



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: Catalyse et Chimie Verte

Par :

Mr DALI Ahmed

Sur le thème

Préparation et caractérisation de matériaux à base de Ruthénium déposé sur argile à piliers d'oxydes de métaux de transition. Application aux réactions d'oxydations

Soutenue publiquement le 30/ Juin/ 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^{Me} MOKHTARI Malika	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
M ^{Me} REKKAB Ilhem	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{Me} BELAROUI Lala Setti	Maître de Conférences A	Université d'Oran	Examinatrice
M ^f CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^{Me} EI BERRICHI- MAOUI F-Zohra	Professeure	Université de Guelma	Examinatrice
M ^f SASSI Mohamed	Professeur	Université d'Oran	Examinateur

*Laboratoire de Catalyse et de Synthèse en Chimie Organique (LCSCO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMEN



*Laboratoire de Catalyse et de Synthèse en Chimie Organique (LCSCO)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je dédie cette thèse à mes chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.

À ma sœur Najet et sa fille Nihel et son mari Same.

À mes frères Radouan et Zohour.

À tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie

À tous mes enseignants

À toute ma famille.

Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur **Redouane BACHIR**.*

*Cette thèse a été dirigée par **Madame Ilhem REKKAB-HAMMOUMRAOUI**, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et pour m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances. Je la remercie très chaleureusement pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'elle a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Madame Malika MOKHTARI**, Professeure à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Madame Lala Setti BELAROUI**, Maître de conférences à l'Université d'Oran, pour sa participation au jury de ma thèse.*

*Aussi, je suis honoré par la présence de **Monsieur Mohamed SASSI**, Professeur à l'Université d'Oran, à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté de siéger dans ce jury.*

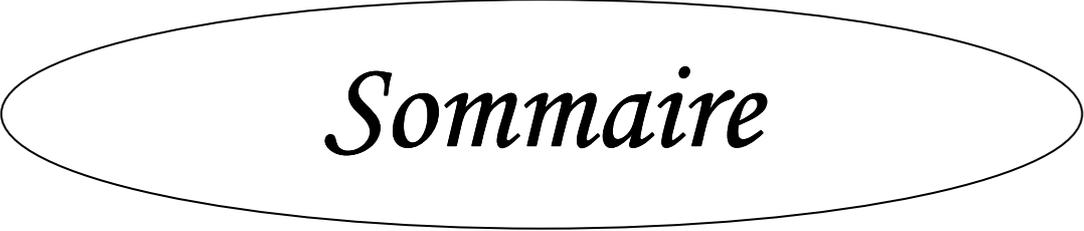
*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Monsieur Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour sa participation à mon jury de thèse et surtout pour sa générosité, sa main toujours tendue et toute l'aide qu'il accorde aux membres de notre Laboratoire.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **Madame Fatima-Zohra El BERRICHI**, Professeure à l'Université de Guelma pour l'honneur qu'elle me fait pour juger cette thèse et participer au jury.*

*Durant ma thèse, j'ai effectué un stage au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie à Caen, France. Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Monsieur Frédéric THIBAUT-STARZYK**, Directeur de Recherche à ENSICAEN. Je lui suis très reconnaissant pour sa disponibilité et son aide précieuse, ainsi que tous les membres du Laboratoire pour leur gentillesse, leur aide et leur amitié.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes très chers amis, **Sanaa EL-KORSO**, **Mohammed BENABDALLAH**, **Fatima MOKRI**, pour leur disponibilité et leur aide qui m'a été précieuse dans la réalisation de cette thèse. Je leur dit merci beaucoup.*

Je n'oublierai pas mes chers amis du laboratoire LCSCO, Amine, Abdelkader, Nourredine, Ayoub, Ilyes, Sofiane, Ghania, Souheyla, Fatima, Nawel, Wasila, pour leurs encouragements et leurs amitiés.



Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Bibliographie

I- Les argiles.....	7
I- 1 Généralités.....	7
I- 2 Structure et classification des matériaux argileux.....	7
I-3 La bentonite.....	10
a- Définition.....	10
b- structure de la bentonite.....	11
c- Propriétés.....	12
d- Champs d'application de la bentonite.....	14
e- Acidité de la bentonite.....	14
II- Modification des argiles.....	15
II-1 Activation acide.....	15
II-2 Intercalation des argiles	18
a- Généralité.....	18
b- Facteurs influençant l'intercalation des argiles.....	19
c- Pontage au titane.....	20
d- Propriétés catalytiques des argiles pontées au titane.....	20
II-3 Acidité des argiles modifiées.....	22
III- Catalyseurs à base de ruthénium supporté.....	23
III-1 Généralités sur le ruthénium.....	23
III-2 Propriétés physiques et chimiques du ruthénium métal.....	24
III-3 Activité catalytique de ruthénium.....	25
IV- Oxydation des alcènes	27

Références	40
------------------	----

Chapitre II : Partie expérimentale

I- Traitement de la bentonite.....	49
I-1 Purification de la bentonite.....	49
I-2 Préparation de la bentonite acidifiée (H-Mont).....	50
II- Préparation des supports catalytiques	50
III- Imprégnation du ruthénium sur les argiles.....	51
IV- Caractérisation des catalyseurs préparés	52
IV-1 Capacité d'échange cationique (C.E.C).....	52
IV-2 Absorption atomique à flamme	53
IV-3 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (Solide).....	55
IV-4 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	58
IV-5 Mesure de la surface spécifique et du volume poreux	59
IV-6 Diffractions des rayons X	66
IV-7 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure de l'acidité.....	67
V- Test catalytique.....	70
V-1 Mode opératoire de dosage iodométrique.....	71
V-2 Test d'oxydation du cyclohexène	72
V-3 Chromatographie en phase gaz (CPG).....	73
Références.....	78

CHAPITRE III : Caractérisations des Matériaux Préparés

Introduction.....	81
I- Caractérisation des matériaux argileux	81

I-1 Analyse chimique de la Bentonite naturelle.....	81
I-2 Capacité d'échange cationique	82
I- 3 Caractérisation des supports argileux.....	83
I-3-1 caractérisation de l'argile activée par acide	83
a- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	83
b- Diffraction des Rayons X (DRX).....	84
c- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	87
I-3-2 Caractérisation de l'argile activée par acide intercalée au titane	88
a- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	88
b- Diffraction des Rayons X (DRX).....	90
c- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	90
I-4 Caractérisation des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur l'argile	93
I-4-1 Caractérisation des catalyseurs X%Ru/Ti-PILC (10 mmol).....	93
a- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	93
b- Diffraction des rayons X (DRX).....	95
c- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	97
I-4-2 Caractérisation des catalyseurs 5% Ru/Ti-PILC (x mmol)	98
a- Absorption atomique à flamme (AAF).....	98
b- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	98
c- Diffraction des rayons X (DRX).....	100
d- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	101
e- Caractérisation par UV- visible à réflexion diffuse.....	103
f- Analyse de l'acidité par adsorption de la Pyridine.....	105
Références	109

CHAPITRE IV : Réactivité catalytique

I- Introduction	113
II- activité catalytique des supports	114
II-1 l'argile activée par acide et intercalée au titane	114
II-2 Effet du rapport titane/argile	115
III- Activité catalytique avec 5 %Ru/Ti-H-Mont (X mmol).....	116
IV- Activité catalytique avec X %Ru/Ti-H-Mont (10 mmol).....	118
V- Influence de certains paramètres sur la réaction d'oxydation	121
V-1 Effet de la température	121
V-2 Effet du solvant	123
V-3 Effet de la masse du catalyseur	125
V-4 Effet de la quantité de l'oxydant (TBHP)	125
V-5 Etude cinétique	126
V-6 Stabilité du catalyseur	127
Références	133
Discussions et conclusion générale.....	137

Introduction générale

Introduction générale

La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Près de 80 % de l'industrie chimique mise en œuvre font appel à la catalyse, notamment la catalyse hétérogène ce qui augmente substantiellement la vitesse des transformations chimiques et améliore la sélectivité en produits recherchés.

Les argiles ont été largement utilisées comme catalyseur et comme support dans plusieurs réactions organiques (La réduction et l'oxydation de l'ammoniac [1, 2], La décomposition de différents acides carboxyliques [3] et l'oxydation catalytique du cyclohexène [4]).

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'zila (Mostaganem) avec des réserves de deux millions de tonnes.

Cependant, on est appelé à revaloriser au mieux cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment celle de la catalyse.

Les minerais d'argile comme catalyseurs ont attiré l'attention croissante des chercheurs parce qu'ils représentent une classe de matériaux dont la porosité et l'acidité peuvent être adaptées après des traitements spéciaux [5]. L'attaque acide est une méthode utile pour modifier le comportement catalytique et l'acidité des argiles [6, 7]. L'argile activée par acide a de larges applications industrielles telles que l'élimination des déchets radioactifs [8], l'élimination des métaux lourds des eaux usagées industrielles [9] et est aussi utilisée comme catalyseur [10]. Beaucoup de travaux indiquent l'efficacité catalytique des argiles activées par acide dans plusieurs réactions organiques [11-13].

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clay (PILC) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires de l'argile avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques. La distance basale interlamellaire d_{001} de l'argile intercalée par des espèces de polycations métalliques augmente par rapport à celle de l'argile de départ. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux suivie par une augmentation de l'acidité [14].

Introduction générale

Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes. A cet égard, plusieurs travaux [15-18] ont montré la possibilité d'introduire des piliers d'oxydes de titane au sein des espaces interfoliaires de la montmorillonite engendrant le plus grand espacement stable observé et d'utiliser le matériau dérivé dans le domaine de la catalyse.

Différents métaux de transition peuvent servir de catalyseurs dans les réactions d'oxydation organique. Les catalyseurs à base des métaux de transition de la première période sont d'une grande utilité dans ce domaine à cause de leur grande réactivité [19]. Parmi ces métaux, le ruthénium, le vanadium, le molybdène et le tungstène sont largement utilisés dans la catalyse autant qu'oxyde métallique. Diverses études ont été consacrées à l'oxydation des oléfines catalysée par les oxydes métalliques pour l'étude de la réactivité ainsi que pour les études des mécanismes réactionnels [20-22].

La recherche d'un procédé simple de l'oxydation catalytique du cyclohexène pour obtenir un rendement et une sélectivité élevés en produits désirés, avec une combinaison favorable en point de vue économiques et environnementaux, reste toujours un champ de recherches à développer

De ce fait, l'idée de faire appel aux solides naturels a été envisagée afin de synthétiser des catalyseurs à base d'argile intercalée au titane pour les tester par la suite dans une réaction aussi importante que la réaction d'oxydation du cyclohexène.

L'oxydation de cyclohexène qui est le but de notre étude a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années, en utilisant une variété d'oxydant principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tertio butyle, ou l'eau oxygénée. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohex-2-énol, le cyclohex-2-énone, et la cyclohexanone.

Dans ce travail nous avons utilisé l'argile intercalée au titane comme support d'espèces catalytiques par la préparation de catalyseur dopé au ruthénium. En dépit des propriétés intéressantes catalytiques de TiO_2 , peu d'articles s'intéressent à la préparation et à l'activité catalytique des Ru/Ti-PILC(s). Nous avons donc testé ces matériaux dans l'oxydation du cyclohexène en présence de TBHP comme oxydant.

Le plan de travail, que nous présentons, est comme suit :

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à un état d'art englobant d'une part les connaissances relatives sur les argiles, et d'autre part la méthode de préparation notamment les méthodes d'activation par acide et l'intercalation. Nous représenterons par la

Introduction générale

suite une étude bibliographique concernant le ruthénium et les différentes réactions dans lesquelles il a été employé, enfin on terminera cette étude bibliographique par une étude sur les différentes voies d'oxydation du cyclohexène en présence des différents catalyseurs.

Le deuxième chapitre contiendra quatre volets: le premier volet portera sur la préparation des différents supports argileux. Le deuxième volet traitera la préparation des catalyseurs par imprégnation et intercalation. Le troisième volet décrira les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et enfin le dernier volet concernera la réaction du test catalytique. Les procédures de préparation, les techniques de caractérisation ainsi que les conditions du test catalytique seront détaillées dans ce volet.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les résultats des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (DRX, BET, FT-IR, UV-visible et FT-IR pour l'analyse de l'acidité et l'Adsorption Atomique) des matériaux préparés par imprégnation et intercalation.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons les résultats des tests catalytiques de nos matériaux sur la réaction d'oxydation du cyclohexène en utilisant le TBHP comme oxydant.

Enfin, nous présenterons une discussion et une conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

Références :

- [1] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *Applied Clay Science* 53 (2011) 164-173.
- [2] J.M.G. Amores, V.S. Escribano, G. Ramis, G. Buscab, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 45-58.
- [3] T. Kaneko, H. Shimotsuma, M. Kajikawa, *Journal of Porous Materials* 8 (2001) 295-301.
- [4] K.M. Parida, M. Sahoo, S. Singha, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 329 (2010) 7-12.
- [5] J.M. Adams, R.W. McCabe, in: B.K.G.T. Faïza Bergaya, L. Gerhard (Eds.), *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2006, pp. 541-581.
- [6] J. Ravichandran, B. Sivasankar, *Clays and Clay Minerals* 45 (1997) 854-858.
- [7] P. Komadel, J. Madejová, in: B.K.G.T. Faïza Bergaya, L. Gerhard (Eds.), *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2006, pp. 263-287.
- [8] G. Wang, X. Wang, X. Chai, J. Liu, N. Deng, *Applied Clay Science* 47 (2010) 448-451.
- [9] J.U.K. Oubagaranadin, Z.V.P. Murthy, V.P. Mallapur, *Comptes Rendus Chimie* 13 (2010) 1359-1363.
- [10] S.R. Chitnis, M. Mohan Sharma, *Reactive and Functional Polymers* 32 (1997) 93-115.
- [11] I. Khedher, A. Ghorbel, J.M. Fraile, J.A. Mayoral, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 92-96.
- [12] D. Dutta, B.J. Borah, L. Saikia, M.G. Pathak, P. Sengupta, D.K. Dutta, *Applied Clay Science* 53 (2011) 650-656.
- [13] B. Paul, W.N. Martens, R.L. Frost, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5552-5558.
- [14] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure and Applied Chemistry* 71 (1999) 2367.
- [15] Z. Ding, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, *Journal of Colloid and Interface Science* 209 (1999) 193-199.
- [16] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 314-321.
- [17] K. Chen, J. Li, J. Li, Y. Zhang, W. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 360 (2010) 47-56.
- [18] H.L.D. Castillo, *Applied Catalysis* 103 (1993) 23-34.

Introduction générale

- [19] S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik, B.C. Ray, *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006) 12-20.
- [20] P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *Journal of Organometallic Chemistry* 250 (1983) 291-310.
- [21] M.K. Trost, R.G. Bergman, *Organometallics* 10 (1991) 1172-1178.
- [22] Y.-L. Wong, D.K.P. Ng, H.K. Lee, *Inorganic Chemistry* 41 (2002) 5276-5285.



Etude bibliographique

I- Les argiles :

I-1 Généralités :

L'Homme est fait initialement d'argile, en effet, Dieu, le Tout Puissant, avait utilisé l'argile comme matière première pour façonner le corps humain du premier être 'Adem'.

L'Homme a considéré, depuis l'antiquité, l'argile comme une matière première indissociable de la vie, en raison de ses diverses propriétés, sa très grande résistance aux conditions atmosphériques, ainsi que la facilité d'accès à ses gisements.

Le mot argile provient du grec "argilos" dérivant de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argilla", il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

L'argile est un mélange de minéraux limoneux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de formule générale $(Al_2O_3, X SiO_2, Y H_2O)$.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- ✓ Leur abondance dans la nature,
- ✓ L'importance des surfaces qu'elles développent,
- ✓ La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- ✓ L'échange des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [2, 3].

Les impuretés sont constituées de :

- ✓ Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- ✓ Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- ✓ Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg (CO_3)_2$.
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- ✓ Matières organiques.

I-2 Structure et classification des matériaux argileux:

Le terme argile désigne des particules solides d'aluminosilicates dont les diamètres sont inférieurs à 2 μm . Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets «élémentaires» dont le squelette est essentiellement constitué de ions d'oxygènes et d'hydroxyles. Les cations, beaucoup plus petits se logent dans les cavités du squelette [4].

