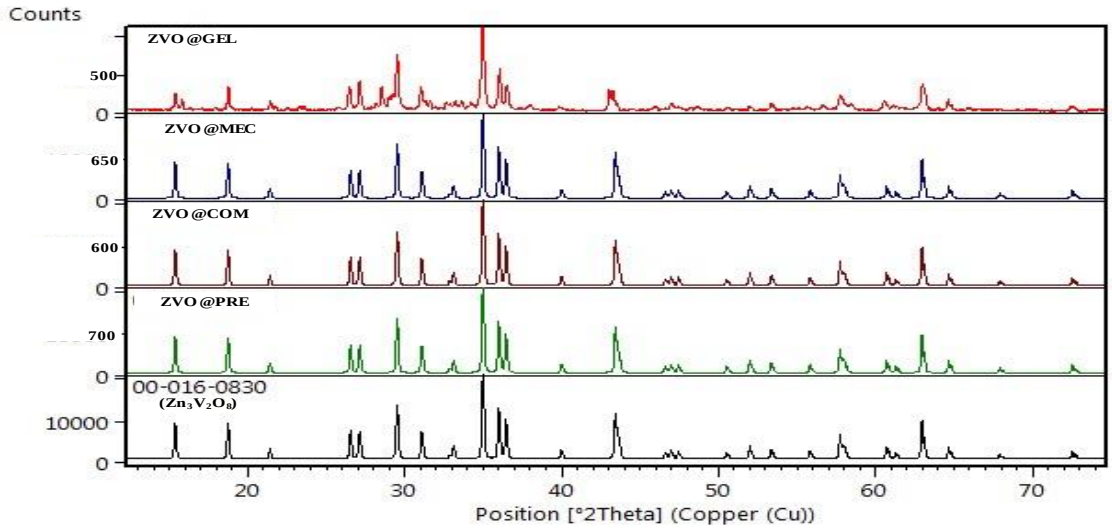


Figure VI. 5: Diffractogrammes DRX de ZVO synthétisé par les quatre voies après régénération

Pour les résultats du MEB, la **figure VI.6** montre que la structure de surface de base n'a pas changé, par contre on observe un dépôt sur les surfaces des 4 catalyseurs, qui peut être dû au carbone puisqu'on a re-calciné les oxydes mixtes.

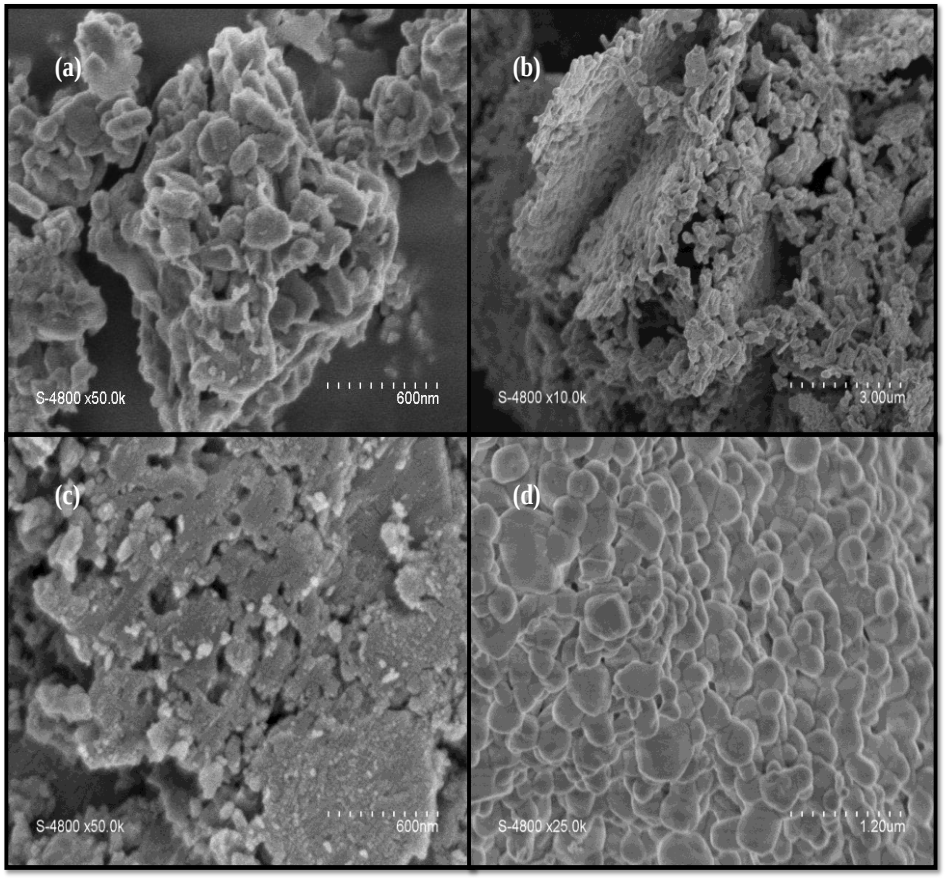


Figure VI. 6: Images du MEB des $Zn_3V_2O_8$ régénérés; (a) ZVO@PRE, (b) ZVO@COM, (c) ZVO@MEC et (d) ZVO@GEL

Pour les résultats de SPX, les spectres de composition dans la **figure VI.7,** montrent que les catalyseurs gardent la même composition en Zinc, Vanadium et Oxygène. Mais on remarque aussi un pic intense de Carbonne qui confirme l'hypothèse proposée dans les résultats du MEB. On se qui concerne les valences d'oxydation, ils n'ont pas subi un changement.

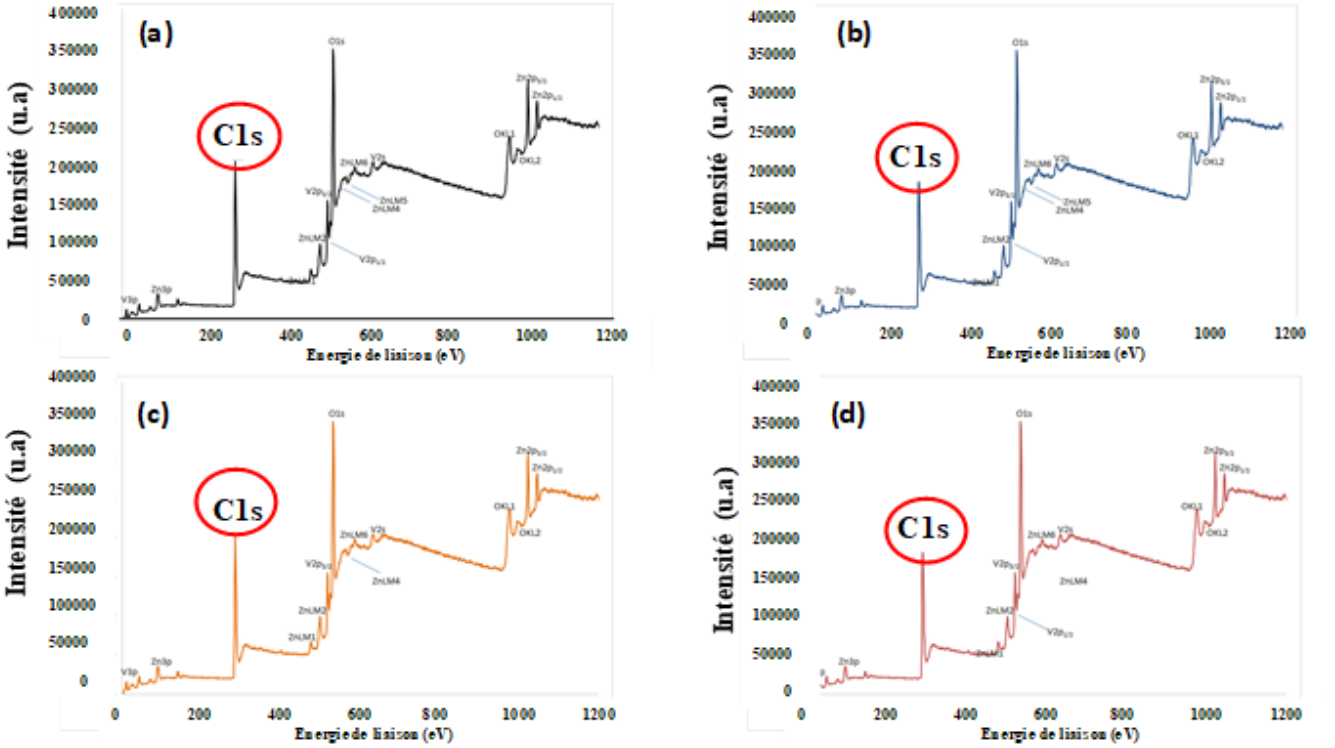


Figure VI. 7: Les spectres de composition des Zn3V2O8 régénérés; (a) ZVO@PRE, (b) ZVO@COM, (c) ZVO@MEC et (d) ZVO@GEL

A l'issu des résultats de cinétique abouti, on conclut que l'oxyde mixte de zinc vanadium est très performant pour la dégradation et la conversion des sucres C4 comme le cas de la xylose. En plus la voie de synthèse joue un rôle sur le temps de conversion et la sélectivité en acide glycolique. Bien que l'ajout d'H_2O_2 a aussi amélioré le temps et la sélectivité catalytique au niveau de la vitesse et le rendement en acides organiques.