- ✚ La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions Si^{4+} et Al^{3+} ;
- ✚ La couche octaédrique : est constituée par un enchaînement d'octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

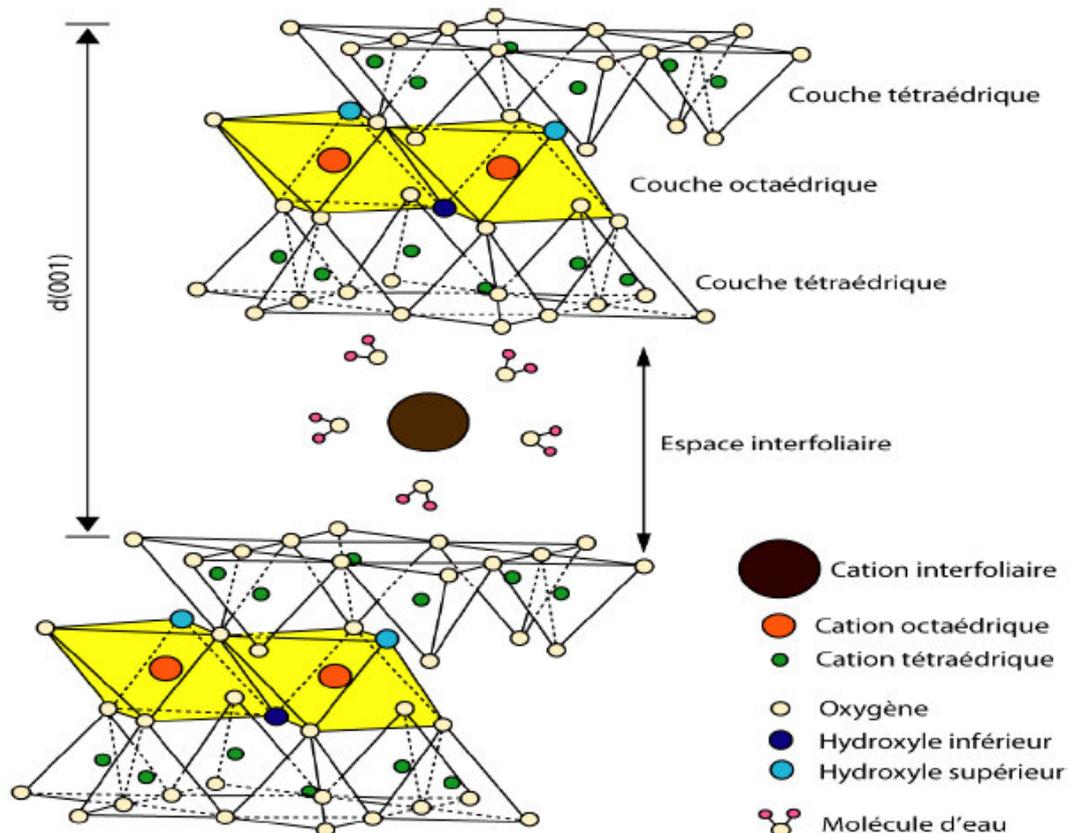


Figure I.1: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 [4]

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les minéraux argileux est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles [1]. Trois grandes classes sont définies :

- Les minéraux phylliteux
- Les minéraux fibreux
- Les minéraux interstratifiés

L'argile algérienne appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique, il existe trois types d'argiles phyllosilicates [1, 5, 6]

- a- **Minéraux à 7 Å**: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- b- **Minéraux à 10 Å**: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- c- **Minéraux à 14 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

Le Tableau I.1 résume la classification des phyllosilicates.

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates [7, 8]

Type et équidistance entre les couches	Groupe et Charge du feuillet (z)	Sous-groupe caractère de la couche octaédrique et n*	Exemple de nature du minéral	Formules générales (minéraux hydratés; n.H ₂ O)
1/1 (T-O) Minéraux à 3 plans anioniques (distance basale ≈ 7 Å)	Kaolinites z=0	kaolinite dioctaédrique n=4	nacrite kaolinite métahalloysitehalloysite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Serpentines z=0	Serpentine trioctaédrique n=6	antigorite	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
2/1 (T-O-T) Minéraux à 4 ou 6 plans anioniques (distance basale entre 10 et 14 Å)	Pyrophyllites z=0	pyrophyllite dioctaédrique n=4	pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Talcs z=0	talc trioctaédrique n=6	talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Smectites 0,25<z<0,6	smectite dioctaédrique n=4	montmorillonite beidellite nontronite	Na _{0.3} (Al _{1.67} Mg _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Na _{0.3} Al ₂ (Si ₁ Mg) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ Na _{0.3} Fe ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Vermiculites 0,6<z<0,9	vermiculite dioctaédrique n=4	vermiculite dioctaédrique	(Al,Fe...) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Micas z≈1	micas dioctaédrique n=4	muscovite illite	K ₁ Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂ K _x Al ₂ (Si _{4-x} Al _x)O ₁₀ (OH) ₂
		micas trioctaédrique n=6	phlogopite	K ₁ Mg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
2/1/1 (T-O-T-O') (distance basale >14 Å)	Chlorites z variable	chlorite dioctaédrique n=4	sudoite	
		chlorite trioctaédrique n=6	Plusieurs espèces différentes de Mg et Fe	(Mg,Fe...) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈

(n* =nombre de cations en couche octaédrique)

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau I-1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

✓ **La kaolinite** $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n \text{Al}_2(\text{OH})_4$

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. La liaison entre les deux couches se fait par substitution de certains ions hydroxyles (OH^-) par des oxygènes O^{2-} . Entre différents feuillets de kaolinite, le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles (OH^-) de l'octaèdre et celui contenant les atomes d'oxygène O^{2-} du tétraèdre. Les liaisons entre les feuillets sont l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals qui confèrent à l'ensemble une structure stable qui n'est pas affectée par la présence d'eau. La particule de kaolinite comporte 100 à 150 feuillets qui lui donnent une épaisseur de 0,1 μm et une largeur de 1 μm .

✓ **L'illite** $[(\text{Si}_{4-n} \text{Al}_n \text{O}_{10})] \text{Al}_2 \text{K}_n (\text{OH})_4$

Cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [9].

✓ **La smectite** $(\text{Si}_4 \text{O}_{10})(\text{Al}_{5/3} \text{Mg}_{1/3}) \text{Na}_{1/3} (\text{OH})_2$

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice, comme l'illite. Dans les couches d'alumine un ion Al^{3+} sur quatre est remplacé par un ion Mg^{2+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou par des ions Na^+ (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celle des ions calcium, c'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande capacité d'échange cationique. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement et de retrait. L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut être très faible puisque, contrairement aux autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire. [7]

I-3 La Bentonite :

a- Définition:

La bentonite qui fait l'objet de notre travail est une argile dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis. Connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle est considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (80 %), ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale.

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Les gisements d'argiles bentoniques en Algérie sont exploités depuis plus de 50 ans dans les régions de Maghnia et Mostaganem. Après traitement chimique, les produits sont utilisés dans les boues de forage et la décoloration des huiles. Les autres utilisations, après traitement mécanique sont, entre autres, fonderie, engrais, pesticides, génie civil, céramique....

Les ressources avérées globales des gisements s'élèvent à 12,5 millions de tonnes. Les gisements évalués du district de Hammam Boughrara dans la région de Maghnia totalisent 11 millions de tonnes dont 1 million de tonnes pour le gisement de Roussel. Dans la région de Mostaganem, le gisement de M'zila en exploitation renferme 1,1 millions de tonnes.[10]

b- structure de la bentonite :

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



Où

M représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$$a = 5,2 \text{ \AA}$$

$$8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA}$$

$$95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

L'étude de la structure de la Bentonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman [11], Hendricks [12] et Marshel [13].

La Bentonite est une aluminosilicate phylliteuse, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2 : 1) séparés par des molécules d'eau (**voir Figure I.2**).

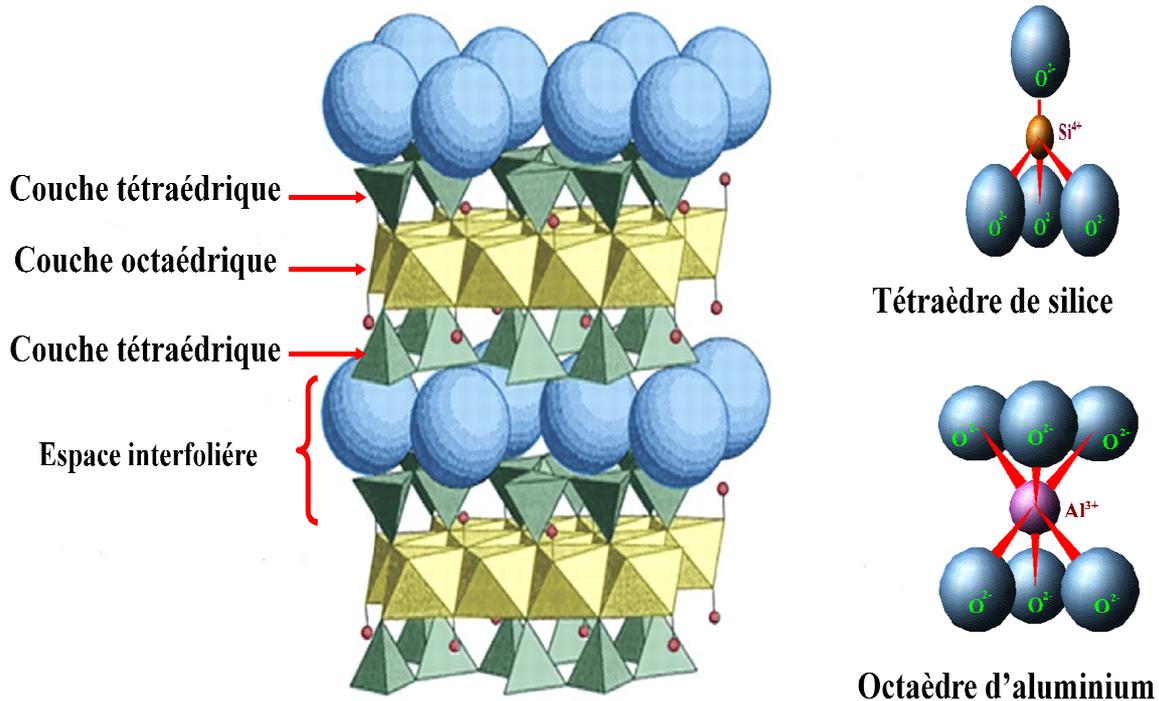


Figure I.2 : Structure de la bentonite.[8]

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygènes.

Les ions aluminiums sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles.

c- Propriétés :

✓ Propriétés de gonflement

La principale propriété de la bentonite est son gonflement au contact de l'eau tout en formant une masse visqueuse.

Du point de vue commercial, une argile est reconnue et classée vraiment comme une bentonite, lorsque celle-ci, au contact d'eau, se gonfle cinq fois plus que l'équivalent de son volume initial. Le phénomène de gonflement est dû, essentiellement, à son absorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue en écartant entre les feuillets les uns des autres.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se manifeste par la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables[14]. Ce gonflement développé par une bentonite au contact de l'eau est un fait réversible ; c'est-à-dire, qu'après le séchage

d'une bentonite gonflée, celle-ci pourra être, ensuite, regonflée, à des températures modérées, à condition que l'eau adsorbée soit pure et ne contenant pas d'impuretés.

En ce sens, certains chercheurs ont prouvé que la présence de certains métaux aux cations, ayant un grand rayon ionique, pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [15, 16].

✓ Etat colloïdal

L'état colloïdal de la bentonite se caractérise par une stabilité dû, essentiellement, à la taille de ses particules (2 environ μm) et aussi à sa charge négative. Effectivement, les particules de la bentonite sont pourvues de charges négatives importantes. De ce fait, en flottant dans l'eau, elles se repoussent les unes des autres et restent en mouvement régulier, appelé mouvement Brownien. Ainsi, elles s'entourent d'un certain nombre de charges opposées et se disposent dans l'espace, de manière constante, en formant une double couche de matière pour maintenir l'électro-neutralité du système. Les ions positifs s'accumulent autour de la particule solide, chargée négativement et se divisent en deux couches:

- ✓ une couche fixe à épaisseur faible, associée au solide,
- ✓ une couche diffuse et mobile formant un genre de nuage.

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite, est, en effet, influencée par le pH, la force ionique et la température appliquée ; d'où, une augmentation de la température diminue l'épaisseur de la double couche qui, à son tour, réduit la stabilité colloïdale. Ainsi, les particules hydratées, en se déplaçant, librement, dans l'eau, sont soumises à des forces d'attraction moléculaires et subissent des forces de répulsion due à leur charge négative. De là, on conclut que si les forces électrostatiques de répulsion sont dominantes, les particules demeurent séparées les unes des autres et peuvent, ainsi, donner une suspension stable : l'argile est alors dé floclée [17].

✓ Cations échangeables

Autrefois, les argiles étaient connues par leur capacité à retenir des cations ; ces propriétés d'échange dépendent de la structure des minéraux argileux, notamment, à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets. Les argiles peuvent, quasiment, fixer tous les cations ; de façon générale, tant que la valence et la masse molaire de ces cations sont élevées tant que l'affinité des argiles pour ces dernières est davantage plus grande.

Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante comme suit :



Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique.

La capacité d'échange cationique représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir ; elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite la CEC varie de 80 à 120 meq/ 100g d'argile.[18]

✓ Propriétés d'absorption

Les montmorillonites ont des propriétés d'absorption marquées en raison de leur grande surface spécifique. Comparé à d'autres types d'argile, la bentonite possède d'excellentes propriétés de sorption et de sites de sorption disponibles au sein de son espace intercalaire ainsi que sur sa surface externe et sur ses bords [19]. La bentonite est largement appliquée dans de nombreux domaines de la technologie d'adsorption et de catalyse [20, 21]

d- Champs d'application de la bentonite:

Du fait des propriétés présentées par la bentonite telles que le gonflement et la capacité d'échange cationique, elle connaît un champ d'applications très variés :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [20]:
- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champs d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en produits moins nocifs [21, 22].
- En chromatographie comme phase stationnaire [23].
- En travaux publics dans l'aménagement des barrages et des routes [24].

e- Acidité de la bentonite :

Pour parvenir à bien exécuter plusieurs réactions de transformation organique, les argiles cationiques tiennent un rôle primordial comme des catalyseurs acides solides. L'acidité de Bronsted est, principalement, contenue dans les matériaux argileux, or, l'acidité de Lewis peut être obtenue sous l'effet d'un traitement thermique adapté. En testant les minéraux argileux à une température élevée, on constate que les ions Al^{3+} s'exposent sur les bords des cristallites ; d'où, l'acidité de Lewis est susceptible d'être associée à ce genre de site.

Sous l'effet de la charge « négative » de la feuille d'argile, les molécules d'eau, fortement polarisées, présentes dans la première sphère de la couche intermédiaire, se dissocient en ions de coordination, pour former des protons agissants en tant que source d'acidité de Bronsted ;

cependant, la présence de groupes hydroxyles structuraux, dans les différentes couches octaédriques, agit comme une source d'acidité.[25, 26]

II- Modification des argiles :

L'usage des matériaux argileux est fonction de leurs propriétés qui sont strictement liées à leurs structures atomiques, à leurs textures intercrystallines et à leurs compositions. Afin d'aboutir à une adaptation bien particulière à un usage défini, il est tenu de procéder à des modifications des propriétés physico-chimiques de ces matériaux.

Dans un souci d'améliorer et d'étendre le domaine d'application des matériaux argileux, l'activation par attaque acide, l'insertion de molécules inorganiques ou organiques et la permutation des cations échangeables s'opèrent de plus en plus.

II-1 Activation acide :

Du point de vue économique, voire autres avantages, l'activation par un acide des argiles, est la modification chimique la plus pratiquée dans le domaine de la catalyse. En outre, cette méthode de traitement développe des propriétés chimiques, telles que, l'augmentation de la surface spécifique, la porosité, la stabilité thermique et l'acidité de la surface.[27]

Depuis longtemps [3, 28-31], l'activation acide des argiles par attaque acide a été sujet de nombreuses études, qui se sont intéressées au mécanisme d'attaque en apportant un traitement adéquat aux caractéristiques recherchées pour de multiples usages. Le procédé en question présente, tout au début de sa réaction, une dissolution uniforme du réseau, se traduisant par un atome de silicium pour un atome d'aluminium, une fois, la solution saturée en silicium, l'aluminium continue à se dissoudre pour, enfin, disparaître du réseau qui finit par s'effondrer.

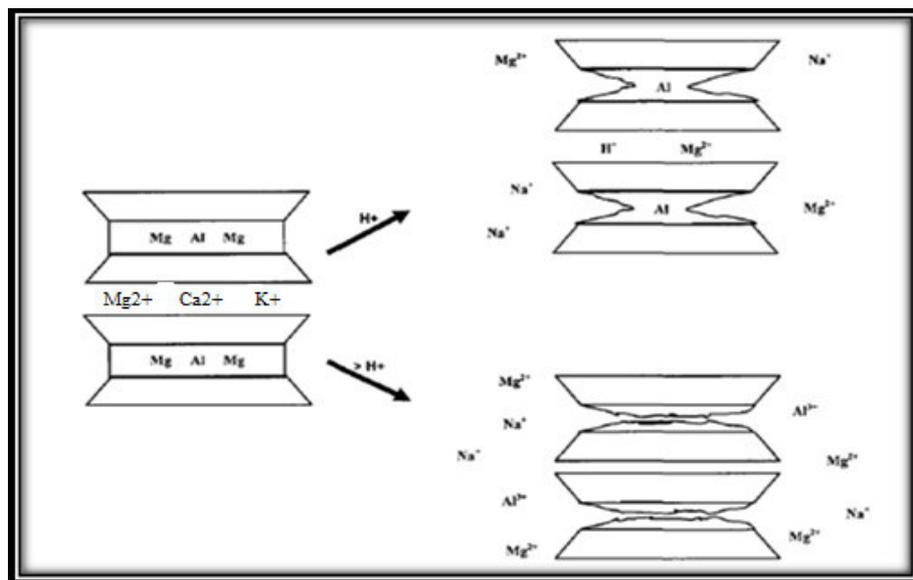


Figure I.3 : Représentation de l'effet de l'activation par acide.

Généralement, l'activation acide d'une bentonite est suivie d'une élimination des ions octaédriques et de tous les ions tétraédriques substitués de façon isomorphique. La valeur de cette élimination dépend de la température, de la puissance de l'acide utilisé, du rapport acide/argile et de la durée de l'activation.

Des études menées par P. Komadel et coll. [32] ont montré que le traitement acide provoque la dissolution des couches octaédrique d'une smectite et libère du SiO₂ amorphe de la couche tétraédrique.

Aussi, dans le même ordre de recherche, un autre phénomène fut, également, remarqué par R.M. Barrer et coll. [33] dans leurs échantillons les plus attaqués par l'acide, les réflexions correspondant aux plans (001) persistent ; par contre, les autres réflexions disparaissent complètement. Le phénomène de la dissolution sélective fait apparaître la présence de silice colloïdale.

A la base de tous ces paramètres et dans le but d'optimiser les conditions et les modes opératoires pour produire de l'argile activée par acide, de nombreux travaux de recherche ont été entrepris. Généralement, l'activation acide des argiles est exécutée avec le HCl ou le H₂SO₄.

Afin de parvenir à produire un matériau homogène et bien défini, appelé à être utilisé comme adsorbant ou comme catalyseur, N. D. Jovanovic et coll. [34] avaient procédé à l'élimination des impuretés et de divers cations échangeables d'une bentonite en lui faisant subir un traitement acide. Ainsi, ils ont examiné la structure poreuse et les propriétés d'adsorption de la bentonite sous des traitements acides à partir d'une solution de HCl à concentrations variables (0.5- 4 M). L'argile étant traitée par la solution acide à 348 k durant 4 heures ; le rapport argile/solution acide étant égal à 1/10 g/cm³.

Les résultats obtenus révèlent que l'augmentation de la concentration de la solution acide est suivie d'une élévation du volume poreux total, avec une valeur maximale de la surface spécifique constatée pour l'échantillon traité par le HCl avec une concentration (2M).

A titre d'exemple, R. Mokaya et coll. [35] avaient démontré que, sur les feuillets d'argile, le nombre de protons de la matrice, qui ne sont pas associés aux cations interfoliaires, pouvaient être augmentés par un traitement acide. En exécutant leur travail à des températures catalytiques relativement douces, allant de 175°C à 250°C, ces même chercheurs ont constaté que le traitement acide, avant le pontage, offrait des effets favorables sur les propriétés catalytiques de l'argile pontée finale (activée par acide) [36]. Ils ont traité la montmorillonite avec de l'acide sulfurique concentré pour des rapports acide/argile variant entre 0,25-0,60

g/cm³ de manière à obtenir une argile formant une suspension égale à 20% ; l'activation étant effectuée à 95°C durant 16 heures. Les résultats obtenus ont conclu que le lavage acide était proportionnel à la quantité d'acide utilisée. Toutefois, au vu des résultats de leurs essais, ces mêmes chercheurs préconisent une concentration en acide telle que l'élimination des ions métalliques demeure inférieure à 50% pour permettre au matériau obtenu, après activation, de conserver sa nature montmorillonitique (structure lamellaire).

Toujours, dans la même préoccupation, les chercheurs, K. Bhattacharyya et S. Gupta [37] en utilisant de l'acide sulfurique (H₂SO₄) avec une concentration de 0,25 M et un temps de contact de 3 heures pour activer deux argiles, à savoir, une Kaolinite et une montmorillonite, font remarquer une augmentation des surfaces spécifiques soit, de 3 à 15 m²g⁻¹ pour la kaolinite et de 19 à 52 m²g⁻¹ pour la montmorillonite.

Pour étudier l'effet de la concentration de l'acide dans la réparation de la bentonite activée par acide, N. Yildiz et coll. [38] ont utilisé l'acide sulfurique (H₂SO₄) avec des concentrations variant de 0.2 à 4 M. Avec une concentration de 2 M, ils obtiennent la meilleure surface spécifique ; au-delà de cette valeur, une diminution dans la surface spécifique est remarquée. Cela fut expliqué par une décomposition partielle dans la structure de la bentonite.

Pour la réparation des catalyseurs solides acides, à partir d'une argile pontée activée par un acide, des études élaborées par R. Mokaya et coll. [39] font ressortir qu'il est indispensable de sélectionner le stade du traitement par l'acide et ce, dans le but d'optimiser la surface spécifique, le volume poreux, l'acidité de la surface et la stabilité thermique de l'argile pontée finale. Pour l'argile étudiée, dans le cas précis, le niveau optimum du traitement acide concorde à celui qui permettrait d'éliminer entre 19 et 35% des ions métalliques de la charpente octaédriques de la matrice argileuse ; cette quantité pourrait varier d'une argile à une autre.

Généralement, ces propriétés sont portées au maximum sous des conditions d'activation et diminuent, par la suite, lorsque le produit s'allie à la silice amorphe chassée comme étant produit final du lavage acide. [40]

Dans le même ordre de recherche, M. Kara et coll. [41] ont réalisé des études comparatives. Pour cela, ils ont exécuté l'activation acide d'une argile (la sépiolite) au moyen de trois acides différents, à savoir, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et enfin l'acide chlorhydrique. Après le traitement, ils ont remarqué une augmentation de la surface spécifique dans l'ordre suivant: H₂SO₄ > HCl > HNO₃.

J. Massam et D. R. Brown. [42] étudièrent le comportement de la montmorillonite activée par acide, destinée à supporter des nitrates de cuivre, et ceci, dans le but d'identifier les caractéristiques de ces matériaux qui s'avèrent très. Ils remarquèrent que le traitement acide a augmenté de manière significative l'efficacité des argiles utilisées comme support dans l'oxydation de l'alcool benzylique et cela par l'intervention des sites acides provenant des ions H^+ dans le mécanisme de la réaction. En conclusion, il ressort que l'activité de surface du support est importante lors de l'étape d'oxydation ; Quant aux matériaux les plus actifs, ce furent ceux ayant subi le traitement le plus court. Ce phénomène observé a fortement étonné ces chercheurs.

II- 2- Intercalation des argiles :

a- Généralité :

Le pontage des argiles consiste à intercaler, entre les feuillets de ces dernières, des gros polycations métalliques simples ou mixtes, au moyen d'un échange cationique des ions compensateurs aux fins d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un espacement interfoliaire important, thermiquement stable et dotés de propriétés acido- basique et redox particulières subordonnées au type et aux conditions de l'opération de pontage.

Au cours de ces vingt dernières années, cette nouvelle catégorie de tamis moléculaires bidimensionnels a attiré l'intérêt des chercheurs et a été une cause fondamentale de plusieurs publications et brevets [26, 43-48]. Elle se retrouve, largement, appliquée dans la séparation, l'adsorption et, plus particulièrement, dans la catalyse hétérogène.

De nos jours, il est tout à fait clair que la nature du sel précurseur est capitale dans les opérations de pontage et que les intercalaires sont, généralement, obtenus par hydrolyse d'un sel métallique grâce à une base forte ou un acide fort, suivant la méthode de synthèse du métal choisi, de sa nature et sa concentration [49]. Les polycations intercalés, après calcination, se transforment en colonnes en forme de grappes d'oxydes métalliques résistants et rigides et permettent, à ces solides, une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une acidité importante [50]. Possédant une porosité bien définie qui peut causer une sélectivité de forme, ce solide ressemblerait à une zéolithe ; cependant, au regard de certains [44], pour ces argiles intercalées, la taille des pores est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Le protocole général de montage est décrit dans la figure I.4 ci après.

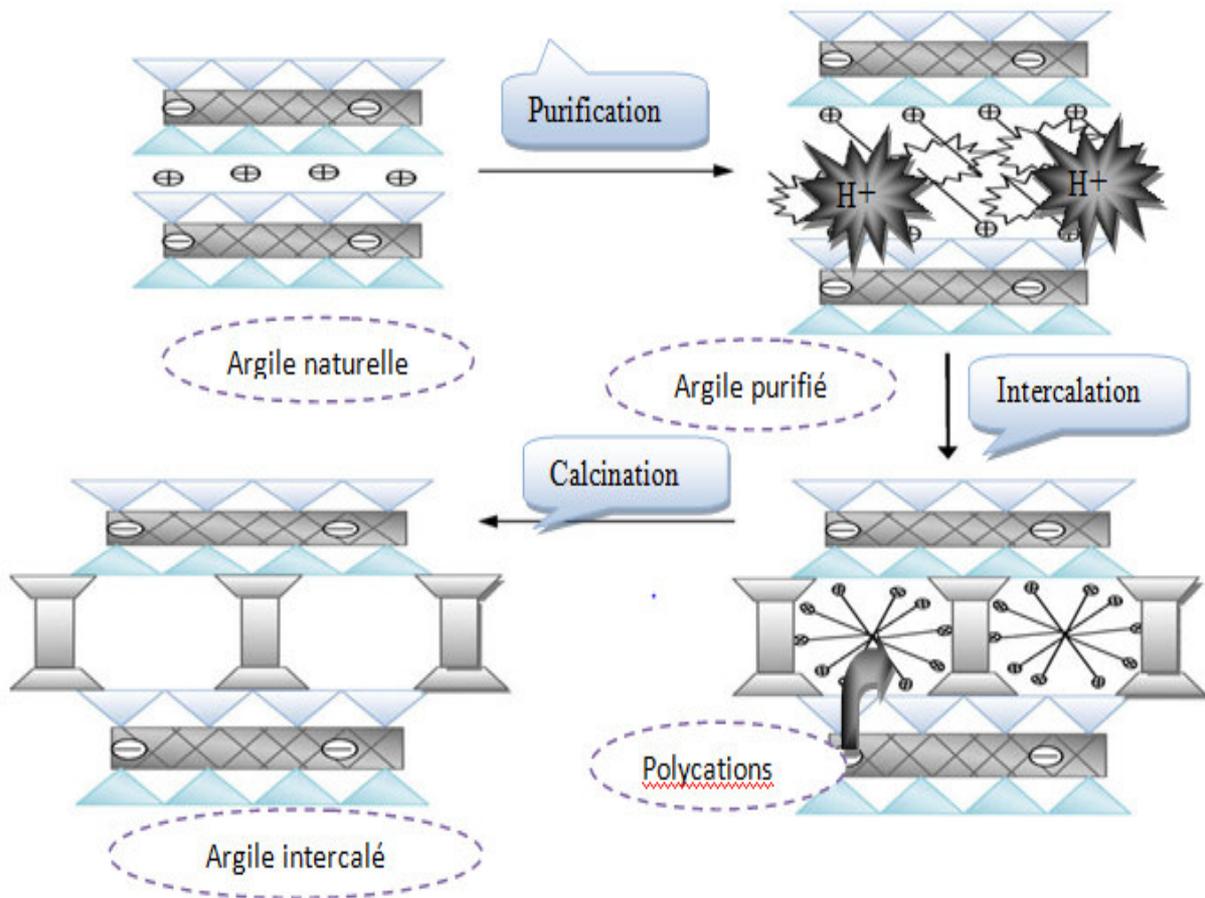


Figure I.4 : Protocole de pontage des argiles [51].

b- Facteurs influençant l'intercalation des argiles :

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la modification des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport OH^-/M (métal à intercalé).
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.

- Le rôle de l'hydrolyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire.
- Le mode de séchage : Séchage à l'air conduit à des argiles intercalées ayant une ouverture de pores comprise entre 6,2 Å et 9,2 Å, tandis que la lyophilisation engendre une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles.[52]

c- Pontage au titane :

La préparation des argiles pontées au titane a fait l'objet de plusieurs recherches dans le but d'augmenter l'acidité et d'obtenir les bonnes propriétés texturales telles que la distance interréticulaire, la surfaces spécifique et le volume poreux. C'est ainsi que beaucoup de travaux [53-58] ont pu montrer que l'intercalation des argiles au titane se fait en trois étapes :

- Dans la première il y a la préparation de la solution polycation de titane qui ce fait par une réaction d'hydrolyse du sel de titane en présence d'un acide. Cette étape dépend de plusieurs paramètres : le rapport acide/titane (H^+/Ti), la nature de la source de titane, la nature de l'acide utilisé et le temps de vieillissement de la solution.
- Dans la deuxième étape il y a l'ajout de la solution polycation de titane à une suspension argileuse où elle dépend du rapport Ti/argile et de la vitesse d'adition de la solution de titane.
- Ensuite la calcination comme étape finale qui est basée sur la température.

Pour cela on a essayé de résumer les meilleures conditions dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Conditions pour l'intercalation de l'argile au titane

Rapport (H^+/Ti)	Source de titane	Acide d'hydrolyse	Temps de vieillissement	Rapport Ti/argile	Vitesse d'ajout	Température de calcination
4	Isopropyl de titane	HCl	1 h	10	3 gouttes /Seconde	400 °C

d- Propriétés catalytiques des argiles pontées au titane :

Vu l'abondance de cette matière première (l'argile) et la procédure simple de synthèse des argiles pontées dans des conditions modérées comparée aux zéolithes [59, 60] d'une part, et l'ouverture des pores des argiles pontées d'environ 1 nm ou même plus alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7 nm) d'autre part, ces nouveaux matériaux offrent des possibilités intéressantes pour servir comme tamis moléculaires ainsi que des catalyseurs sélectifs pour une large gamme de réactions. Les propriétés catalytiques des argiles dépendent de la nature des piliers d'oxyde de métal simples ou mixtes [61-63], ainsi que de la nature de l'argile de départ et des cations dans l'espace interfoliaire qui contribuent

d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile. Nous présentons dans le tableau suivant (**Tableau I.3**) des réactions qui ont été catalysées par les argiles pontées aux titanes.