III Conversion catalytique du xylose et glucose sous irradiation du micro-onde par l'oxyde mixte de zinc vanadium: étude statistique

III.1 Résultats du plan d'expérience, analyse, optimisation et tests catalytiques

Comme on a détaillé dans le **chapitre III**, l'optimisation des paramètres d'oxydation catalytique du xylose et glucose sous irradiation micro-ondes est réalisée en utilisant un modèle de Box-Behnken.

Plusieurs variables susceptibles d'influencer l'efficacité du procédé catalytique. On a choisi: la quantité d'H_2O_2 (mmol), la puissance des micro-ondes (W), la température (°C) et la durée (min). Les autres paramètres tels que le volume du solvant, la quantité du sucre et celle du catalyseur sont maintenus constants. Les résultats ont fourni un modèle statistique, qui nous a permis d'identifier les taux de conversion des sucres et de sélectivité en acides organiques les plus élevés.

Les modèles polynomiaux pour la conversion des sucres (Y) sont présentés dans les équations (2) et (3), respectivement en se basant sur l'équation (1) présentée dans le **chapitre III**:

Eq. 2

$$Y_{Xylose} = 66.58 + 1.75X_1 + 2.49X_2 + 9.83X_3 + 33.38X_4 + 4.21X_1X_2 + 1.33X_1X_3 - 1.87X_1X_4 + 4.55X_2X_4 - 0.23X_2X_3 + 8.04X_3X_4 - 2.51X_1^2 - 2.39X_2^2 - 13.05X_3^2 - 5.97X_4^2$$

Eq.3

$$Y_{Glucose} = 65.65 + 2.28X_1 + 2.46X_2 + 10.61X_3 + 33.68X_4 + 3.95X_1X_2 + 1.98X_1X_3 - 1.58X_1X_4 + 4.34X_2X_4 - 0.41X_2X_3 + 8.50X_3X_4 - 1.71X_1^2 - 2.49X_2^2 - 12.68X_3^2 - 6.30X_4^2$$

La matrice de conception comprenant 21^{éme} expériences pour chaque sucre (xylose et glucose) ainsi que leurs réponses expérimentales et prédites sont présentées dans les **tableaux VI.3 et VI4**. Les résultats montrent un haut niveau de cohérence entre les réponses expérimentales et prédites. Le pourcentage de conversion varie entre 11 et 100%.

Tableau VI. 3: Résultats de conversion et sélectivité des expériences d'oxydation du glucose par ZVO@PRE

Numéro d'expérience	H_2O_2 (mmol)	Puissance (W)	Température (°C)	Temps (min)	$Y_{Glucose}$: conversion glucose (%)		Sélectivité (%)										
	X1	X2	X3	X4	Expérimentale	Prévue	AO1	AO2	AO3	AO4	AO5	AO6	AO7	AO8	AO9	AO10	HMF
1	0.012	200	100	5	15.2	11.4	---	1.1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2	0.2	200	100	30	88.2	87.5	1.9	5.1	**35.2**	8.0	14.5	5.3	2.8	2.6	1.0	---	---
3	0.2	800	50	5	16.2	11.0	---	0.5	---	---	---	1.3	---	---	---	---	---
4	**0.2**	**600**	**100**	**30**	**100**	**99.5**	2.0	6.2	**59.8**	7.0	12.5	1.5	1.0	1.6	1.2	---	---
5	0.2	800	100	17.5	68.3	69.6	---	12.6	**1.6**	1.2	3.8	2.6	---	---	0.6	2.3	0.2
6	0.012	800	100	30	94.3	95.1	10.3	0.2	**25.3**	8.0	7.6	12.8	2.8	5.0	6.8	---	0.6
7	0.106	600	75	17.5	64.3	66.2	12.2	7.2	**1.8**	9.0	3.1	---	1.7	12.5	---	---	0.9
8	0.2	200	75	5	22.3	23.2	---	5.3	---	---	---	---	---	---	---	---	---
9	0.106	600	75	17.5	66.1	65.7	12.4	7.2	**1.9**	9.0	3.1	---	1.5	12.2	---	---	0.8
10	0.106	600	75	5	23.1	25.7	---	10.0	**2.3**	---	---	---	---	---	---	---	---
11	0.012	600	100	17.5	56.2	57.7	15.8	---	**12.3**	6.5	8.9	---	13.8	---	---	---	0.1
12	0.012	200	75	30	80.3	85.3	1.3	8.5	**24.3**	11.3	16.2	---	5.6	2.8	---	---	1.8
13	0.106	600	75	17.5	69.2	65.7	12.3	7.8	**1.9**	8.8	2.9	-	1.6	12.0	---	---	1.0
14	0.012	600	50	30	61.2	61.8	14.2	1.8	**5.6**	5.8	---	10.2	---	---	---	---	---
15	0.106	200	75	17.5	67.3	60.7	1.3	2.3	**3.8**	5.8	5.6	1.6	2.8	---	---	---	---
16	0.012	200	50	5	12	10.3	---	1.8	---	---	3.5	---	---	---	---	---	---
17	0.106	800	50	17.5	39.8	42.7	12.3	---	---	---	---	---	10.6	---	---	2.8	---
18	0.012	800	75	5	12.2	11.8	2.4	0.6	---	---	---	---	---	---	---	---	---
19	0.2	200	50	30	42.2	44.5	---	2.3	**7.8**	---	---	3.5	12.8	5.3	4.0	---	---
20	0.106	800	100	5	15.8	10.3	0.8	---	---	---	4.3	---	---	---	---	---	---
21	0.2	800	75	30	98.8	98.8	5.8	8.3	**35.3**	5.2	11.1	6.7	3.8	---	---	---	2.3

AO 1 : acide Oxalique, AO2 : acide Glucoronique, **AO3 : acide Galacturonique**, AO4 : acide Malique, AO5 : acide Malonique, AO6 : acide Succinique, AO7 : acide Lactique, AO8: acide Formique, AO9 : acide Acetique, AO10 : acide Levulinique, AO 11 : acide Glycolique, HMF : Hydroxymethylfural,

Tableau VI. 4: Résultats de conversion et sélectivité des expériences d'oxydation du xylose par ZVO@PRE

Numéro d'expérience	H_2O_2 (mmol)	Puissance (W)	Température (°C)	Temps (min)	Y_{Xylose}: conversion xylose		Sélectivité (%)								
	X1	X2	X3	X4	Expérimentale	Prévue	AO1	AO4	AO5	AO6	AO7	AO8	AO9	AO11	Furfural
1	0.012	200	100	5	16.2	12.4	0.01	---	---	---	---	1.2	---	---	---
2	0.2	200	100	30	84.2	83.9	---	0.1	---	---	2.0	30.3	6.8	**34.5**	---
3	0.2	800	50	5	13.2	12.0	---	---	---	---	---	3.0	---	---	---
4	**0.2**	**600**	**100**	**30**	**100**	**98.8**	4.2	---	0.5	2.3	---	8.0	30.2	**39.8**	3.5
5	0.2	800	100	17.5	67.3	68.2	12.6	1.0	---	---	5.0	9.6	---	**15.3**	---
6	0.012	800	100	30	96.3	95.5	0.5	1.3	---	2.8	1.3	8.3	39.2	**29.5**	---
7	0.106	600	75	17.5	70.3	65.8	4.2	---	---	3.9	---	10.0	25.0	**17.1**	---
8	0.2	200	75	5	23.3	23.8	3.0	1.05	---	---	---	---	---	**4.1**	---
9	0.106	600	75	17.5	71.1	69.6	1.1	---	5.8	8.9	6.8	4.8	10.1	**15.8**	0.5
10	0.106	600	75	5	26.2	27.2	---	---	0.3	1.2	---	---	---	**3.0**	---
11	0.012	600	100	17.5	58.5	57.8	10.5	---	0.9	3.5	---	12.5	1.12	**15.6**	0.1
12	0.012	200	75	30	81.3	86.4	5.0	---	10.3	2.8	8.7	10.3	20.2	**14.8**	1.3
13	0.106	600	75	17.5	70.2	66.6	4.3	---	---	3.8	---	9.8	25.3	**17.3**	---
14	0.012	600	50	30	63.2	62.8	---	1.3	15.3	---	---	---	20.0	**10.5**	---
15	0.106	200	75	17.5	68.3	61.7	1.3	---	5.9	8.5	6.9	4.9	11.1	**14.8**	0.4
16	0.012	200	50	5	13	11.4	---	0.2	0.6	---	---	---	---	---	---
17	0.106	800	50	17.5	44.8	43.8	7.8	---	---	---	---	9.3	-	**19.3**	---
18	0.012	800	75	5	13.2	12.4	---	---	---	0.05	---	---	1.3	---	---
19	0.2	200	50	30	43.2	45.4	---	15.0	---	9.5	---	14.5	---	---	---
20	0.106	800	100	5	16.6	11.5	0.5	---	---	---	---	2.1	---	---	---
21	0.2	800	75	30	99.8	95.9	2.8	1.2	---	3.0	18.3	14.8	8.8	**12.8**	---