Tableau I.3 : Argiles intercalées au titane et leurs applications

Auteurs	Catalyseurs	Réactions
L.Chmielarz et coll. [64]	Catalyseurs à base de fer et de cuivre supporté sur l'argile intercalée au titane	Réduction de l'ammoniac.
T. Kaneko et coll. [65]	Montmorillonite intercalée au titane Ti-PILC	Décomposition de différents acides carboxyliques.
C. Ooka et coll. [66]	Argile (type fluoromica) intercalée au titane	Dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde et du toluène
D. Chen et coll. [67]	Argile intercalée au titane (Ti-PILC).	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène
M. José et coll. [68].	Argile intercalée au titane (Ti-PILC).	Oxydation de l'ammoniac.
X. Ding et coll. [69] et Y. Lin et coll. [70]	Catalyseurs à base de platinium et de l'oxyde cérium supporté sur l'argile intercalée au titane Pt/Ti-PILC, CeO ₂ /Ti-PILC	Dégradation photocatalytique des polluants organiques (le méthyle orange).
R.Q. Long et coll. [71]	Oxyde de vanadium supporté sur la montmorillonite intercalée au titane V ₂ O ₅ /Ti-PILC	Réduction des oxydes d'azotes NO avec des flues gazeux (ammoniac, hélium et l'oxygène)
K. Sahel et coll. [72]	Argile intercalée au titane Ti-PILC et de l'argent supporté sur l'argile pontée au titane Ag/Ti-PILC	Dégradation photocatalytique de colorants
J. Arfaoui et coll. [73]	Argile intercalée au titane (Ti-PILC).	Epoxydation de l'alcool allylic (E) - 2-Hexen-1-ol
I. Fatimah et coll. [74]	Fe/Ti-PILC	Dégradation photocatalytique du phénol dans des solutions aqueuses avec des conditions douces
K.V. Bineesh et coll. [75]	V/Ti-PILC	Oxydation catalytique sélective de H ₂ S en présence de l'eau et de l'ammoniac
H. Rezala et coll. [76]	argile de type montmorillonite intercalée au titane (Ti-PILC)	Oxygénation sélective des alkyls aromatiques liquides: le toluène, le xylène et le para-ortho xylène
N. Jagtap et coll. [77]	Argile intercalée au titane (Ti-PILC).	L'oxydation de l'aniline
Ke. Chen et coll. [78]	V/Ti-PILC	Dégradation photocatalytique de sulforhodamine sous irradiation de la lumière visible.
K.M. Parida et coll. [79].	Complexe du titane intercalé sur une argile de type LDH	Epoxydation catalytique du cyclohexène

II- 3- Acidité des argiles modifiées :

Les argiles modifiées trouvent leurs usages dans les domaines de la catalyse et de l'adsorption. Généralement, ces pratiques sont liées à l'acidité et peuvent, pourtant, concerner les propriétés redox. Il existe toute une gamme de méthodes physiques et chimiques qui permettent la caractérisation de l'acidité, à savoir:

✓ Thermodésorption d'ammoniac par paliers (TDP) :

En températures programmées, l'analyse de la désorption révèle des renseignements sur la quantité d'espèces adsorbées, leur énergie de cohésion avec la surface ainsi que la cinétique de désorption. La chimisorption de l'ammoniac étant excentrée à une température de 100°C, environ.

✓ Spectroscopie infrarouge (IR) :

Ce procédé conduit à une caractérisation fine de l'acidité de la surface, ce qui ramène à la détermination de la nature (Lewis, Bronsted) de la force et de la densité des sites. Les sites acides de Bronsted apparaissent, directement, sur le spectre IR où les vibrations des liaisons OH donnent naissance à des bandes caractéristiques. Or, les sites de Lewis, n'étant pas, en général, détectables directement, peuvent être captés par l'usage des molécules soudes.

✓ Microcalorimétrie :

La microcalorimétrie d'adsorption est la méthode qui convient le mieux à l'étude des interactions (gaz- solide) et à déterminer, simultanément, le nombre, la capacité et la distribution en force des sites acides d'un matériau. A titre d'exemple, l'adsorption d'une molécule sonde par une zéolithe, étant un processus exothermique, la chaleur qui s'y dégage est, directement, liée à l'intensité de l'interaction entre le solide et la molécule sonde ; donc la valeur effectuée de la chaleur d'adsorption renseigne, directement, sur ce type d'interaction et permet, ainsi, la caractérisation de la surface du matériau.

✓ L'origine de l'acidité des argiles modifiées :

Les smectites échangées par des cations ou activées par attaque acide ont été employées comme catalyseurs acides dans des réactions de chimie organique et ont constitué la première génération de catalyseurs de FCC (Fluidized Catalytic Cracking) [80].

Au fur et à mesure du temps, au moyen du pontage des argiles en utilisant des hydroxydes métalliques permettent d'obtenir des tamis moléculaires possédants plusieurs applications potentielles en catalyse acide, de nouveaux matériaux argileux sont nés. Actuellement, il est bien démontré que les propriétés catalytiques des argiles pontées dérivent de l'écartement de l'espace interfoliaire de l'argile qui permet d'augmenter la surface spécifique, le volume

poreux et d'exposer, d'avantage, cet espace interfoliaire (surface intercrystalline) et par conséquent, les sites acides aux molécules du réactif. [81]

En plus du développement de la structure lamellaire, on pense que les piliers d'oxydes métalliques, eux-mêmes, contiennent une certaine acidité. [44, 82]

L'effet combiné de l'exposition des feuillets de l'argile d'une part, et la présence des piliers d'autre part, permet d'obtenir des matériaux qui, après calcination, possèdent, à la fois, des sites, de Lewis et de Bronsted [82], bien qu'à des températures élevées (400-500°C) l'acidité des argiles pontées soit dominée par les sites de Lewis [44]

Les études infrarouge menées sur des molécules de pyridine adsorbées sur l'argile pontée, ont, effectivement, démontré que les sites de Bronsted sont thermiquement moins stables au dessus de 300 à 400°C.

L'étude des paramètres qui permet de modifier l'acidité des argiles a, en effet, constitué une part importante des études de surfaces de ces matériaux, à coté des travaux sur la synthèse.

Des recherches publiées dans la littérature [80] ont bien montré que la force acide d'une argile est conditionnée par la nature de cette dernière. Dans une étude comparative, il a été démontré que le beidellite et la saponite pontés par des espèces d'Aluminium contiennent une acidité plus importante que la montmorillonite. L'étude, menée par J. Sterte et coll. [54], sur l'influence du caractère dioctaédrique ou trioctaédrique de la smectite de départ sur l'acidité de l'argile pontée, en comparant une montmorillonite à une hectorite, conclu que cette dernière s'est montrée moins acide.

De l'acidité des argiles pontées, il est généralement, admis que les sites acides de Lewis se situent, principalement, dans les piliers d'oxydes métalliques [83], alors que les sites acides de Bronsted sont intégrés aux groupements structuraux OH présents dans les couches de l'argile [83, 84]. S. Bodoardo et coll. [85] ont, toutefois, confirmé que les piliers contribuent, de façon remarquable, aux sites acides de Bronsted.

Vu que, sur les argiles pontées, la majorité des sites de Bronsted semblent s'associée aux couches de l'argile [83, 84], certains chercheurs [36, 86] avant de procéder au pontage, ont essayé d'intensifier l'acidité (de Bronsted) par un traitement d'acide.

III- Catalyseurs à base de ruthénium supportés :

III-1 Généralités sur le ruthénium :

Le ruthénium est un élément rare du même groupe que le platine. Il a été découvert en 1828 par Gottfried W. Osann dans les résidus des mines de platine. Il a été isolé en 1844 par le chimiste russe Karl K. Klaus, son nom vient du russe ruthénia. Il possède des propriétés

catalytiques importantes qu'il soit employé à l'état réduit ou à l'état d'oxydes. Avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, et le platine il fait partie du « groupe du platine ». On le rencontre la plupart du temps à l'état natif (sous forme de métal) ou en alliage avec du platine. Le minéral le plus important est la laurite (RuS_2). On rencontre également des traces de ruthénium dans une série de minerai de nickel et de cuivre. La production mondiale s'élève à environ 12 tonnes par an; c'est souvent un sous-produit de l'extraction des métaux précieux de la « mine du platine ». Il est inaltérable à l'air et pratiquement inattaquable par les acides, y compris l'eau régale, à moins d'ajouter du chlorate de potassium.

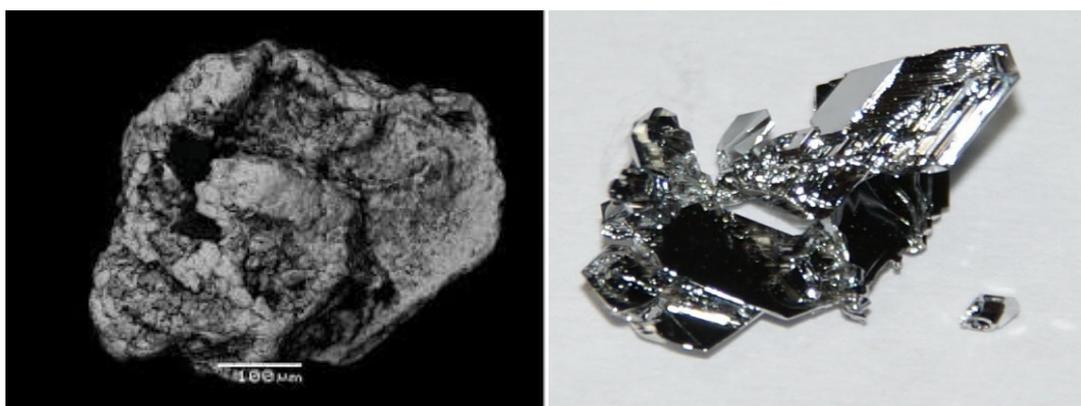


Image I: Image de l'élément de ruthénium métallique

III-2 Propriétés physiques et chimiques du ruthénium métal :

La configuration atomique du ruthénium ($Z=44$) est $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$. Il est placé dans le groupe 8 (VIII_B) entre le fer et l'osmium et entre le technétium (groupe 7) et le rhodium (groupe 9) dans le tableau périodique. Le ruthénium est un solide blanc argenté métallique. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le Tableau suivant (**Tableau I.4**) :

Tableau I.4 : Propriétés physiques du ruthénium métal

Propriétés physiques	
<i>Etat ordinaire</i>	Solide
<i>Point de fusion</i>	2 334 °C
<i>Point d'ébullition</i>	4 150 °C
<i>Energie de fusion</i>	24 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>Energie de vaporisation</i>	595 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>Volume molaire</i>	$8,17 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>Pression de vapeur</i>	1,4 Pa à 2 249,85 °C

Les domaines d'application les plus importantes du ruthénium sont :

- Les bougies hautes gammes ont des électrodes recouvertes d'un alliage de platine et de ruthénium.
- En alliage, le ruthénium permet de rendre résistants le platine et le palladium et d'en faire par exemple des électrodes ou des plumes pour stylo.
- Il renforce également la résistance du titane à la corrosion.
- Il sert à la fabrication de disques durs depuis 2001. Il s'agit d'un revêtement de trois atomes d'épaisseur entre deux couches magnétiques. Ce matériau permet actuellement de stocker jusqu'à 25,7 Gbits/pouce² et permettra d'aller jusqu'à 400 Gbits/pouce².
- Supraconducteur
- Catalyse asymétrique en chimie organique (réduction de liaison carbonyle par exemple).

III-3 Activité catalytique de ruthénium :

Les catalyseurs à base de ruthénium se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques homogènes et hétérogènes. En ce qui nous concerne, nous nous intéresseront aux catalyseurs de ruthénium hétérogènes.

Le ruthénium supporté sur différents oxydes métalliques (Al_2O_3 , MgO , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , La_2O_3 ...etc) a été largement utilisé comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation des aldéhydes α - β -insaturés [87], de l'anhydride maléique [88], des composés nitrés aromatiques [89], du phénol [90], de CO et CO_2 [91], du furfural [92] ; dans les réactions d'hydrogénolyses des alcanes [93] et du glycérol [94] ; la synthèse de l'ammoniac [95-98]; la réaction de déshydrogénation du butanol [99] ; les réactions de reformage [100] et surtout dans les réactions d'oxydation telles que l'oxydation des alcools [101-107] et des acides [108], l'oxydation catalytique à l'air humide (CWAO) des acides [88, 109, 110] et du 2-chlorophénol [111], l'oxydation des alcanes [112] ...etc

Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur les argiles présentent un large éventail d'applications catalytiques, comme le montre le tableau ci-dessous (**Tableau I.5**).

Tableau I.5 : Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur les argiles et leurs applications :

Auteurs	Catalyseurs	Réaction
D. Kishore et coll. [113]	Ru/MgAl-hydrotalcite	Oxydation de l'isophorone
G.Edward et coll. [114]	Ru/Al-montmorillonite	Réaction de Fischer-Tropsch
L. Maurizio et coll. [115]	Le ruthénium intercalé dans une smectite	Hydrogénation du monoxyde de carbone et Hydroformylation de l'éthylène et du propène
L. Maunzio et coll. [116]	Ru/Al-bentonite	Conversion du propylène en acétone
Y. Zhao et coll. [117]	Ru/montmorillonite activée par acide	Réaction de Fischer-Tropsch
L. Maurizio et coll. [118]	Ru/Al-bentonite	Hydrogénation du 1-butène
V. Srivastava. [119]	Ru/montmorillonite sodée	Hydrogénation du CO ₂
B. Zanin et coll. [120]	Ru/Al-PILC	Hydrogénolyse du glycérol en alcools
F.C.A. Figueiredo et coll. [121]	Ru/Al-PILC	Hydrogénation du diméthyle adipate
M. Lenarda et coll. [118]	Ru/Al-PILC	Hydrogénation du butène
A. Romero-Perez et coll. [122]	Ru/Al-PILC	Hydrodésulfuration du dibenzothiophène (DBT).
G. E. Rightor [114]	Ru/APM.	Reaction de Fischer-Tropsch
P. Y. Liang et coll. [123]	Ru/K101	Détection du glucose
M. Lenarda et coll. [124]	Argile intercalée au Ru	Hydrogénation de CO et Hydroformylation de l'éthylène et du propène
A.B. Boricha et coll. [125] et S. Miao et coll. [126]	Ru/montmorillonite	Hydrogénation de benzène
R. Aldea et coll. [127]	Ru/montmorillonite	Hydrogénation des esters et les époxydes insaturés
R. Aldea et coll. [128]	Ru/K10	Réduction des α - iminoesters et α -iminocétones
T. Nishimura et coll. [129]	Ru/Montmorillonite	Oxydation des alcènes aromatiques
W. Wang et coll. [130]	Ru /Bentonite	Hydrogénation de benzène en cyclohexène

IV- Oxydation des alcènes :

L'oxydation des oléfines en phase liquide conduit à la formation de plusieurs dérivés oxygénés comme : les alcools, les cétones, les époxydes, les diacides, ..., et autres constituants qui sont essentiels en chimie fine, en pharmacie; ainsi que la synthèse des polymères. De plus, l'oxydation des alcènes présente un défi et un challenge au niveau académique et industriel.

L'oxydation directe du cyclohexène, en particulier, mène à la formation de plusieurs produits oxygénés. La Figure I.5 représente les produits fréquemment obtenus par l'oxydation du cyclohexène.

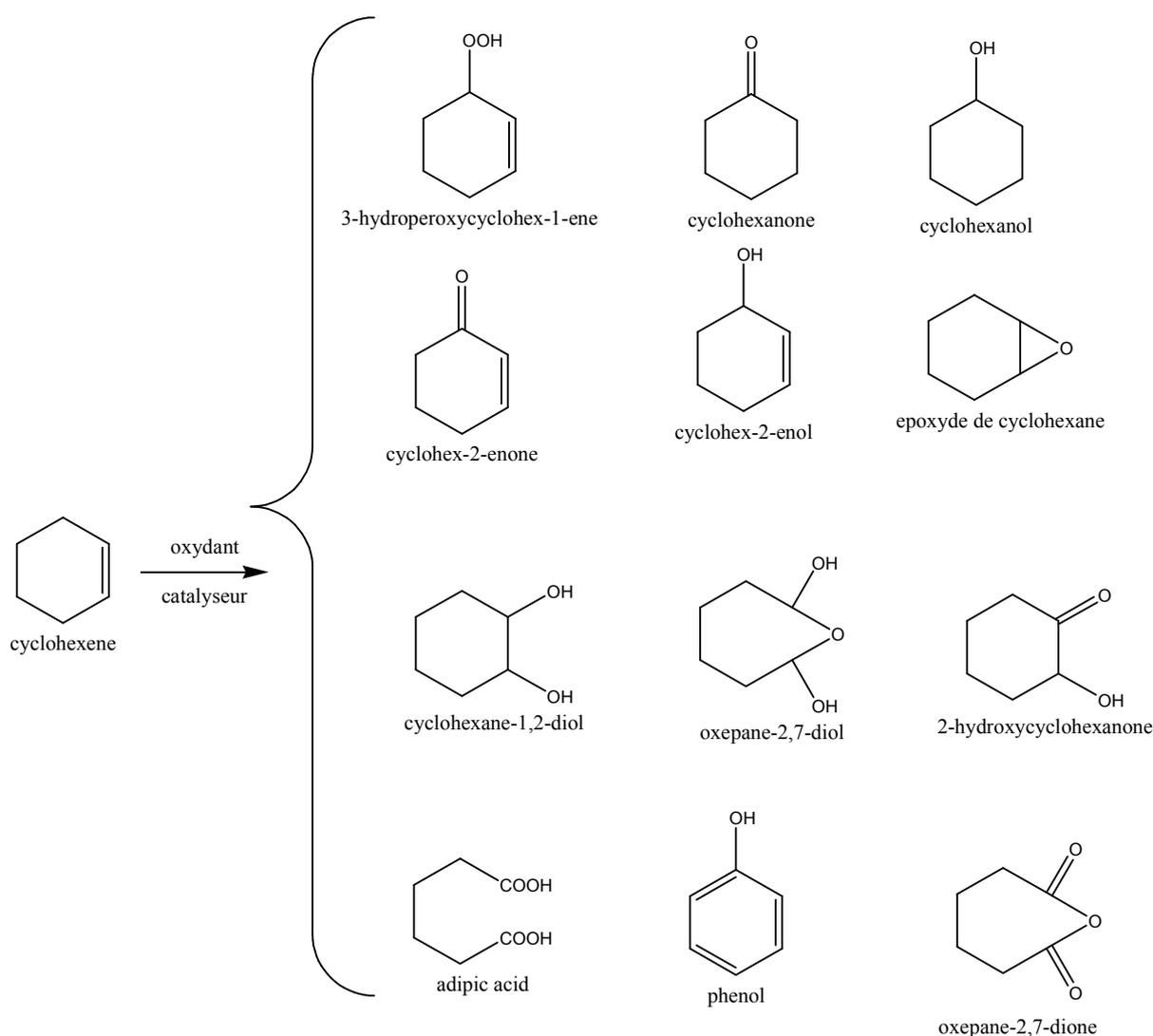


Figure I.5 : Produits issus de l'oxydation du cyclohexène.

L'époxyde issu de l'oxydation du cyclohexène trouve son intérêt dans plusieurs procédés industriels (surfactants, détergents, huiles lubrifiants, textiles, cosmétiques et pharmaceutiques) [131].

Cependant, les produits obtenus par l'oxydation allylique du cyclohexène, comme cyclohex-2-ènol et cyclohex-2-énone sont importants dans la synthèse de plusieurs produits pharmaceutiques et sont également employés dans la fabrication des pesticides [132, 133].

Rajoutant que la cétone insaturée obtenue à travers cette réaction est impliquée dans des réactions organiques comme les réactions d'additions [132].

L'oxydation classique des alcènes est réalisée en association avec des oxydants comme H_2O_2 , TBHP ou O_2 , et différents systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes peuvent être envisagés pour cette réaction.

Fréquemment l'oxydation du cyclohexène est une réaction qui peut être orientée vers l'oxydation allylique ou bien l'époxydation ou alors on peut trouver un équilibre entre les deux voies. Cette orientation dépend fortement de deux paramètres : la nature du catalyseur et de l'oxydant employé dans la réaction.

H. X. Yuan et coll. [134] ont étudié l'oxydation sélective du cyclohexène en cyclohex-2-énol et cyclohex-2-énone sous la pression atmosphérique avec l'oxygène moléculaire comme oxydant et des métaux non nobles (Co, Fe, Cr, Mn, Cu et le Ni) supportés sur une zéolite ZSM-5 comme catalyseur en absence de solvant à 70 °C. Le rapport molaire alcool / cétone de produits peut être ajustée en utilisant différents additifs ou en faisant varier le pH de la réaction. Pour la conversion, ils ont remarqué que celle-ci est fortement influencée par la température et la pression de la réaction. Le catalyseur Co/ZSM-5 a montré la meilleure sélectivité (97 %) en produit d'oxydation (cyclohex-2-énol et cyclohex-2-énone) avec une conversion de 10 %.

M. Ghiaci et coll. [135] ont étudié l'oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs bimétalliques et trimétalliques à base de Ru / Co/ Ce en phase liquide en utilisant le TBHP comme oxydant. Les résultats montrent que l'incorporation des trois oxydes Co, Ru et Ce donne une meilleure activité catalytique par rapport aux oxydes mixtes Ru- Ce et Co- Ce.

En outre, ils ont observé que les produits d'oxydation allylique prédominent et la conversion et la sélectivité des produits ont augmenté quand le THNO (hybride de nano-oxyde mixte trimétallique) est utilisé comme catalyseur. Une conversion maximale de 97,7% et une sélectivité en cyclohex-2-énone de 95 % ont été obtenues avec ce nouveau nano-catalyseur.

M. Salavati-Niasari et coll. [136] ont étudié la réaction d'oxydation du cyclohexène avec des catalyseurs à base d'aluminium supporté sur des complexes de Co, Mn, Cu et Ni en présence de TBHP comme oxydant pendant 8 h en présence de différents solvants (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_3OH et CH_3CN) . Ils ont obtenu le cyclohex-2-énone comme produit principal, la

meilleure conversion (76%) a été obtenue avec CH_2Cl_2 comme solvant et l'aluminium supporté sur le complexe de manganèse comme catalyseur à une température de $70\text{ }^\circ\text{C}$.

L'oxydation allylique du cyclohexène a été étudiée par Z.Y. Cai et coll. [137] en présence des catalyseurs à base d'or supportées sur des oxydes de manganèse octaédriques Au/La-OMS-2 en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant et en absence de solvant. Ils ont obtenu une conversion de 48 % avec des sélectivités de 40,3 % en cyclohex-2-énol, 44 % en cyclohex-2-énone et 2,5 % en epoxyde. Ces auteurs ont proposé un mécanisme (Figure I.6 et I.7) afin d'expliquer les chemins réactionnels qui conduisent à la formation des produits de la réaction. Ils supposent la formation de l'hydroperoxyde de cyclohexène; ce dernier instable réagit rapidement pour former les différents produits d'oxydation.

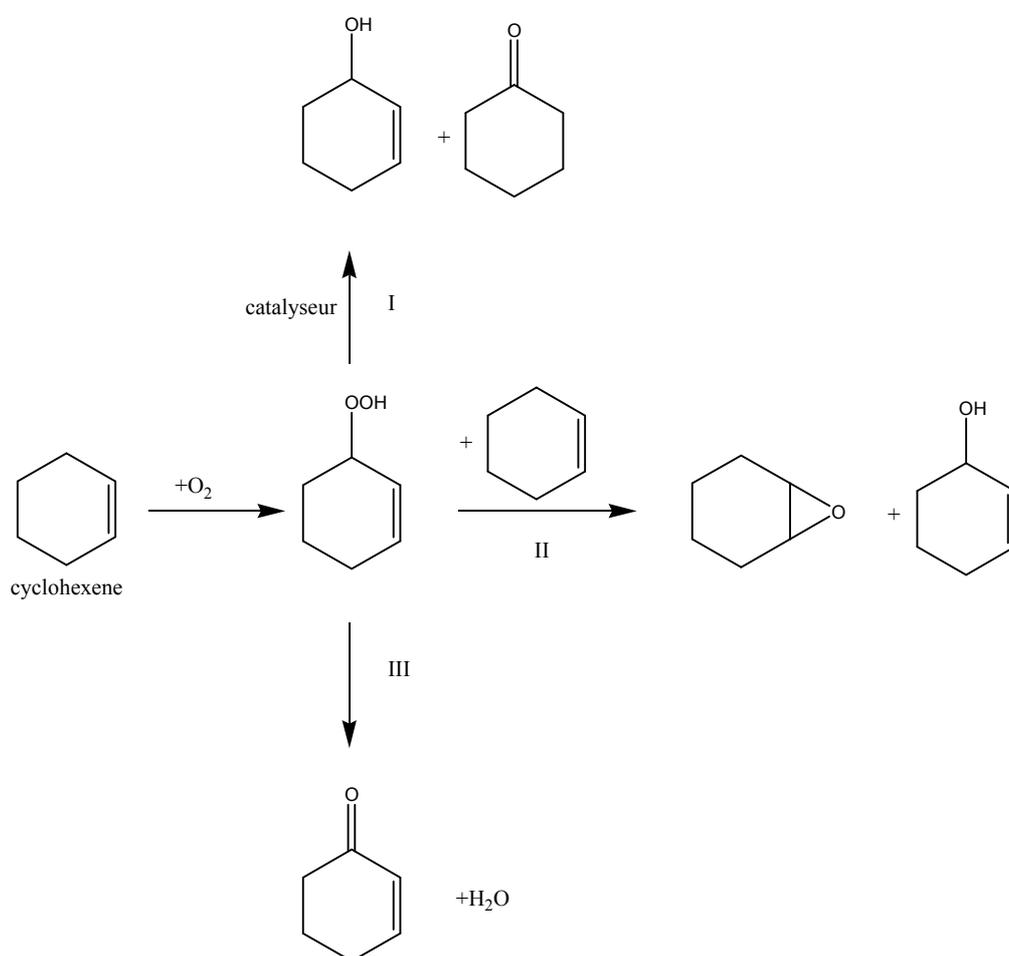


Figure I.6: Mécanisme de la réaction d'oxydation du cyclohexène [137].

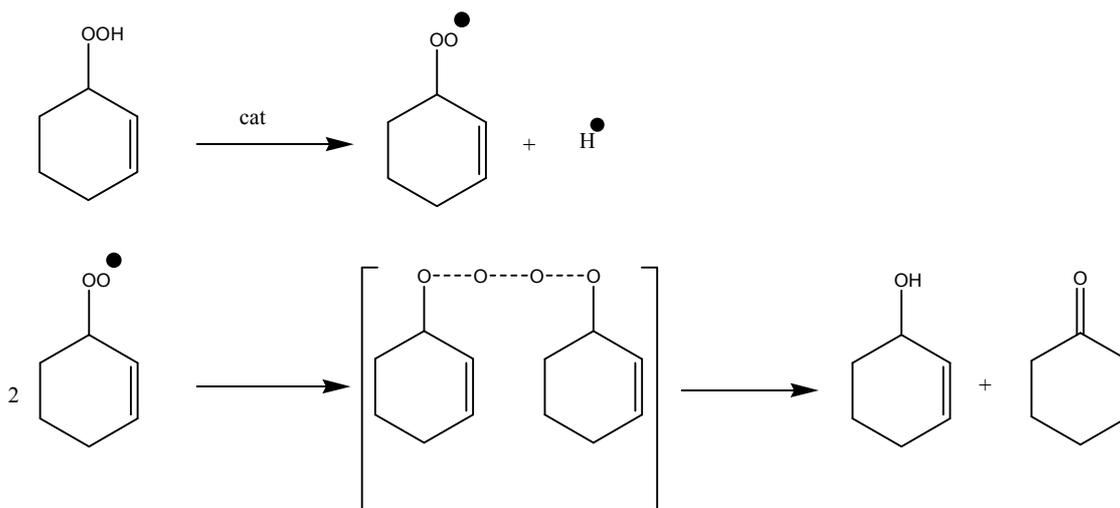


Figure I.7 : Mécanisme qui explique le chemin réactionnel I.[137]

- **i. Chemin I :** Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexène en alcool et cétone insaturés.
- **ii. Chemin II :** Intervention d'une seconde molécule de cyclohexène qui conduit à la formation du mélange d'époxyde et de l'alcool insaturé.
- **iii. Chemin III :** Décomposition de l'hydroperoxyde du cyclohexène en cétone insaturée et une molécule d'eau.

E. T. Saka et coll. [138] ont étudié la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence des phtalocyanines de cobalt et de fer comme catalyseurs et avec différents oxydants tels que : TBHP, l'acide *m*-chloropéroxybenzoïque (*m*-CPBA), O₂, H₂O₂, l'oxone et le peroxymonosulfate de potassium (KHSO₅).

Les résultats montrent que le cyclohexène a été converti en cyclohex-2-énol comme produit majoritaire (68 % pour le complexe de fer et 51 % pour le complexe de cobalt) en présence de TBHP comme oxydant et après 3 h de réaction. Ils ont conclu aussi que, dans un système biphasique (hexane: acétonitrile) comme solvant et pour une température de 90 ° C, le Fe (II) phtalocyanine a montré une activité catalytique plus efficace avec 98 % de conversion par rapport à celle du Co (II) phtalocyanine qui a donné une conversion de 87 %.

M. L. Gonzalez et coll. [139] ont préparé des catalyseurs à base de complexe de fer (Tetrasulfophthalocyanine de fer) supporté sur la silice (FePcS-SiO₂) pour l'oxydation allylique du cyclohexène en utilisant TBHP comme oxydant. Ils ont remarqué que le rendement en produits d'oxydation allylique (40 % en cyclohex-2-énone et 4% en cyclohex-2-énol), est élevé par rapport à celui de l'époxyde (1%). Ces auteurs ont expliqué ce résultat par

l'attaque préférentielle de la liaison C-H au lieu de la liaison C=C par les espèces actifs d'oxo dimères (FePcS). Ainsi le rendement en cyclohex-2-énone augmente avec l'augmentation de rapport TBHP / cyclohexène en particulier pour les courtes durées de réaction.

D. Habibi et coll. [140] ont réalisé l'oxydation du cyclohexène en présence de manganèse supporté sur un oxyde mixte d'aluminium et de silicium ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) avec le TBHP comme oxydant. Les conditions de la réaction ont été optimisées par l'étude des paramètres suivants : le temps, la quantité de catalyseur et de l'oxydant et la température de réaction. Les résultats de la réaction ont montré la formation de cyclohex-2-énone, l'époxyde de cyclohexane et 1,2-cyclohexandiol comme produits. La sélectivité pour ces derniers et la conversion ont été fortement influencées par le rapport cyclohexène/ TBHP. La meilleure conversion (84 %) et une sélectivité en cyclohex-2-énone de 95 % ont été obtenues avec un rapport cyclohexène/ TBHP = 1,5 ; un temps de 24 h, 50 mg de catalyseur et une température de 100°C sans solvant. Ces auteurs ont proposé le mécanisme suivant :

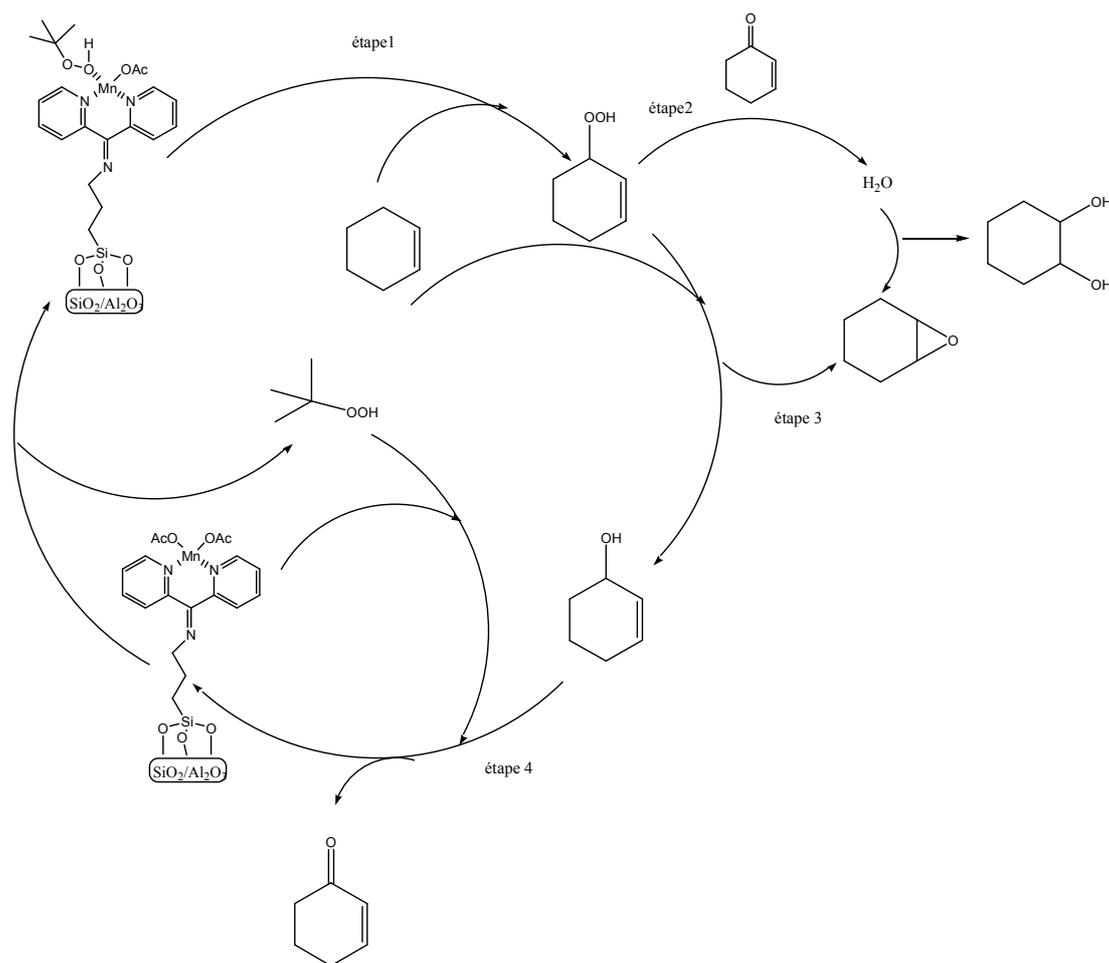


Figure I.8.: Mécanisme pour l'oxydation du cyclohexène en présence de TBHP. [140]

S. El-Korso et coll. [141] ont préparé des catalyseurs à base de vanadium supporté sur l'oxyde de silice par voie sol gel X% VO₂/SiO₂ (X : 5, 10, 15, 20), pour les tester par la suite dans l'oxydation de cyclohexène en phase liquide en présence de TBHP comme oxydant pendant 6 h à 70 °C et l'heptane comme solvant.