AO1 : acide Oxalique, AO4 : acide Malique, AO5 : acide Malonique, AO6 : acide Succinique, AO7 : acide Lactique, AO8 : acide Formique, AO9 : acide Acetique, AO10 : acide Levulinique, **AO11 : acide Glycolique**,

La qualité de concordance du modèle de conversion du sucre (glucose et xylose) est confirmée par l'analyse de la variance (ANOVA)[74]. Il faut noter que l'analyse ANOVA était nécessaire pour justifier l'adéquation et la justesse du modèle. La valeur de (Prob > F) est utilisée comme critère pour vérifier la signification de chacun des éléments du modèle, ainsi la valeur de Fisher (F) doit être plus élevée et la valeur de p faible ($p<0.05$)[75]. Le **tableau VI.5** présente l'analyse de la variance (test F) et la valeur p pour cette expérience. La valeur p du modèle est 0,002, ce qui indique que le modèle est utile dans cette expérience. Ainsi, la valeur F calculée (13.6) est plus élevée que celle fournit par le tableau de Fisher ($F_{14,6}$ =3.6, pour un niveau de confiance 95%), ceci confirme le bon ajustement des données expérimentales[76,77] Le coefficient de détermination R^2 = 0,97 implique un accord satisfaisant entre la valeur expérimentale et prédite[78]. Il permet de déduire que 97% de variation totale de la réponse est justifiée par le modèle. Le R^2 ajusté (Adj R^2) indique également la qualité du modèle[79].

Tableau VI. 5: Analyse de la Variance (ANOVA)

Source	D.F		Somme des carrés		Moyenne des carrés		Valeur-F		Valeur-P	
	Xylose	**Glucose**	**Xylose**	**Glucose**	**Xylose**	**Glucose**	**Xylose**	**Glucose**	**Xylose**	**Glucose**
Modèle	14	14	19254.938	19972.852	1375.35	1426.63	13.6544	13.8031	**0.0021**	**0.002**
Résidu	6	6	544.7	620.137	90.8	103.36	---	---	---	---
C. Total	20	20	19859.291	20592.99	---	---	---	---	---	---
R^2= 0.97; Adj. R^2= 0.96										

Les coefficients de régression des équations **(2)** et **(3)** et les valeurs p correspondantes sont présentés dans le **tableau VI.6**.

Tableau VI. 6: Coefficients de régression estimés et valeurs p correspondantes obtenues avec les plans de Box-Behnken

Coefficient	Terme	Estimation		Erreur standard		Valeur-t		Valeur-P	
		Xylose	**Glucose**	**Xylose**	**Glucose**	**Xylose**	**Glucose**	**Xylose**	**Glucose**
β_0	Intercepter	66.58	65.66	4.95	5.01	13.45	13.10	<.0001	<.0001
β_1	X1	1.75	2.23	2.88	2.92	0.61	0.76	0.5654	0.4745
β_2	X2	2.49	2.46	2.83	2.86	0.88	0.86	0.4116	0.4228
β_3	X3	9.84	10.61	3.06	3.10	3.22	3.42	0.0182	0.0141
β_4	X4	33.38	33.68	2.88	2.92	11.58	11.53	<.0001	<.0001
β_{11}	X1*X1	-2.51	-1.70	5.40	5.47	-0.46	-0.31	0.6586	0.7661
β_{12}	X1*X2	4.22	3.95	3.19	3.23	1.32	1.22	0.2345	0.2670
β_{22}	X2*X2	-2.40	-2.49	5.73	5.81	-0.42	-0.43	0.6904	0.6830
β_{13}	X1*X3	1.33	1.98	3.49	3.54	0.38	0.56	0.7162	0.5963
β_{23}	X2*X3	-0.02	-0.40	3.43	3.48	-0.01	-0.12	0.9947	0.9114
β_{33}	X3*X3	-13.05	-12.68	4.84	4.90	-2.70	-2.59	0.0357	0.0414
β_{14}	X1*X4	-1.88	-1.58	3.24	3.28	-0.58	-0.48	0.5832	0.6463
β_{24}	X2*X4	4.56	4.35	3.19	3.23	1.43	1.34	0.2032	0.2272
β_{34}	**X3*X4**	**8.04**	**8.50**	**3.49**	**3.54**	**2.30**	**2.40**	**0.0609**	**0.0532**
β_{44}	X4*X4	-5.97	-6.30	5.40	5.47	-1.11	-1.15	0.3113	0.2935

Ces résultats indiquent le temps (X4) et la température (X3) sont les principaux facteurs déterminants de la réponse (conversion des sucres). Par conséquent, l'interaction de ces facteurs (X3*X4) est utilisée comme base de surface de réponse et courbes de niveaux de la réponse présentés dans la **figure VI.8**, car sa valeur p est faible par rapport aux autres interactions qui ne sont pas significatives vu que leurs valeurs de p est supérieure à 0,1[80].

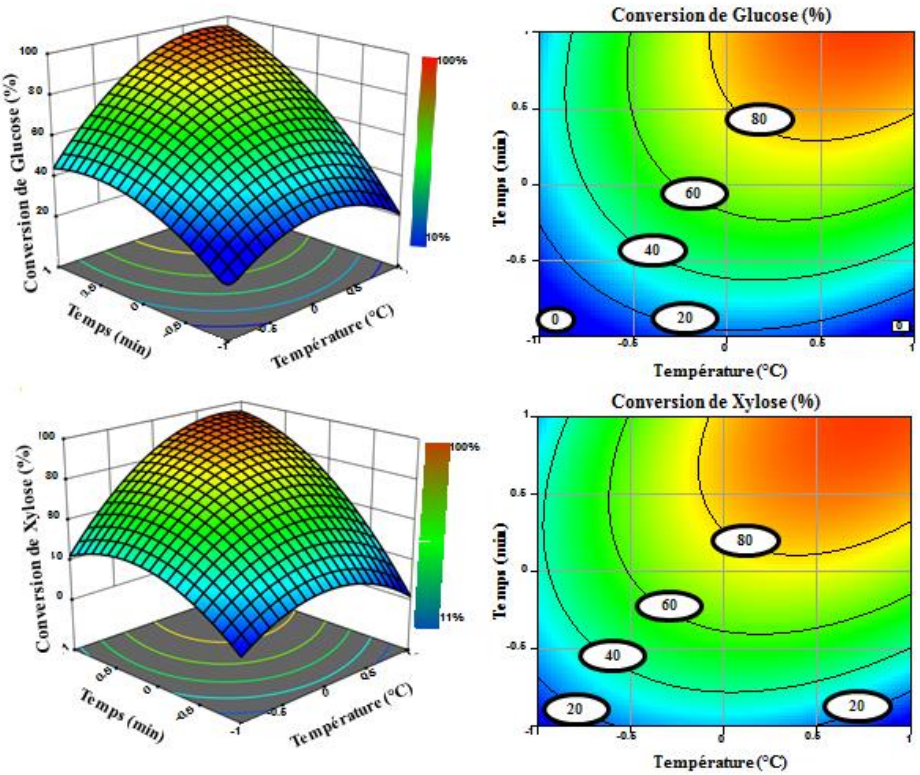


Figure VI. 8: surface de réponse et courbes de niveau pour la conversion de Glucose et Xylose sous irradiation MW par ZVO@PRE

En se basant sur les surfaces de réponse dans la **figure VI.8**, on remarque que la conversion s'améliore proportionnellement au temps de résidence et à l'augmentation de la température. L'effet combiné de ces deux facteurs est positif et statistiquement significatif, comme le montrent également les courbes de niveau et le **tableau VI.6**. Les conditions optimales pour une conversion maximale des sucres (xylose/glucose) en acides organiques sont: H_2O_2= 0,207 mmol, puissance =500 W, température = 100 °C, et temps = 30 min. Les résultats de conversion sous ces conditions ont engendré une conversion totale de 97,3 % (0,17 % de différence avec la valeur théorique). **Les tableaux VI.3** et **VI4,** résument les conversions du xylose et glucose ainsi que la sélectivité en chaque acide organique obtenu par ce procédé catalytique. On remarque que la sélectivité dépend des conditions expérimentales (**tableaux VI.3** et **VI4**). Par exemple, l'oxydation du glucose en présence de 0,012 mmol de H_2O_2 à 100 °C pendant 5 min, a entraîné la production d'acide glucuronique uniquement, avec une conversion de 15,2% et

une sélectivité de 1,1% (**tableau VI.3**, RN-1). En plus, toutes les réactions d'une durée de 5 min ont mené à la production de deux acides au maximum, avec une conversion ne dépassant pas 22 % (**tableau VI.3**: RN-3, RN-8, RN-10, RN-16, RN-18, et RN-20. L'augmentation de certains paramètres de réaction a permis d'améliorer la conversion du substrat (glucose) par oxydation. Cependant, la sélectivité n'était pas absolue. Par exemple, l'allongement du temps de réaction, ainsi que l'augmentation de la température, ont révélé que la conversion était quantitative avec des variables sélectivités. En général, plus le temps de réaction est long, plus la conversion est complète. D'autre part, la sélectivité est sensible à la quantité d'H_2O_2. L'influence de la puissance des micro-ondes semble être due à une augmentation de la température. Ces paramètres peuvent être optimisés par le choix judicieux des deux paramètres : le temps et la température, et par l'utilisation d'une quantité fixe d'H_2O_2. Ainsi, l'analyse du mélange réactionnel RN-4 (**tableau VI.3**) a montré que la conversion était complète avec la formation d'un mélange de produits, indiquant une excellente sélectivité d'environ 59,8% pour l'acide galacturonique.