Les résultats ont montrés, une sélectivité de 84 % en époxyde avec le catalyseur 5% VO₂/SiO₂ et une conversion de 39 % avec un rapport cyclohexène/TBHP= 0,5.

Ces auteurs ont proposé le mécanisme suivant qui se produit selon trois chemins à partir de l'intermédiaire (A) formé entre le catalyseur et le cyclohexène en présence de TBHP :

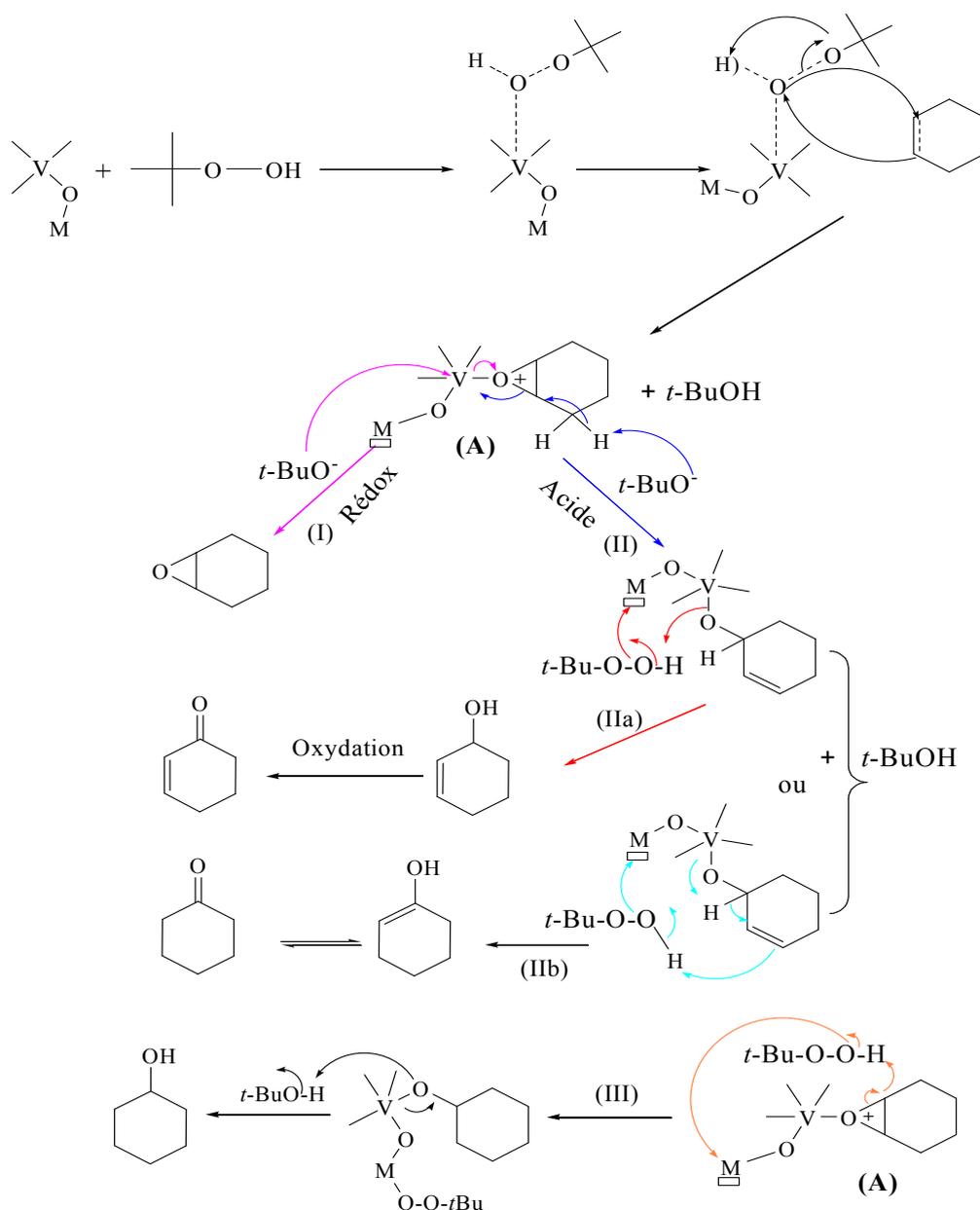


Figure I.9 : Mécanisme pour l'oxydation du cyclohexène en présence de TBHP.

- ✓ Le chemin I est une réaction redox produisant l'époxyde.
- ✓ Les chemins II et III sont des réactions se déroulant sur des catalyseurs qui ont une forte acidité de Lewis.
- ✓ En ce qui concerne le chemin II, il se divise en deux parties. Une pour former l'alcool insaturé (IIa). Ce dernier subit une autre réaction d'oxydation pour obtenir le cyclohex-2-énone. La deuxième partie (IIb) mène vers la production de la cyclohexanone.
- ✓ Quant au chemin III, il conduit vers la formation du cyclohexanol en présence du tertibutanol produit pendant la réaction.

L'oxydation en phase liquide du cyclohexène en présence des catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium Au/TiO_2 et Au/ZrO_2 avec le TBHP comme oxydant a été réalisée par N. Ameer et coll. [131]. Ces auteurs ont montré que la réaction est orientée vers la formation du cyclohex-2-énol pour le Au/TiO_2 (81 %) avec une conversion de 17 % et le cyclohex-2-énone pour le Au/ZrO_2 (85 %) et une conversion 39 % ; dans les conditions suivantes : 100 mg de catalyseur, 70 °C et un temps de réaction de 6 h. Ils ont proposé le mécanisme suivant.

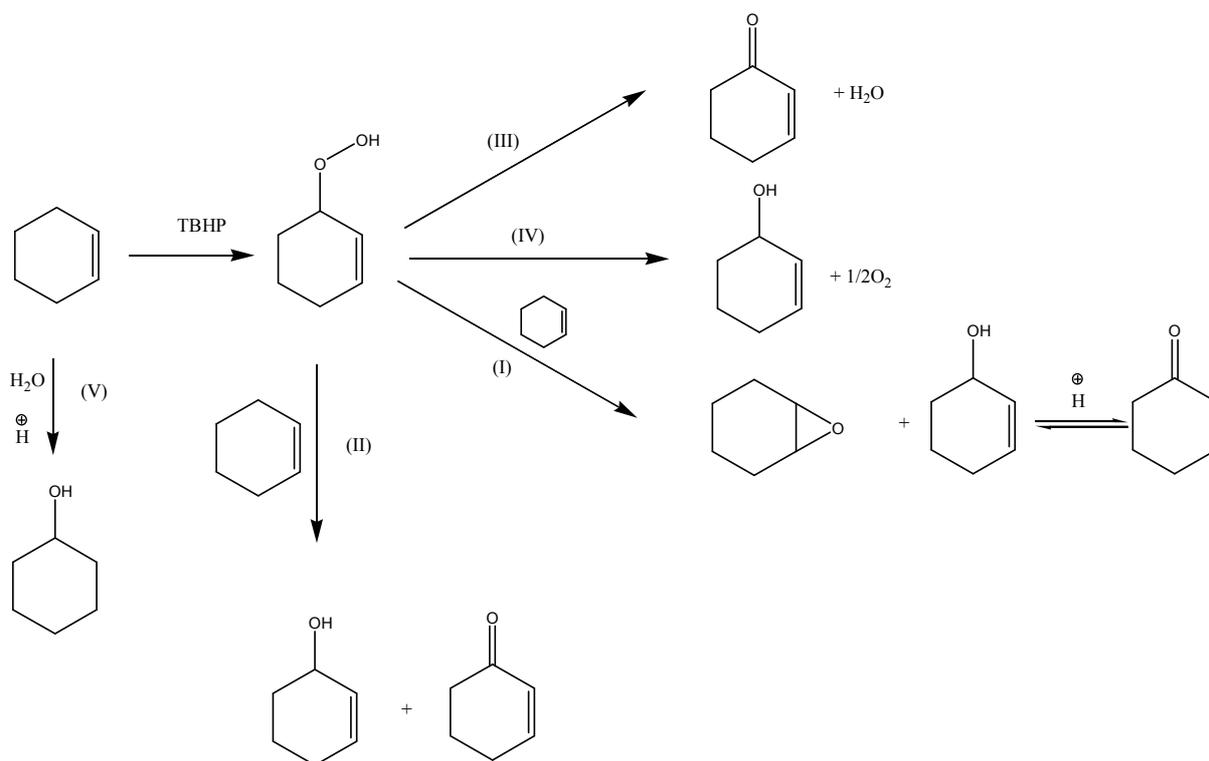


Figure I.10: Mécanisme pour l'oxydation du cyclohexène en présence de TBHP.[131]

N. Belaidi et coll. [142] ont réalisé l'oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs à base de vanadium supporté sur la bentonite activée par acide intercalée au chrome X % V/Cr-AAC (X : 5, 10, 15) avec le TBHP comme oxydant, l'heptane comme solvant, pendant 6 h à 70 °C.

Leur étude a montré que le catalyseur 5% V/Cr-AAC a donné les meilleures performances dans les conditions opératoires suivantes : 50 mg de catalyseur, T = 100 °C, 20 mL n-heptane pendant 6h et un rapport TBHP/cyclohexène=3. Les produits formés sont : l'époxyde de cyclohexane (70,9 %), le cyclohex-2-énone (5,9 %) et la cyclohexanone (23,3 %) avec une conversion de 43,2 %. Ces auteurs ont proposé le mécanisme suivant :

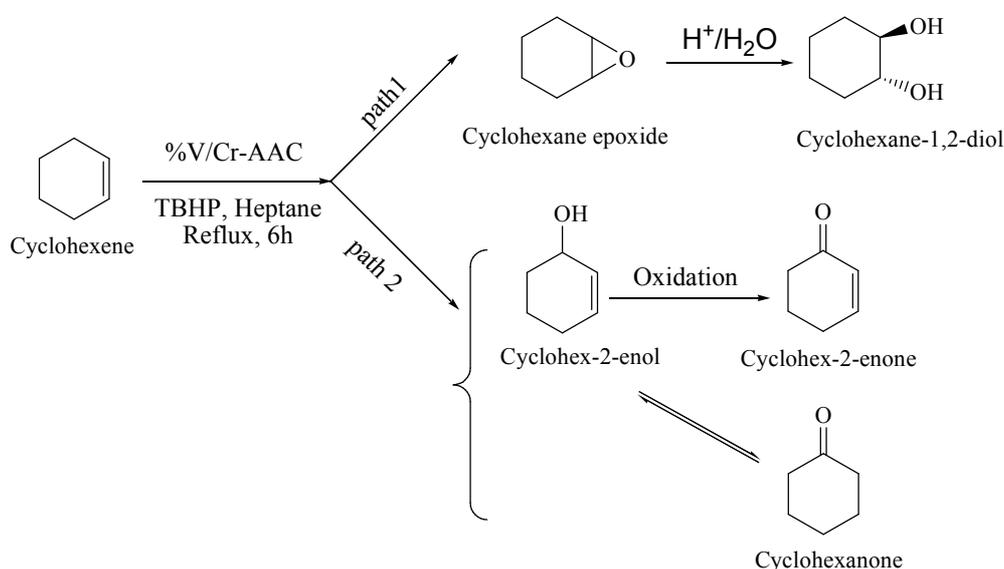


Figure I.11 : Schéma réactionnel de l'oxydation du cyclohexène.[142]

Le mécanisme proposé dans la figure I.11, montre que la réaction d'oxydation du cyclohexène implique deux principaux chemins. Le premier chemin représente une époxydation directe du cyclohexène en présence des catalyseurs redox, ce qui conduit à la formation de l'époxyde comme produit majoritaire; celui-ci peut être transformé en diol en présence de l'eau et un milieu acide. Le second chemin c'est une oxydation allylique, en présence des sites acides de Lewis et les centres actifs redox, conduisant à la formation du cyclohex-2-énol et cyclohex-2-énone. La présence des sites de Bronsted permet la transformation du cyclohex-2-énol en cyclohex-2-énone.

J. Jiang et coll. [143] ont préparé des catalyseurs à base d'argile intercalée au complexes de cobalt (Co(N, N'-bis (salicylidene)o-phenylenediamine), pour les testés dans oxydation du cyclohexène en présence d'un mélange isobutyraldehyde/air comme oxydant et l'acétonitrile

comme solvant. Les catalyseurs préparés ont montré une bonne activité catalytique avec une sélectivité en époxyde de 80 %. La meilleure conversion (94 %) a été obtenue avec : un rapport oxydant/cyclohexène = 2, un temps de réaction de 8 h, une température de 35°C, 60 mL de solvant et 30 mg de catalyseur.

Des catalyseurs à base des complexes non chirals de Magnésium supporté sur l'argile (bentonite, K10 et laponite) ont été préparés par J.M Fraile et coll. [144] ensuite testés dans les réactions d'oxydations du cyclohexène en présence l'iodosylbenzène comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Ces auteurs ont montré que l'expansion de l'espace interfoliaire des catalyseurs dépend de la taille et de la quantité du complexe échangé ainsi que la structure et la surface de l'argile. Une conversion de l'ordre de 60 % et des sélectivités en époxyde de 85 % et en produit allylique / (cyclohex-2-énol + cyclohex-2-énone) de 15 % sont obtenues.

H. Kochkar et coll. [145] et S.Klein et coll. [146] ont effectué l'oxydation du cyclohexène en présence de H₂O₂ et TBHP comme des oxydants avec des oxydes mixtes synthétisé par voies sol-gel à différentes teneurs en titane, afin d'estimer l'effet de l'hydrophobicité de ces matériaux. Cette propriété est mesurée par l'adsorption de l'eau comme molécule hydrophile et de l'hexane comme molécule hydrophobe. Les résultats de la réaction ont montré que la conversion diminue en présence d'eau avec les catalyseurs hydrophiles. Ceci est expliqué par la rétention des molécules d'eau (hydrophile) sur la surface du catalyseur provoquant le blocage des sites acides du titane, ce qui donne des limitations par diffusion externe.

Pour cela de nombreux travaux ont été réalisés pour rendre les catalyseurs plus efficaces, en donnant un caractère hydrophobe à la surface du catalyseur [146, 147], dans ce but, des sels d'ammonium ont été ajoutés [148].