Le **tableau VI.4**, montre la sélectivité des produits obtenus lors de l'oxydation du xylose par le ZVO@PRE. Pour des essais d'une durée de 5 minutes, les réactions ont conduit à des conversions très faibles et à des sélectivités de deux à trois acides qui ont été détectées en quantités qui restent limitées et variables en fonction des autres paramètres (RN-1, RN-3, RN-1, RN-8, RN-10, RN-16, RN-18 et RN-20). Par exemple, (RN-8, 23,3% de conversion), l'oxydation a entraîné une sélectivité de 4,1% en acide glycolique et 1,05% en acide malique. Les conversions ont été systématiquement plus importantes lorsque le temps de réaction est étendu à 30 min, mais aussi avec une augmentation de la température à 100 °C. À 100 % de conversion, l'acide acétique et l'acide glycolique sont présents en plus grande quantité :30,2 % et 39,8 %, respectivement (**tableau VI.4**, RN-4). Les sélectivités des produits majoritaires, obtenues en fonction du temps de réaction, sont présentées dans les essais RN-4 et RN-5

(**tableau VI.4**) avec deux puissances différentes, avec la même température et la même quantité de H_2O_2. Le temps d'oxydation semble avoir un effet significatif sur la conversion et la sélectivité. D'autre part, la sélectivité de l'oxydation en acide glycolique a diminué jusqu'à 29,5% et la sélectivité en acide acétique a augmenté jusqu'à 39,2% lorsque on a utilisé une petite quantité d'H_2O_2 (0,012 mmol), bien que les autres paramètres sont restés constants (**tableau VI.4**, RN-6). Pour les deux acides organiques (acide acétique et acide glycolique), les sélectivités ont été légèrement affectées par les changements des paramètres clés de ce processus catalytique. En revanche, les sélectivités des autres acides organiques sont restées pour la plupart faibles par rapport à celles de l'acide acétique et de l'acide glycolique. Ces observations confirment que l'augmentation de la température et la prolongation de de temps d'oxydation du xylose ont eu un effet bénéfique sur le taux de conversion et également sur la sélectivité acide acétique et acide glycolique.

Après avoir optimisé les paramètres d'oxydation des deux sucres via le plan d'expérience et la vérification expérimentale de ces conditions, nous avons choisi ces paramètres (H_2O_2 = 0,207 mmol, puissance = 500 W, température = 100 °C, et temps = 30 min) pour convertir le glucose et le xylose. Nous avons obtenu une conversion totale (100%) du glucose, avec une sélectivité intéressante en acide galacturonique (**tableau VI.7**).

Tableau VI. 7: Oxydation sélective du glucose et du xylose par ZVO@PRE en présence d'H_2O_2 sous irradiation MW

Substrat	Conversion (%)	Sélectivité(%)									
		AO2	AO3	AO4	AO6	AO5	AO7	AO11	AO9	AO1	AO8
Glucose	100	7.99	**59.62**	7.21	1.52	12.66	1.04	---	1.29	3.63	1.66
Xylose	100	---	---	0.49	0.21	---	2.39	**46.26**	**39.19**	2.21	7.84

Conditions de la réaction : 100 mg de sucre sont dissous dans l'eau en présence de 0.207mmol d'H_2O_2 avec un volume total (10 mL), 10 mg de ZVO@PRE est ajouté. Le mélange réactionnel a ensuite été transféré dans un réacteur MW scellé au téflon et exposé à une irradiation MW (500 W), à 100 °C pendant 30 min. Après refroidissement à température ambiante, le catalyseur est séparé par centrifugation et le mélange final est analysé par HPLC.
AO 1 : acide Oxalique, AO2 : acide Glucoronique, **AO3 : acide Galacturonique**, AO4 : acide Malique, AO5 : acide Malonique, AO6 : acide Succinique, AO7 : acide Lactique, AO8: acide Formique, **AO9 : acide Acetique**, AO10 : acide Levulinique, **AO 11 : acide Glycolique**

Cela montre que ce processus catalytique était exclusivement sélectif pour cet acide (59,62%). Les autres acides formés ont été obtenus avec des sélectivités faibles et variables : 7,99% en acide glucuronique, 7,21% en acide malique, 1,52% en acide succinique, 12,66% en acide malonique, 1,04% en acide lactique, 1,29% en acide acétique, 3,63% en acide oxalique et 1,66% en acide formique (**tableau VI.7**). Ce processus catalytique a donné naissance initialement à deux isomères conformes : l'acide galacturonique (AO3) et l'acide glucuronique (AO2). Il est à noter que l'acide galacturonique est l'isomère le plus stable, ce qui signifie qu'il est moins réactif. L'acide glucuronique est l'isomère le moins stable (plus réactif). Le reste de ce processus est une succession de réactions de l'acide glucuronique (**figure VI.9**).

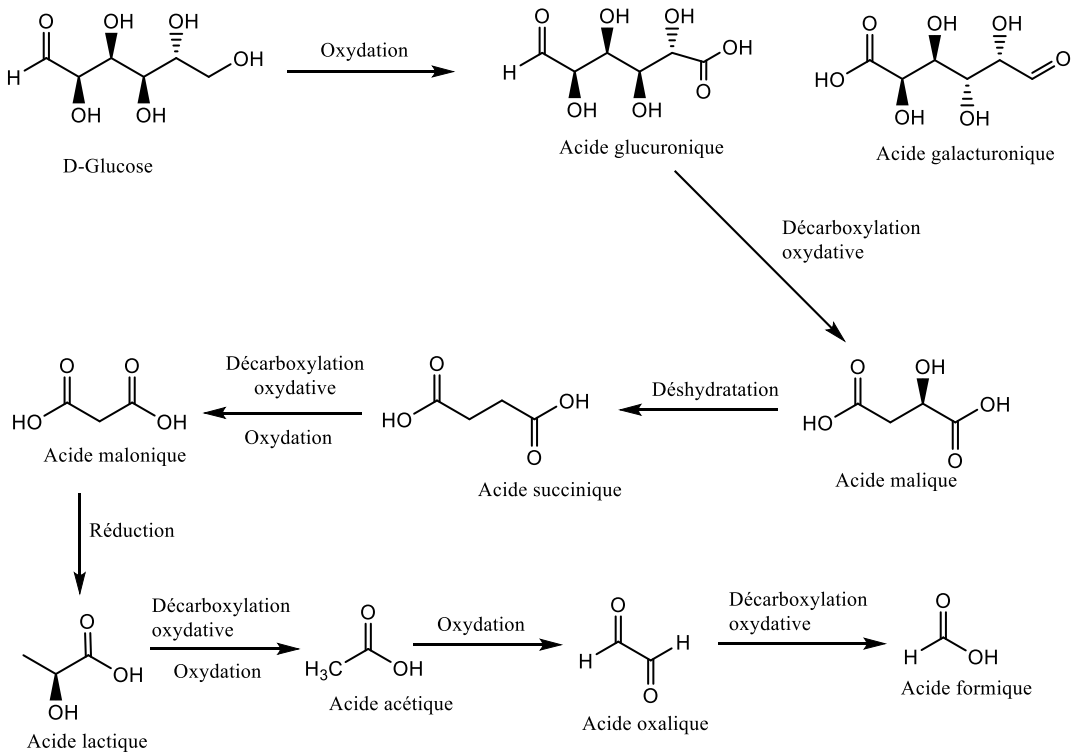


Figure VI. 9: Schéma proposée pour l'oxydation du glucose sous irradiations MW par ZVO@PRE

Dans le cas du xylose, la conversion a également été complète dans les conditions optimisées (**tableau VI.7**). Nous avons ainsi obtenu un mélange d'acides organiques, à savoir : l'acide malique, l'acide succinique, l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide acétique, l'acide oxalique et l'acide formique. L'oxydation du xylose dans ces conditions, a produit : l'acide glycolique (AO11-46,26%) et l'acide acétique (AO9-39,19%). Les autres acides ont été obtenus avec de

très faibles sélectivités. La **figure VI.10,** résume le mécanisme de progression de la réaction, présentant une séquence des réactions. L'oxydation du glucose a été considérablement accélérée et également plus sélective en faveur en acide galacturonique, dans l'eau sous irradiation par micro-ondes et par le ZVO@PRE. De même, l'oxydation du xylose a révélé la performance catalytique du ZVO@PRE sous conditions optimisées. L'origine de cette accélération et de cette sélectivité accrue peut être attribuée à : (i) la présence d'une grande quantité de sites acides sur la ZVO@PRE, qui présente à la fois une acidité de Lewis et une acidité de Brønsted, (ii) l'effet hydrophile des réactifs avec l'eau (solvant de la réaction) puisque les sucres sont dissous de manière dans l'eau, ce qui peut minimiser les interactions négatives entre les réactifs (sucre/oxydant : H_2O_2) et le solvant en créant des liaisons hydrogène (réaction "dans l'eau")[81] et (iii) l'effet des micro-ondes, qui peut favoriser ce type de réactions. En principe, la sélectivité de la réaction peut être affectée, d'une part, par les conditions expérimentales et, d'autre part, par la nature du catalyseur. En résumé, l'efficacité de ce système catalytique et les conditions de réaction ("Chimie douce") font de ce procédé un outil synthétique puissant capable de produire des acides organiques à haute sélectivité pour former une large gamme de molécules à haute valeur ajoutée.