L'oxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant et en présence des catalyseurs à base de zéolithe NaY modifiée par l'incorporation des métaux de transitions tels que Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II) a donné un mélange de produits (époxyde, peroxyde, cétone et éther) pour un temps de réaction de 8 h, un rapport cyclohexène/TBHP = 0,7 et 25 mL de dichloromethane (solvant) . La meilleure conversion (57,76%) a été obtenue avec Mn-NaY comme catalyseur [149]. Un mécanisme expliquant la formation de ces produits est ainsi proposé. (Figure I.12)

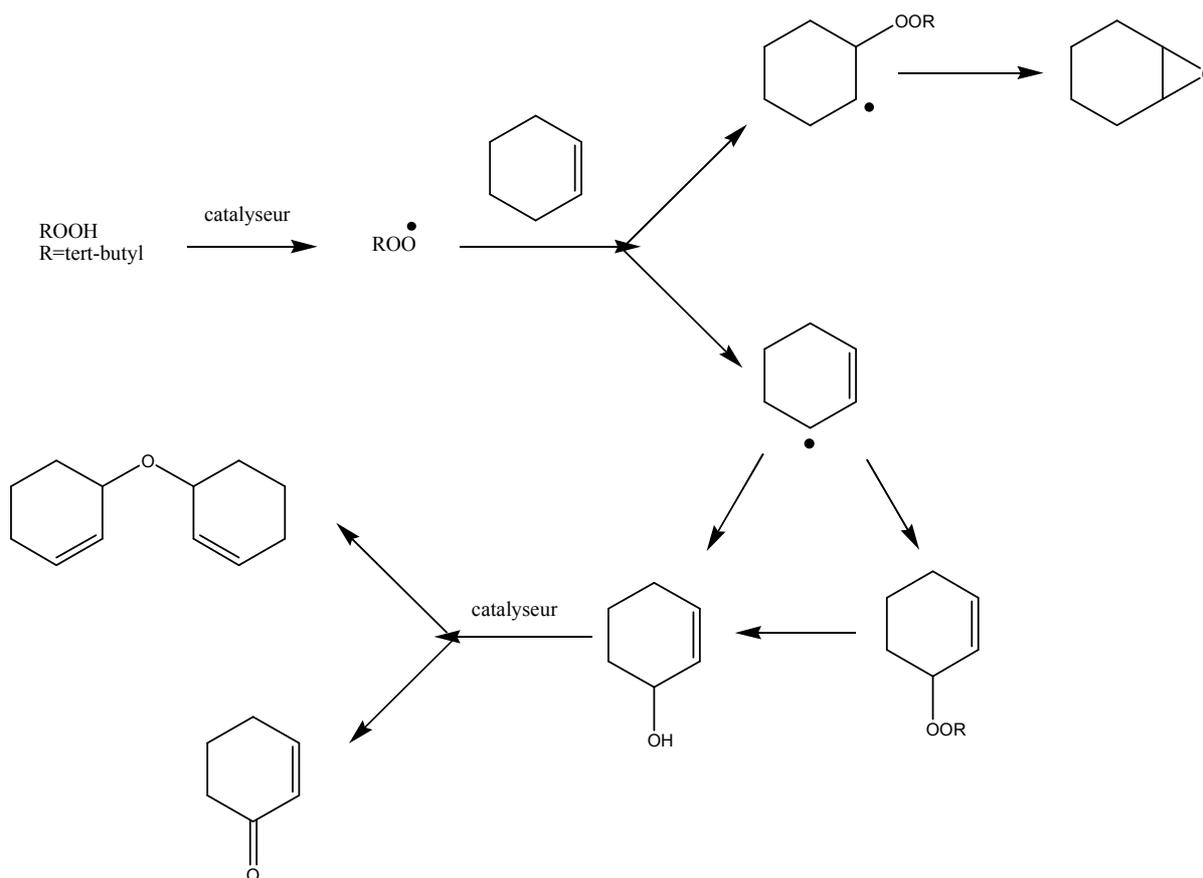


Figure I.12 : Schéma réactionnel de l'oxydation du cyclohexène.[149]

S. Ouidri et coll. [150] ont préparé des catalyseurs à base d'argile intercalée au titane pour les tester dans l'oxydation du cyclohexène, cyclooctène, 1-hexène et 1-octène, avec l'oxygène moléculaire, pour cela plusieurs paramètres réactionnels tels que le temps de réaction, le mode de l'intercalation des piliers, la concentration en Ti et la nature du solvant ont été étudiés. Le catalyseur Ti-montmorillonite a montré une sélectivité élevée en époxyde (45 %) et une conversion de 45 %. Ces auteurs ont expliqué ce résultat par la surface spécifique importante et à la nature hydrophobique de la montmorillonite intercalée.

L. Driss et coll. [151] ont utilisé des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sur l'oxyde de titane $X\%V_2O_5-TiO_2$ pour l'oxydation de cyclohexène en présence de TBHP comme oxydant avec un rapport (cyclohexène/TBHP = 1) et l'heptane comme solvant à une température de 80°C pendant 6 heures. Ils ont conclu que :

- le test à blanc (sans catalyseur) et le support seul TiO_2 présentent une activité catalytique faible.
- la présence de V_2O_5 rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en époxyde ; l'augmentation de la teneur en vanadium accroît l'activité catalytique des

catalyseurs X %V₂O₅-TiO₂. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 15 et 20 % en V₂O₅.

- En présence de V₂O₅ la réaction passe par le chemin de l'époxydation avec un mécanisme redox où la conversion augmente avec le teneur en V₂O₅.

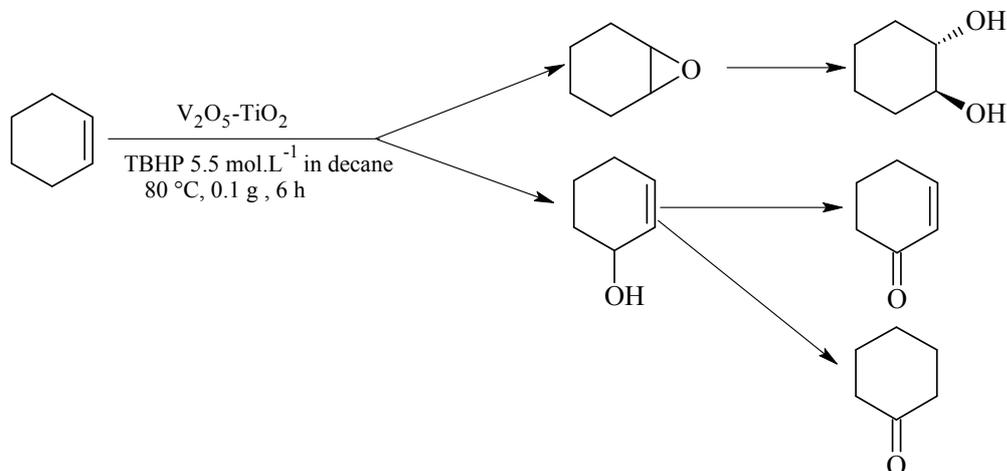


Figure I.13: Schéma réactionnel de l'oxydation du cyclohexène.[151]

S. Boudjema et coll. [152] ont utilisé le Polyoxométalate de vanadium supporté sur l'argile activée par acide (10 % PVMo/HMont et 20 % PVMo/HMont) comme catalyseur pour l'oxydation du cyclohexène en présence de H₂O₂ comme oxydant et acétonitrile comme solvant à une température de 70 °C pendant 9 h. Ils ont obtenu les résultats suivants : une sélectivité orientée vers la formation du cyclohexéniol (91,6 % pour le 20 % PVMo/HMont) et une conversion de 81,5 %, par contre le catalyseur 10 % PVMo/HMont a donné un mélange de produits ; l'époxyde de cyclohexane (16,9 %), le cyclohexéniol (36,8 %) et les produits d'oxydation allylique (46,3 %) et une conversion de 70,6 %. Ces auteurs ont proposés le mécanisme réactionnel suivant :

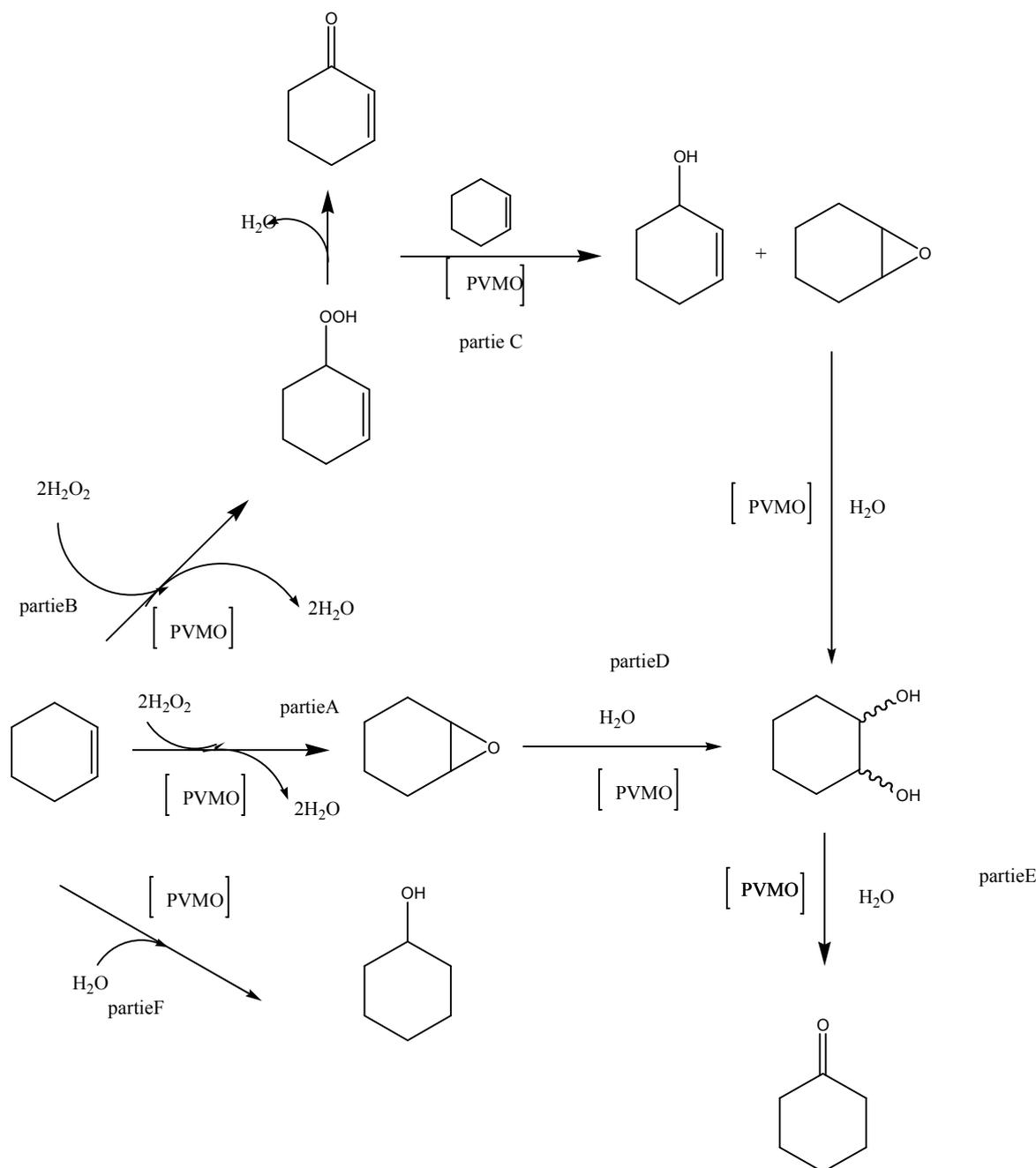


Figure II.14: Mécanisme de la réaction d'époxydation du cyclohexène.[152]

L'oxydation du cyclohexène avec le peroxyde d'hydrogène forme principalement l'oxyde de cyclohexène (époxyde) et d'autres produits sont observés (Figure II). *Le trans*-1,2-cyclohexanediol est obtenu par l'ouverture catalysée acide de l'époxyde avec de l'eau, un peu de cyclohexanone (one) peut être obtenu par la déshydratation de ce diol avec des acides forts. L'oxydation allylique est un processus radicalaire menant à l'hydroperoxyde de cyclohexène, qui agit en tant qu'oxydant secondaire menant à l'époxyde et au cyclohex-2-énol, en outre ce produit se déshydrate pour former le cyclohex-2-énone.

S Brahimi et coll. [153] ont réalisé l'oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs à base de vanadium supporté sur la montmorillonite intercalée au fer (X%V/Fe-Mont, X : 3, 6 et 9) avec différents oxydants (TBHP, O₂ et H₂O₂) et l'heptane comme solvant à une température de 70 °C pendant 6 h. Ils ont obtenus la meilleure conversion (87 %) avec le catalyseur 6%V/Fe-Mont et le TBHP comme oxydant avec une sélectivité en époxyde de 67 %.

Conclusion et Objectif

L'oxydation du cyclohexène a fait l'objet de nombreuses études. Cependant, les résultats sont difficilement comparables en raison des conditions opératoires retenues et des catalyseurs employés.

Ces dix dernières années, la capacité des catalyseurs à base de ruthénium à catalyser plusieurs réactions a été largement étudiée. Cependant, le ruthénium supporté sur l'argile intercalée au titane pour l'oxydation du cyclohexène n'a pas été tentée.

Les objectifs de ce travail sont dans un premier lieu de purifier l'argile, la traiter avec une solution acide puis l'intercaler avec des oxydes de titane et enfin la supporter par l'oxyde de ruthénium par imprégnation; de caractériser les matériaux préparés par plusieurs méthodes physico-chimique et en dernier d'évaluer leurs performances catalytiques dans la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertio-butyl TBHP en phase liquide.

Références :

- [1] S. Caillère, S. Hénin, Clay minerals. II. Classification and nomenclature, Masson, 1982.
- [2] G. Millot, Géologie des argiles, Masson, 1964.
- [3] D. Dollimore, G.R. Heal, Transactions of the Faraday Society 59 (1963) 2386-2393.
- [4] E. Ng, S. Mintova, Microporous and Mesoporous Materials 114 (2008) 1-26.
- [5] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J. Besse, M. Ocelli, H. Robson, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [6] C.A. Jouenne, C.A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, Septima, 1975.
- [7] T. Pham, École Nationale des Ponts et Chaussées (2008.).
- [8] S. Boudjema, Thèse de doctorat: Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène. Université de Tlemcen (2015).
- [9] N. Jozja, Thèse de doctorat: Etude de matériaux argileux albanais: caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne: impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. université Orléans France (2003).
- [10] P.F. Luckham, S. Rossi, Advances in Colloid and Interface Science 82 (1999) 43-92.
- [11] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 86 (1933) 340-348.
- [12] S.B. Hendricks, The Journal of Geology (1942) 276-290.
- [13] C.E. Marshall, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 91 (1935) 433-449.
- [14] M. El-Batouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, Journal of Colloid and Interface Science 259 (2003) 223-227.
- [15] T. Kozaki, H. Sato, S. Sato, H. Ohashi, Engineering Geology 54 (1999) 223-230.
- [16] M. Auboiron, Thèse de doctorat: Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications, Université d'Orléans, France, (1998).
- [17] S. Garcia-Garcia, M. Jonsson, S. Wold, Journal of Colloid and Interface Science 298 (2006) 694-705.

- [18] A. Benchabane, Thèse de doctorat: Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères : Effets de l'ajout de polymères, Sciences de l'ingénieur. Mécanique des fluides Strasbourg, France (2006).
- [19] A. Tabak, B. Afsin, S.F. Aygun, E. Koksall, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87 (2007) 377-382.
- [20] H.H. Murray, *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*, Elsevier, 2006.
- [21] Y.H. Shen, *Water Research* 36 (2002) 1107-1114.
- [22] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki, *Chemosphère* 47 (2002) 711.
- [23] V. P. Meunier, *Bulletin de la Société de Chimie Biologique* 25 (1943) 327.
- [24] J. Ambroise, Thèse de Doctorat : Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimiques, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (1984).
- [25] S. Komarneni, T. Kodama, W.J. Paulus, C. Carlson, *Journal of Materials Research* 15 (2000) 1254-1256.
- [26] T.J. Pinnavaia, *Science* 220 (1983) 365-371.
- [27] D. Doulia, C. Leodopoulos, K. Gimouhopoulos, F. Rigas, *Journal of Colloid and Interface Science* 340 (2009) 131-141.
- [28] H. Brusset, M. Makki, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'academie des Sciences* 236 (1953) 701-703.
- [29] M.B. Makki, C. Flicoteaux, *Bulletin de la Société Chimique de France* (1976).
- [30] M.C. Gastuche, B. Delmon, L. Vielvoye, *Bulletin de la Société Chimique de France* (1960) 60-70.
- [31] R. Turner, Thèse de doctorat: Kinetic studies of acid dissolution of montmorillonite and kaolinite. Université de California, 1964.
- [32] P. Komadel, D. Schmidt, J. Madejova, B. Cicol, *Applied Clay Science* 5 (1990) 113-122.
- [33] R.M. Barrer, M.B. Makki, *Canadian Journal of Chemistry* 42 (1964) 1481-1487.
- [34] N. Jovanovic, J. Janackovic, *Applied Clay Science* 6 (1991) 59-68.
- [35] R. Mokaya, W. Jones, M.E. Davies, M.E. Whittle, *Journal of Solid State Chemistry* 111 (1994) 157-163.
- [36] R. Mokaya, W. Jones, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 929-930.