Ces résultats révèlent que l'oxyde mixte de zinc et de vanadium synthétisé par précipitation a une activité catalytique significative dans l'oxydation du glucose et du xylose, ainsi l'utilisation des irradiations micro-ondes ont montré leur effet magique en terme de temps de conversion et sélectivité en acides organiques par rapport au chauffage classique.

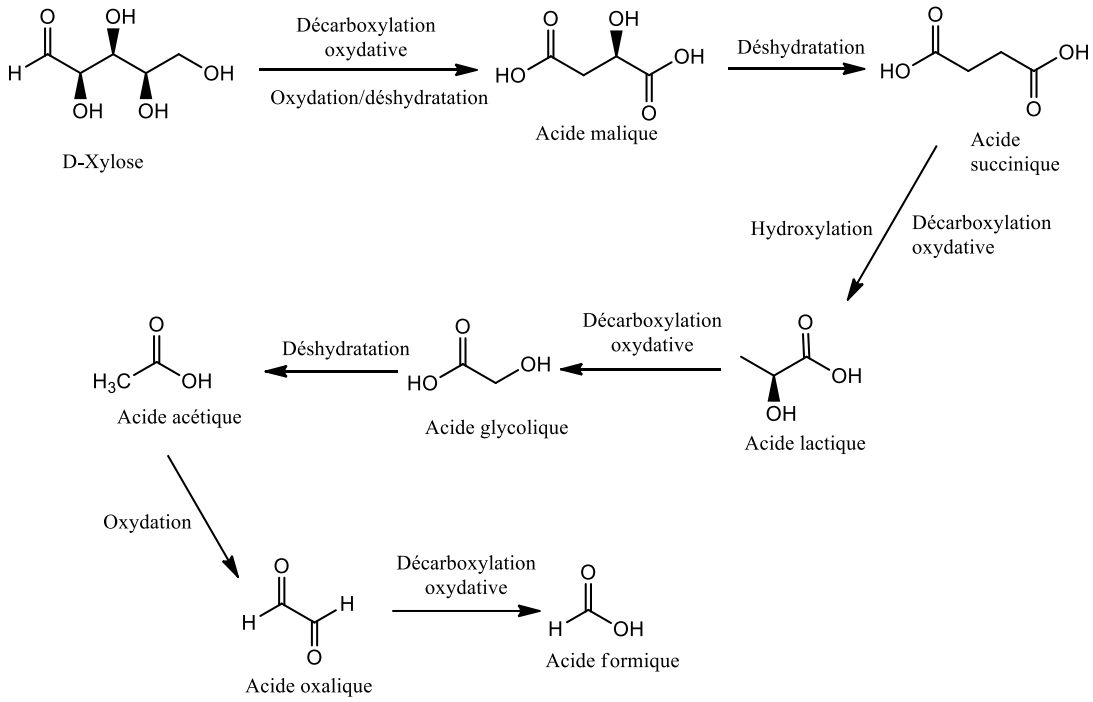


Figure VI. 10: Schéma proposée pour l'oxydation du xylose sous irradiation MW par ZVO@PRE

III.2 Régénération et performance du ZVO@PRE après réactions sous irradiation MW

Comme il est essentiel de tester la régénération dans ce type d'étude, nous avons évalué la possibilité de réutiliser le ZVO@PRE pour trois cycles afin de valider ce concept, et étudier sa stabilité. Une procédure simple basée sur le lavage et le séchage a été développée pour réactiver ce catalyseur. En utilisant les mêmes conditions de réaction, nous avons testé le ZVO@PRE récupéré après l'avoir lavé et séché. Les **figure VI.11** et **VI.12,** présentent la distribution de la sélectivité des principaux acides organiques obtenus en fonction du cycle. On constate que les mêmes sélectivités sont obtenues pour chaque cycle. Ainsi, la capacité de convertir sélectivement le glucose en acide galacturonique est restée inchangée. De même, l'oxydation du xylose suit la même voie de réaction, ce qui favorise l'obtention de la même sélectivité après trois cycles de réutilisation. Ces observations confirment que la réutilisation de la ZVO@PRE en trois cycles n'a pas un effet désactivant sur ses performances catalytiques, qui sont restées sables.

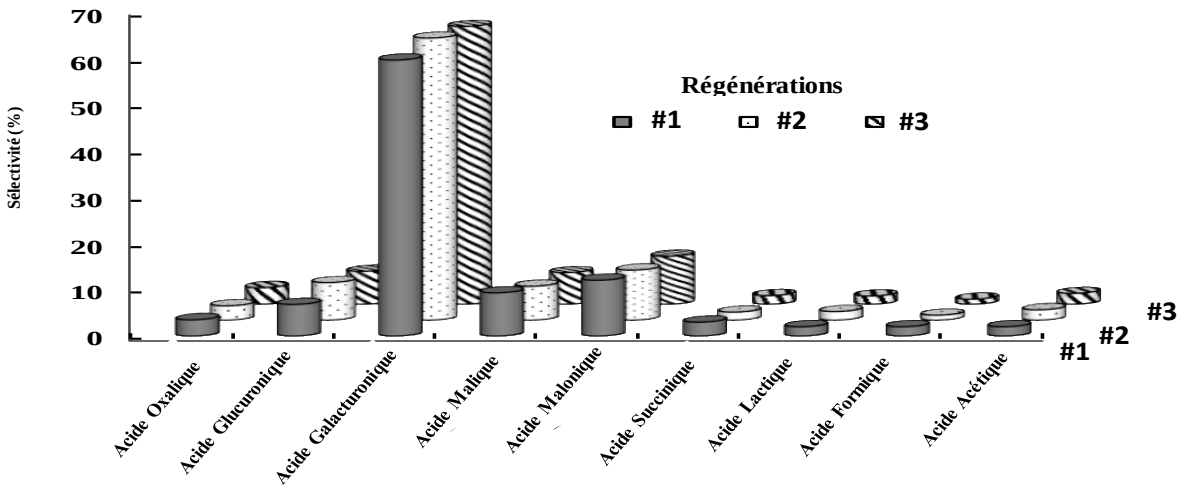


Figure VI. 11: Régénération du ZVO@PRE en oxydation du Glucose sous irradiations MW

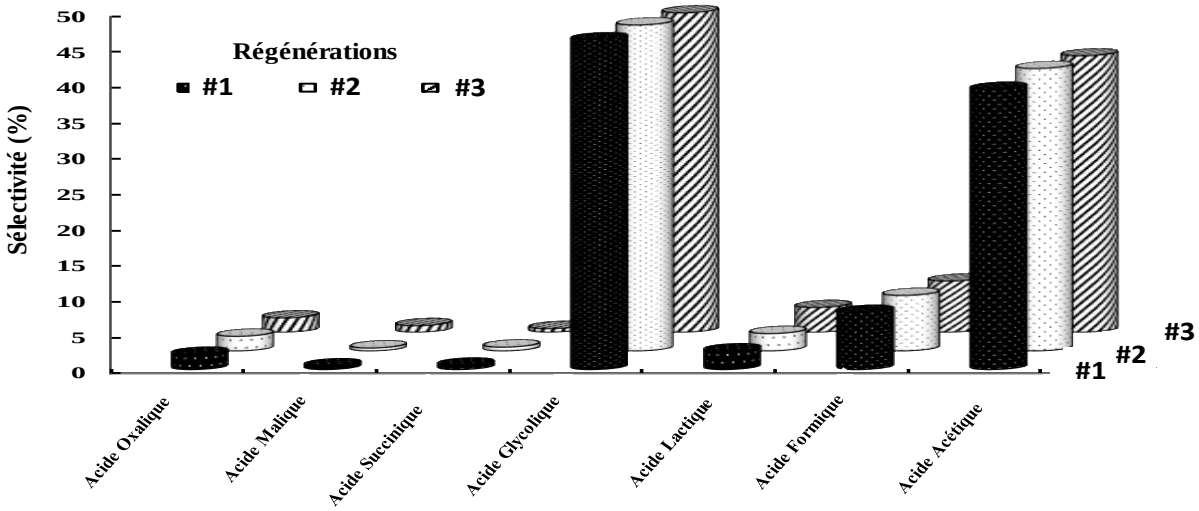


Figure VI. 12: Régénération du ZVO@PRE en oxydation du xylose sous irradiations MW

De ce fait, ce système catalytique s'est comporté de manière robuste et a conservé son caractère d'acide fort lors des cycles de régénération. Du point de vue analytique, le ZVO@PRE récupéré est resté mécaniquement stable, puisque la DRX n'a révélé aucune modification de sa structure cristalline (**figure VI.13**).

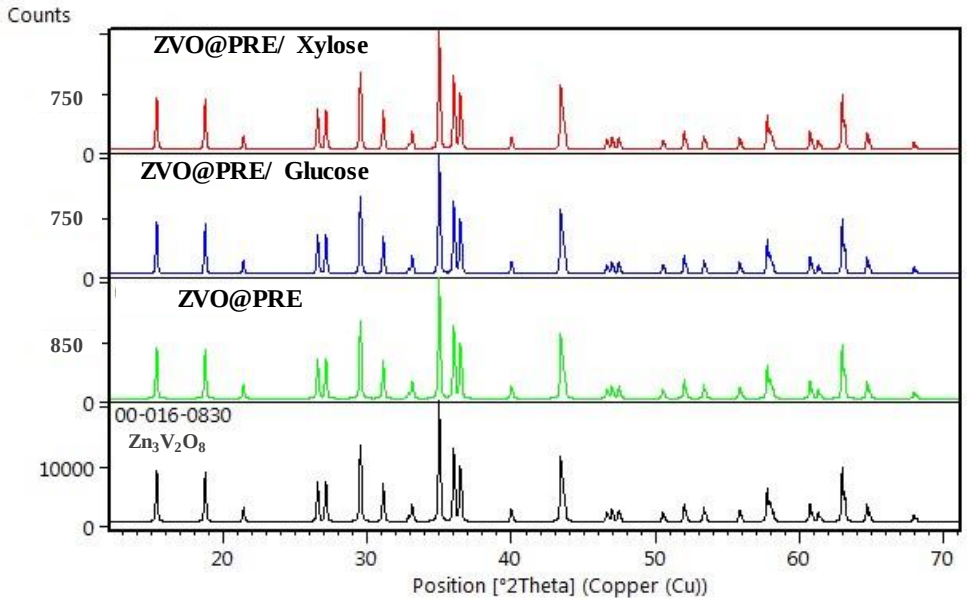


Figure VI. 13: Diffractogrammes DRX de ZVO@PRE après réaction avec le xylose et glucose sous irradiation MW

De même, en utilisant la MEB, nous avons constaté que la surface du ZVO@PRE n'a pas changé (**figure VI.14**). On a ensuite analysé le ZVO@PRE récupéré par PSX pour déterminer sa composition chimique et l'état d'oxydation de l'échantillon récupéré après son lavage et séchage.

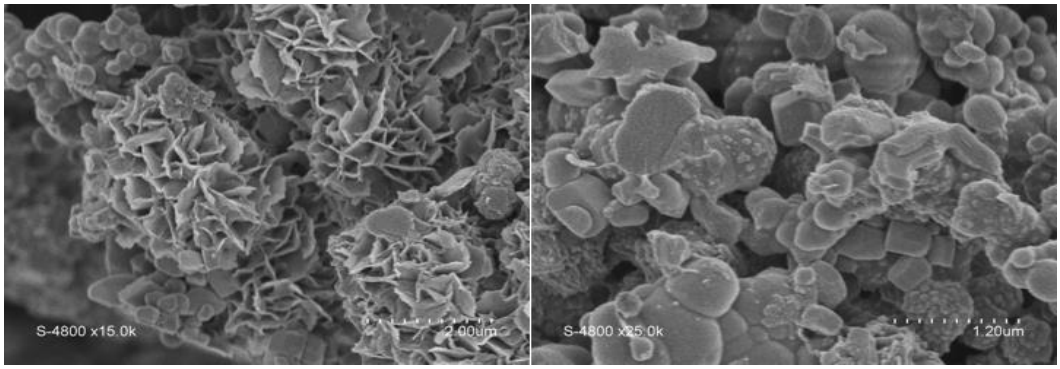


Figure VI. 14: Images MEB de ZVO@PRE après réaction avec Xylose et Glucose sous irradiations MW

Comme le montre la **figure VI.15**, les spectres à haute résolution de V2p et Zn2p, confirment que l'échantillon récupéré a conservé ses caractéristiques initiales (structure électronique et état d'oxydation). À l'exception de deux points : (i) l'intensité du pic du carbone, qui est devenu plus importante que le pic dans le spectre de ZVO@PRE avant réaction, révélant ainsi la contamination résultant d'un sucre non significatif puisque le ZVO@PRE a conservé sa performance catalytique, et (ii) l'apparition de quatre pics d'oxygène à 530,3, 531,3, 532,5, et

534,1 eV (**figure VI.16**), qui correspondent à l'oxygène du réseau, l'oxygène adsorbé pendant la croissance du ZVO@PRE, et à l'adsorption de l'oxygène résultant de la décomposition d'H_2O_2.

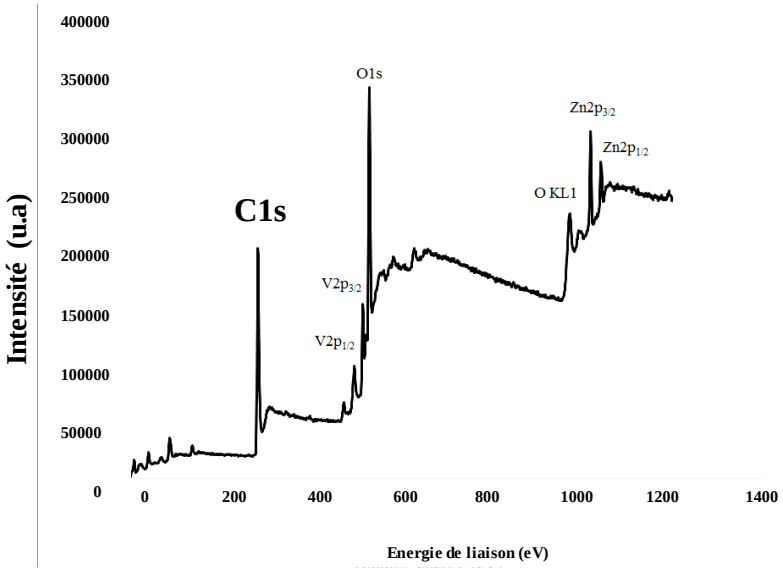


Figure VI. 15: Composition par SPX de ZVO@PRE après réaction avec le Xylose et Glucose sous irradiation MW

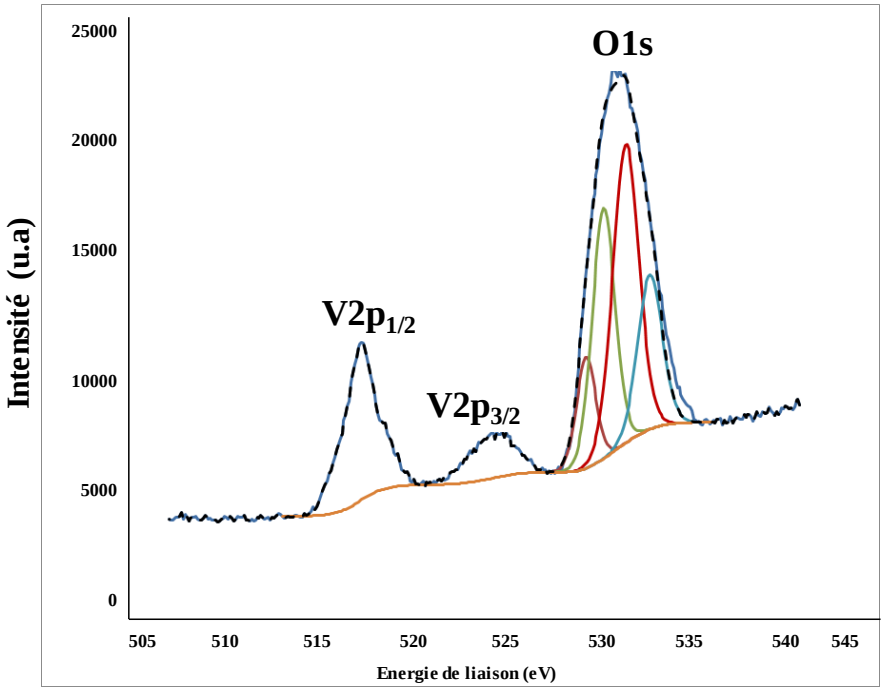


Figure VI. 16: Spectres V2p et O 1s de la ZVO@PRE après réactions avec Xylose et Glucose sous irradiations MW:

A l'issu des résultats de la conversion de Glucose et xylose sous irradiations micro-ondes obtenu par le ZVO@PRE, cette technique a amélioré le le temps de conversion et la sélectivité en acides organiques.

IV Conclusion

Nous avons étudié la conversion catalytique des sucres (xylose et glucose) par l'oxyde mixte de zinc vanadium ($Zn_3V_2O_8$) en utilisant deux différentes techniques : le chauffage classique et les irradiations micro-ondes.

On a fait une étude cinétique de conversion de xylose en présence de $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par quatre voies de synthèse : précipitation, combustion, mécanosynthèse et gélification par alginate sous chauffage classique à 150° pendant 1 heure. Le xylose est converti sous ces conditions avec un pourcentage de plus de 70%. La voie mécanique s'est avérée une vois simple et performante pour convertit la xylose sous chauffage classique. Cette réaction est sélective en acide glycolique, ainsi la présence d'eau oxygénée est étudiée dont son ajout a agi sur l'activité du catalyseur et le temps de réaction.

D'autre part on a développé un nouveau paradigme pour l'oxydation sélective du glucose et xylose en acide galacturonique et acide glycolique, respectivement par le $Zn_3V_2O_8$ synthétisé par précipitation sous irradiation micro-ondes. La méthodologie de la surface de réponse (RSM) est appliquée pour optimiser trouver les conditions de fonctionnement afin de maximiser la conversion du sucre et d'améliorer la sélectivité d'oxydation. Sur la base des prévisions du modèle, les conditions optimales pour l'oxydation du sucre sur ce catalyseur sous irradiation micro-ondes sont déterminées : H_2O_2 = 0,207 mmol, puissance = 500 W, température = 100 °C et durée = 30 min, qui nous ont permis d'avoir une conversion de 97,3 %. Dans le cas du glucose, nous avons obtenu de l'acide galacturonique avec une sélectivité de 59,62%, et une conversion totale (100%). Dans le cas d'oxydation du xylose, nous avons obtenu de l'acide glycolique avec une sélectivité de 46,26% et de l'acide acétique avec une sélectivité de 39,19%. Ce qui prouve les performances de cet oxyde mixte et l'effet des irradiations micro-ondes sur le temps de la réaction et la sélectivité en acides organiques.

V Références

1. Verhoff, F. H. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
2. Varadarajan, S.; Miller, D. J., Biotechnology Progress **1999**, 15 (5), 845-854.
3. Quitmann, H.; Fan, R.; Czermak, P. In Biotechnology of Food and Feed Additives, Zorn, H., Czermak, P., Eds. Springer-Verlag Berlin: Berlin, **2014**; Vol. 143, pp 91-141.
4. Deng, W.; Wang, Y.; Yan, N., Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry **2016**, 2, 54-58.
5. Rogers∗, P.; Chen, J.-S.; Zidwick, M. J. In The Prokaryotes: Applied Bacteriology and Biotechnology, Rosenberg, E., DeLong, E. F., Lory, S., Stackebrandt, E., Thompson, F., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp 3-75.
6. Pal, P.; Kumar, R.; Banerjee, S., Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **2016**, 104, 160-171.
7. Cañete-Rodríguez, A. M.; Santos-Dueñas, I. M.; Jiménez-Hornero, J. E.; Ehrenreich, A.; Liebl, W.; García-García, I., Process Biochemistry **2016**, 51 (12), 1891-1903.
8. Emaga, T. H.; Rabetafika, N.; Blecker, C. S.; Paquot, M., Biotechnologie Agronomie Societe Et Environnement **2012**, 16 (2), 139-147.
9. Blecker, C.; Danthine, S.; Petre, M.; Lognay, G.; Moreau, B.; Elst, L. V.; Paquot, M.; Deroanne, C., Journal of Colloid and Interface Science **2008**, 321 (1), 154-158.
10. Ferlin, N.; Grassi, D.; Ojeda, C.; Castro, M. J. L.; Grand, E.; Cirelli, A. F.; Kovensky, J., Carbohydr. Res. **2008**, 343 (5), 839-847.
11. Richel, A.; Nicks, F.; Laurent, P.; Wathelet, B.; Wathelet, J.-P.; Paquot, M., Green Chemistry Letters and Reviews **2012**, 5 (2), 179-186.
12. Mahrholz, T.; Klein, J.; Klein, T., Macromol. Chem. Phys. **2002**, 203 (18), 2640-2649.
13. Doyle, D.; Murphy, P. V., Carbohydr. Res. **2008**, 343 (15), 2535-2544.
14. Timoshchuk, V. A., Uspekhi Khimii **1995,** 64 (7), 721-750.
15. Sun, R. C.; Lawther, J. M.; Banks, W. B., Carbohydrate Polymers **1996**, 29 (4), 325-331.
16. Finch, K. B. H.; Richards, R. M.; Richel, A.; Medvedovici, A. V.; Gheorghe, N. G.; Verziu, M.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I., Catalysis Today **2012**, 196 (1), 3-10.
17. Jianlong, W.; Xianghua, W.; Ding, Z., Bioresource Technology **2000**, 75 (3), 231-234.
18. Cañete-Rodríguez, A. M.; Santos-Dueñas, I. M.; Torija-Martínez, M. J.; Mas, A.; Jiménez-Hornero, J. E.; García-García, I., Food and Bioproducts Processing **2015**, 96, 35-42.
19. Zhang, H.; Liu, G.; Zhang, J.; Bao, J., Bioresource Technology **2016**, 219, 123-131.
20. Deng, W.; Zhang, Q.; Wang, Y., Catalysis Today **2014**, 234, 31-41.
21. Zhang, Z.; Huber, G. W., Chemical Society Reviews **2018**, 47 (4), 1351-1390.
22. Li, H.; Bhadury, P. S.; Riisager, A.; Yang, S., Catalysis Science & Technology **2014**, 4 (12), 4138-4168.
23. Wang, M.; Ma, J.; Liu, H.; Luo, N.; Zhao, Z.; Wang, F., ACS Catalysis **2018**, 8 (3), 2129-2165.
24. Song, J.; Fan, H.; Ma, J.; Han, B., Green Chemistry **2013**, 15 (10), 2619-2635.
25. Besson, M.; Gallezot, P.; Pinel, C., Chemical Reviews **2014**, 114 (3), 1827-1870.
26. Zhang, X.; Wilson, K.; Lee, A. F., Chemical Reviews **2016**, 116 (19), 12328-12368.
27. Bin, D.; Wang, H.; Li, J.; Wang, H.; Yin, Z.; Kang, J.; He, B.; Li, Z., Electrochimica Acta **2014**, 130, 170-178.
28. Governo, A. T.; Proença, L.; Parpot, P.; Lopes, M. I. S.; Fonseca, I. T. E., Electrochimica Acta **2004**, 49 (9), 1535-1545.
29. Payormhorm, J.; Chuangchote, S.; Kiatkittipong, K.; Chiarakorn, S.; Laosiripojana, N., Materials Chemistry and Physics **2017**, 196, 29-36.
30. Bellardita, M.; García-López, E. I.; Marcì, G.; Megna, B.; Pomilla, F. R.; Palmisano, L., RSC Advances **2015**, 5 (73), 59037-59047.
31. Fabrao, R. M.; Brito, J. F. d.; da Silva, J. L.; Stradiotto, N. R.; Zanoni, M. V. B., Electrochimica Acta **2016**, 222, 123-132.
32. Gupta, D.; Kundu, S.; Saha, B., RSC Advances **2016**, 6 (102), 100417-100426.
33. Wang, X.; Song, Y.; Huang, C.; Liang, F.; Chen, B., Green Chemistry **2014**, 16 (9), 4234-4240.
34. Amaniampong, P. N.; Trinh, Q. T.; Li, K.; Mushrif, S. H.; Hao, Y.; Yang, Y., Catalysis Today **2018**, 306, 172-182.

35. Lu, T.; Hou, Y.; Wu, W.; Niu, M.; Wang, Y., Fuel Processing Technology **2018**, 171, 133-139.
36. Deng, W.; Wang, P.; Wang, B.; Wang, Y.; Yan, L.; Li, Y.; Zhang, Q.; Cao, Z.; Wang, Y., Green Chemistry **2018**, 20 (3), 735-744.
37. Yang, X.; Yang, L.; Fan, W.; Lin, H., Catalysis Today **2016**, 269, 56-64.
38. Yang, L.; Su, J.; Carl, S.; Lynam, J. G.; Yang, X.; Lin, H., Applied Catalysis B: Environmental **2015**, 162, 149-157.
39. Jiang, Y.; Yang, L.; Bohn, C. M.; Li, G.; Han, D.; Mosier, N. S.; Miller, J. T.; Kenttämaa, H. I.; Abu-Omar, M. M., Organic Chemistry Frontiers **2015**, 2 (10), 1388-1396.
40. Haynes, T.; Dubois, V.; Hermans, S., Applied Catalysis A: General 2017, 542, 47-54.
41. Megías-Sayago, C.; Santos, J. L.; Ammari, F.; Chenouf, M.; Ivanova, S.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A., Catalysis Today **2018**, 306, 183-190.
42. Abbadi, A.; van Bekkum, H., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **1995**, 97 (2), 111-118.
43. Önal, Y.; Schimpf, S.; Claus, P., Journal of Catalysis **2004**, 223 (1), 122-133.
44. Comotti, M.; Pina, C. D.; Rossi, M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **2006**, 251 (1), 89-92.
45. Onda, A.; Ochi, T.; Kajiyoshi, K.; Yanagisawa, K., Applied Catalysis A: General **2008**, 343 (1), 49-54.
46. Lee, J.; Saha, B.; Vlachos, D. G., Green Chemistry **2016**, 18 (13), 3815-3822.
47. Morawa Eblagon, K.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L., Applied Catalysis B: Environmental **20**16, 184, 381-396.
48. Mirescu, A.; Prüße, U., Catalysis Communications **2006**, 7 (1), 11-17.
49. Guo, S.; Fang, Q.; Li, Z.; Zhang, J.; Zhang, J.; Li, G., Nanoscale **2019**, 11 (3), 1326-1334.
50. Megías-Sayago, C.; Ivanova, S.; López-Cartes, C.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A., Catalysis Today **2017**, 279, 148-154.
51. Witońska, I.; Frajtak, M.; Karski, S., Applied Catalysis A: General **2011**, 401 (1), 73-82.
52. Marianou, A. A.; Michailof, C. M.; Pineda, A.; Iliopoulou, E. F.; Triantafyllidis, K. S.; Lappas, A. A., Applied Catalysis A: General **2018**, 555, 75-87.
53. Wenkin, M.; Touillaux, R.; Ruiz, P.; Delmon, B.; Devillers, M., Applied Catalysis A: General **1996**, 148 (1), 181-199.
54. Wojcieszak, R.; Cuccovia, I. M.; Silva, M. A.; Rossi, L. M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **2016**, 422, 35-42.
55. Amaniampong, P. N.; Jia, X.; Wang, B.; Mushrif, S. H.; Borgna, A.; Yang, Y., Catalysis Science &Technology **2015**, 5 (4), 2393-2405.
56. Jin, X.; Zhao, M.; Shen, J.; Yan, W.; He, L.; Thapa, P. S.; Ren, S.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V., Journal of Catalysis **2015,** 330, 323-329.
57. Dallinger, D.; Kappe, C. O., Chemical Reviews **2007**, 107 (6), 2563-2591.
58. Kokel, A.; Schäfer, C.; Török, B., Green Chemistry **2017**, 19 (16), 3729-3751.
59. Kumar, V. B.; Pulidindi, I. N.; Gedanken, A., RSC Advances **2015**, 5 (15), 11043-11048.
60. Maiti, S.; Gallastegui, G.; Suresh, G.; Pachapur, V. L.; Brar, S. K.; Le Bihan, Y.; Drogui, P.; Buelna, G.; Verma, M.; Galvez-Cloutier, R., Bioresource Technology **2018**, 265, 471-479.
61. Rautiainen, S.; Lehtinen, P.; Vehkamäki, M.; Niemelä, K.; Kemell, M.; Heikkilä, M.; Repo, T., Catalysis Communications **2016**, 74, 115-118.
62.Gan, L.-H.; Deng, D.; Zhang, Y.; Li, G.; Wang, X.; Jiang, L.; Wang, C.-R., Journal of Materials Chemistry A **2014**, 2 (8), 2461-2466.
63.Tingting Li, J. L., Zentaro Honda, Takeshi Fukuda, Norihiko Kamata, Advances in Materials Physics and Chemistry **2012**, 2, 173-177
64. Xiao, L.; Zhao, Y.; Yin, J.; Zhang, L., Chemistry – A European Journal **2009**, 15 (37), 9442 9450.
65. Mazloom, F.; Masjedi-Arani, M.; Ghiyasiyan-Arani, M.; Salavati-Niasari, M., Journal of Molecular Liquids **2016**, 214, 46-53.
66. Mazloom, F.; Masjedi-Arani, M.; Salavati-Niasari, M., Solid State Sciences **2017**, 70, 101-109.

67. Mondal, C.; Ganguly, M.; Sinha, A. K.; Pal, J.; Sahoo, R.; Pal, T., CrystEngComm **2013**, 15 (34), 6745-6751.
68. Bai, J.; Li, X.; Liu, G.; Qian, Y.; Xiong, S., Advanced Functional Materials **2014**, 24 (20), 3012-3020.
69. Shahid, M.; Liu, J.; Ali, Z.; Shakir, I.; Warsi, M. F., Journal of Power Sources **2013**, 230, 277-281.
70. Alam, M. I.; De, S.; Singh, B.; Saha, B.; Abu-Omar, M. M., Applied Catalysis A: General **2014, 486, 42-48.**
71. Mazzotta, M. G.; Gupta, D.; Saha, B.; Patra, A. K.; Bhaumik, A.; Abu-Omar, M. M., ChemSusChem **2014**, 7 (8), 2342-2350.
72. Mir, M.; Ghoreishi, S. M., Chemical Engineering & Technology 2015, 38 (5), 835-834.
73. Xu, H.-Y.; Qi, S.-Y.; Li, Y.; Zhao, Y.; Li, J.-W., Environmental Science and Pollution Research **2013**, 20 (8), 5764-5772.
74. Almeida, L. C.; Garcia-Segura, S.; Bocchi, N.; Brillas, E., Applied Catalysis B: Environmental **2011**, 103 (1), 21-30.
75. Herney-Ramirez, J.; Lampinen, M.; Vicente, M. A.; Costa, C. A.; Madeira, L. M., Industrial &Engineering Chemistry Research **2008**, 47 (2), 284-294.
76. Long, A.; Zhang, H.; Lei, Y., Separation and Purification Technology **2013**, 118, 612-619.
77. Xu, T.; Liu, Y.; Ge, F.; Liu, L.; Ouyang, Y., Applied Surface Science **2013**, 280, 926-932.
78. Wu, J.; Zhang, H.; Oturan, N.; Wang, Y.; Chen, L.; Oturan, M. A., Chemosphere **2012**, 87 (6), 614-620.
79. Hayashi, Y., Angewandte Chemie International Edition **2006**, 45 (48), 8103-8104.

Conclusion générale

Cette thèse portait sur la transformation chimique de la biomasse lignocellulosique en plateformes chimiques par catalyse hétérogène.

Les oxydes mixtes de zinc-vanadium sont utilisés comme catalyseurs de diverses réactions de conversion de biomasse lignocellulosique aux plateformes chimiques importantes. Ces catalyseurs sont synthétisés par quatre différentes voies : la précipitation, la combustion, la mécanosynthèse et la gélification par les alginates. Les matériaux étudiés été caractérisé par diverses techniques d'analyse : MEB, DRX, EDX, SPX et BET.

D'après ces analyses, l'oxyde mixte obtenu de zinc –vanadium est bien le $Zn_3V_2O_8$. La voie de synthèse ne modifie pas la phase pure des oxydes mixtes synthétisé, mais plutôt, elle joue un rôle important dans la structure et la surface des catalyseurs, ce qui influence par la suite les performances catalytiques des matériaux obtenus.

L'oxyde mixte de zinc-vanadium synthétisé par voie de précipitation a montré des performances catalytiques importantes. En effet, nous avons montré que $Zn_3V_2O_8$ est un oxyde aux propriétés catalytiques exceptionnelles et à la sélectivité intéressante pour la dépolymérisation oxydative de la biomasse. La biomasse du bois de peuplier a été convertie par un procédé catalytique simple en produits chimiques et polymères à haute valeur ajoutée. L'influence de certaines conditions de réaction a été examinée. La plus forte conversion (78%) de dépolymérisation de la lignine et des hémicelluloses, a été atteinte à 200 °C pendant 4h. Les oligosaccharides, les composés aromatiques et les furannes ont été obtenus comme composants principaux. Ceci confirme la puissance

catalytique d'oxyde mixte de zinc-vanadium comme nouveau catalyseur pour les applications en bioraffinerie.

D'autre part, on a étudié l'effet de la méthode de synthèse sur les propriétés catalytiques pour la conversion du xylose. L'étude cinétique de conversion de xylose sous chauffage classique a montré que l'oxyde mixte de zinc vanadium synthétisé par : précipitation, combustion, mécanosynthèse et gélification a des effets évidents sur les conversions du xylose. La voie de synthèse joue un rôle primordial dans le temps de la réaction. Les résultats montrent également que le H_2O_2 est un agent oxydant alternatif très intéressant pour l'oxydation sélective du D-xylose en acide glycolique.

Afin d'améliorer le temps de conversion et contrôler la réaction, on a étudié la conversion des monosaccharides comme le xylose et le glucose par la technique des irradiations microondes avec l'aide de la méthodologie de surface de réponse (RSM) qui a été appliquée pour trouver les conditions de fonctionnement optimales afin de maximiser la conversion des sucres et d'améliorer la sélectivité d'oxydation. D'après les prévisions du modèle, les conditions optimales pour l'oxydation des sucres par rapport au $Zn_3V_2O_8$ sous irradiation micro-ondes étaient les suivantes : H_2O_2=0,207mmol, puissance=500 W, température=100 °C et temps=30 min, avec une conversion totale de 97,3%. L'analyse des résultats obtenus (21 expériences pour chaque sucre) montre que les sélectivités des produits finis étaient sensibles aux paramètres clés de ce processus catalytique. En adoptant les paramètres optimisés, dans le cas d'oxydation du glucose, nous avons obtenu de l'acide galacturonique avec une sélectivité de 59,62%, et une conversion totale (100%). Dans le cas d'oxydation du xylose, nous avons obtenu de l'acide glycolique avec une sélectivité de 46,26% et de l'acide acétique avec une sélectivité de 39,19%. Cela montre que ces réactions étaient sélectives dans ces conditions en utilisant le $Zn_3V_2O_8$ comme catalyseur.

On a finalement étudier les performances d'oxyde mixte de zinc-vanadium après chaque réaction. Ces études ont montré que c'est un oxyde très performant et garde ses caractéristique après recyclage.