- [37] K. Bhattacharyya, S. Gupta, *Adsorption* 12 (2006) 185-204.
- [38] N. Yildiz, Z. Aktas, A. Calimli, *Particulate Science and Technology* 22 (2004) 21-33.
- [39] R. Mokaya, W. Jones, *Journal of Catalysis* 153 (1995) 76-85.
- [40] D.T.B. Tennakoon, W. Jones, J.M. Thomas, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 82 (1986) 3081-3095.
- [41] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, *Water Research* 37 (2003) 224-232.
- [42] J. Massam, D.R. Brown, *Applied Catalysis A: General* 172 (1998) 259-264.
- [43] M. Yurdakoç, M. Akçay, Y. Tonbul, F. Ok, K. Yurdakoç, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 211-218.
- [44] F. Figueras, *Catalysis Reviews* 30 (1988) 457-499.
- [45] A. Vaccari, *Applied Clay Science* 14 (1999) 161-198.
- [46] L.M. Gandia, M.A. Vicente, A. Gil, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 295-307.
- [47] B.M. Choudary, V.L.K. Valli, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1990) 1115-1116.
- [48] R. Issaadi, F. Garin, C.E. Chitour, G. Maire, *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 323-332.
- [49] O.Bouras, Thèse de doctorat: Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Université de Limoges (2003).
- [50] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure and Applied Chemistry* 71 (1999) 2367.
- [51] K.L. Konan, Thèse doctorat: Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, Université de Limoges, France (2006).
- [52] T.J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S.D. Landau, R.H. Raythatha, *Journal of Molecular Catalysis* 27 (1984) 195-212.
- [53] J.L. Valverde, P.Sanchez, F. Dorado, C.B. Molina, A. Romero, *Microporous and Mesoporous Materials* 54 (2002) 155-165.
- [54] J. Sterte, *Clays and Clay Minerals* 34 (1986) 658-664.
- [55] H.J. Chae, I.-S. Nam, S.-W. Ham, S.B. Hong, *Applied Catalysis B: Environmental* 53 (2004) 117-126.
- [56] A. Bernier, L.F. Admaiai, P. Grange, *Applied Catalysis* 77 (1991) 269-281.
- [57] L.K. Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, *Microporous Materials* 2 (1994) 525-535.

- [58] H.L.D. castillo, A. Gilt, P. Grange, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58 (1996) 1053-1062.
- [59] G.W. Brindley, S. Yamanaka, *American Mineralogist* 64 (1979) 830-835.
- [60] O. Lahodny-Sarc, H. Khalaf, *Applied Clay Science* 8 (1994) 405-415.
- [61] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Applied Catalysis B: Environmental* 15 (1998) 269-274.
- [62] J. Barrault, J.-M. Tatibouet, N. Papayannakos, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 777-783.
- [63] J. Sterte, *Clays and Clay Minerals* 39 (1991) 167-173.
- [64] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *Applied Clay Science* 53 (2011) 164-173.
- [65] T. Kaneko, H. Shimotsuma, M. Kajikawa, *Journal of Porous Materials* 8 (2001) 295-301.
- [66] C. Ooka, K. Iida, M. Harada, K. Hirano, Y. Nishi, *Applied Clay Science* 42 (2009) 363-367.
- [67] D. Chen, G. Du, Q. Zhu, F. Zhou, *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 151-157.
- [68] J.M.G. Amores, V.S. Escibano, G. Ramis, G. Buscab, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) 45-58.
- [69] X. Ding, T. An, G. Li, S. Zhang, J. Chen, J. Yuan, H. Zhao, H. Chen, G. Sheng, J. Fu, *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2008) 501-507.
- [70] Y. Lin, P. Pi, D. Zheng, Z. Yang, L. Wang, *Journal of Rare Earths* 28 (2010) 732-736.
- [71] R.Q. Long, R.T. Yang, *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 13-21.
- [72] K. Sahel, M. Bouhent, F. Belkhadem, M. Ferchichi, F. Dappozze, C. Guillard, F. Figueras, *Applied Clay Science* 95 (2014) 205-210.
- [73] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, *Catalysis Communications* 7 (2006) 86-90.
- [74] I. Fatimah, S. Wang, Narsito, K. Wijaya, *Applied Clay Science* 50 (2010) 588-593.
- [75] K.V. Bineesh, D.-K. Kim, M.-I.L. Kim, D.-W. Park, *Applied Clay Science* 53 (2011) 204-211.
- [76] H. Rezala, H. Khalaf, J.L. Valverde, A. Romero, A. Molinari, A. Maldotti, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 234-242.
- [77] N. Jagtap, V. Ramaswamy, *Applied Clay Science* 33 (2006) 89-98.

- [78] K. Chen, J. Li, W. Wang, Y. Zhang, X. Wang, H. Su, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7276-7285.
- [79] K.M. Parida, M. Sahoo, S. Singha, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 161-169.
- [80] D.T. G. Fetter, P. Massiani, R. Dutatre, F. Figueras *Clays and Clay Minerals* 42 (1994) 161.
- [81] C. Breen, R. Watson, *Applied Clay Science* 12 (1998) 479-494.
- [82] M.L. Occelli, R.M. Tindwa, *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 22-28.
- [83] H. Ming-Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, *Catalysis Today* 2 (1988) 321-338.
- [84] S.M. Bradley, R.A. Kydd, R.F. Howe, *Journal of Colloid and Interface Science* 159 (1993) 405-412.
- [85] S. Bodoardo, F. Figueras, E. Garrone, *Journal of Catalysis* 147 (1994) 223-230.
- [86] R.D. Heyding, R. Ironside, A.R. Norris, R.Y. Prysiazniuk, *Canadian Journal of Chemistry* 38 (1960) 1003-1016.
- [87] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A: General* 205 (2001) 227-237.
- [88] S. Yang, M. Besson, C. Descorme, *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 1-9.
- [89] M. Sudhakar, G. Naresh, G. Rambabu, C. Anjaneyulu, A.H. Padmasri, M.L. Kantam, A. Venugopal, *Catalysis Communications* 74 (2016) 91-94.
- [90] I.E. Ertas, M. Gulcan, A. Bulut, M. Yurderi, M. Zahmakiran, *Microporous and Mesoporous Materials* 226 (2016) 94-103.
- [91] Z. Kowalczyk, K. Stołeczki, W. Raróg-Pilecka, E. Miśkiewicz, E. Wilczkowska, Z. Karpiński, *Applied Catalysis A: General* 342 (2008) 35-39.
- [92] P. Panagiotopoulou, N. Martin, D.G. Vlachos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 392 (2014) 223-228.
- [93] G.C. Bond, A.D. Hooper, *Applied Catalysis A: General* 191 (2000) 69-81.
- [94] P.K. Vanama, A. Kumar, S.R. Ginjupalli, V.R.C. Komandur, *Catalysis Today* 250 (2015) 226-238.
- [95] S.E. Siporin, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 359-368.
- [96] Z.-q. Wang, Y.-c. Ma, J.-x. Lin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 378 (2013) 307-313.
- [97] D. Szmigiel, H. Bielawa, M. Kurtz, O. Hinrichsen, M. Muhler, W. Raróg, S. Jodzis, Z. Kowalczyk, L. Znak, J. Zieliński, *Journal of Catalysis* 205 (2002) 205-212.

- [98] J. Iwamoto, M. Itoh, Y. Kajita, M. Saito, K.-i. Machida, *Catalysis Communications* 8 (2007) 941-944.
- [99] A. Basinska, R. Klimkiewicz, F. Domka, *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 287-294.
- [100] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A: General* 202 (2000) 183-196.
- [101] V.V. Costa, M.J. Jacinto, L.M. Rossi, R. Landers, E.V. Gusevskaya, *Journal of Catalysis* 282 (2011) 209-214.
- [102] M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Green Chemistry* 8 (2006) 735-741.
- [103] Q.-x. Kang, J.-j. Luo, Y.-b. Bai, Z.-w. Yang, Z.-q. Lei, *Journal of Organometallic Chemistry* 690 (2005) 6309-6313.
- [104] H. Huang, W. Li, H. Liu, *Catalysis Today* 183 (2012) 58-64.
- [105] K. Yamaguchi, J.W. Kim, J. He, N. Mizuno, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 343-349.
- [106] T. Sato, T. Komanoya, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1095-1098.
- [107] S. Venkatesan, A. Senthil Kumar, J.-F. Lee, T.-S. Chan, J.-M. Zen, *Chemical Communications* (2009) 1912-1914.
- [108] N. Perkas, D.P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 121-130.
- [109] L. Oliviero, J. Barbier Jr, D. Duprez, H. Wahyu, J.W. Ponton, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 1-12.
- [110] J. Nie, J. Xie, H. Liu, *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 871-875.
- [111] N. Li, C. Descorme, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 262-270.
- [112] J. Okal, M. Zawadzki, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 22-32.
- [113] D. Kishore, A.E. Rodrigues, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1156-1160.
- [114] E.G. Rightor, T.J. Pinnavaia, *Ultramicroscopy* 22 (1987) 159-173.
- [115] M. Lenarda, R. Ganzerla, *Juurnul of Molecular Catalysis*, 67 (1991) 295-307.
- [116] M. Lenarda, R. Ganzerlaa, L. Storaroa, S. Enzob, R. Zanom, *Journal of Molecular Catalysis* 92 (1994) 201-215.
- [117] Y.-H. Zhao, Y.-J. Wang, Q.-Q. Hao, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, *Fuel Processing Technology* 136 (2015) 87-95.
- [118] M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, R. Bertocello, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999) 151-158.

- [119] V. Srivastava, *Catalysis Letters* 144 (2014) 2221-2226.
- [120] C. Zanin, E. Jordao, D. Mandelli, A. Figueiredo, A. Carvalho, V. Oliveira, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 115 (2015) 293-310.
- [121] F.C.A. Figueiredo, E. Jordao, R. Landers, W.A. Carvalho, *Applied Catalysis A: General* 371 (2009) 131-141.
- [122] A. Romero-Perez, A. Infantes-Molina, A. Jiménez-Lopez, E.R. Jalil, K. Sapag, E. Rodriguez-Castellon, *Catalysis Today* 187 (2012) 88-96.
- [123] P.Y. Liang, P.W. Chang, C.M. Wang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 560 (2003) 151-159.
- [124] J.W.H. Smith, J.V. Romero, T.R. Dahn, K. Dunphy, L.M. Croll, J.R. Dahn, *Journal of Hazardous Materials* 235–236 (2012) 279-285.
- [125] A.B. Boricha, H.M. Mody, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, *Applied Clay Science* 31 (2006) 120-125.
- [126] S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Huang, Z. Sun, J. Zhang, T. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2005) 266-269.
- [127] R. Aldea, H. Alper, *Journal of Organometallic Chemistry* 551 (1998) 349-354.
- [128] R. Aldea, H. Alper, *Journal of Organometallic Chemistry* 593–594 (2000) 454-457.
- [129] L. Su, L. Han, F. Ge, S.L. Zhang, Y. Zhang, B.X. Zhao, J. Zhao, J.Y. Miao, *Journal of Hazardous Materials* 235–236 (2012) 316-325.
- [130] W. Wang, H. Liu, T. Wu, P. Zhang, G. Ding, S. Liang, T. Jiang, B. Han, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 355 (2012) 174-179.
- [131] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 374-375 (2013) 1-6.
- [132] C. Yin, Z. Yang, B. Li, F. Zhang, J. Wang, E. Ou, *Catalysis Letters* 131 (2009) 440-443.
- [133] R.A. Sheldon, *Studies in Surface Science and Catalysis Volume* 59 (1991) 33-54.
- [134] H.X. Yuan, Q.H. Xia, H.J. Zhan, X.H. Lu, K.X. Su, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 178-184.
- [135] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, S. Habibollahi, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 225-230.
- [136] M. Salavati-Niasari, S.H. Banitaba, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 201 (2003) 43-54.

- [137] Z.-Y. Cai, M.-Q. Zhu, J. Chen, Y.-Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X.-Z. Chen, *Catalysis Communications* 12 (2010) 197-201.
- [138] E.T. Saka, Z. Bıyıklıođlu, *Journal of Organometallic Chemistry* 745-746 (2013) 50-56.
- [139] L.M. Gonzalez, A.L. Villa de P, C. Montes de C, A. Sorokin, *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 6465-6468.
- [140] D. Habibi, A.R. Faraji, *Applied Surface Science* 276 (2013) 487-496.
- [141] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 394 (2014) 89-96.
- [142] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Applied Clay Science* 107 (2015) 14-20.
- [143] J. Jiang, K. Ma, Y. Zheng, S. Cai, R. Li, J. Ma, *Applied Clay Science* 45 (2009) 117-122.
- [144] J.M. Fraile, J.I. Garcıa, J. Massam, J.A. Mayoral, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 136 (1998) 47-57.
- [145] H. Kochkar, F. Figueras, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 420-430.
- [146] S. Klein, S. Thorimbert, W.F. Maier, *Journal of Catalysis* 163 (1996) 476-488.
- [147] L.Y. Chen, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *Catalysis Letters* 50 (1998) 107-114.
- [148] M. Ogura, S.-i. Nakata, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Journal of Catalysis* 199 (2001) 41-47.
- [149] F. Farzaneh, S. Sadeghi, L. Turkian, M. Ghandi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 132 (1998) 255-261.
- [150] S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H. Khalaf, *Applied Clay Science* 48 (2010) 431-437.
- [151] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein, L. Pirault-Roy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 64 (2012) 637-642.
- [152] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachira, J. M. Fraileb, *Royal Society Of Chemistry* 5 (2015) 6853.
- [153] S. Brahim, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir., *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6 (2015) 63.

Partie Expérimentale

Cette étude sera consacrée à la préparation des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur une argile de type Bentonite en modifiant sa structure par, intercalation d'un polycation hydroxy-titane et afin d'espacer le plus possible les feuillets de cette argile, augmenter sa surface spécifique et de créer une structure microporeuse, puis à la description des différentes techniques de caractérisation et en dernier lieu tester les catalyseurs préparés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. Cette dernière a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années avec l'utilisation d'une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire [1-4] , l'eau oxygénée [5-7] et l'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP)[8-10].

I- Traitement de la bentonite :

I-1 Purification de la bentonite :

Notre échantillon a été prélevé au niveau du Gisements de Hammam Boughrara, carrière de Roussel. Il a subi des traitements de purification visant l'élimination des minéraux accessoires (quartz, carbonates, feldspath, ...) et d'extraire ainsi les fractions fines (taille des particules inférieure à 2 μm) riches en minéraux argileux. La procédure de purification, mise au point dans le cadre de cette étude, a mis en jeu la suite des opérations suivantes :

L'argile a été d'abord broyée à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de sa composition chimique.

Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 50 μm . Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules correspondantes; ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification.

Ensuite, la suspension aqueuse d'argile de concentration massique 10 %pds a été transvasée dans une éprouvette graduée de 1 L. Le prélèvement de la fraction fine argileuse (taille des particules < 2 μm) a été achevé par sédimentation dont le principe est basé sur la loi simplifiée de Stokes [11] :

$$t = 190 x / d^2$$

Où:

t = temps de sédimentation (en min)

d = diamètre des particules (en μm)

x= profondeur de descente des particules de diamètre d (en cm)

Nous avons procédé, Pratiquement, au prélèvement de la fraction de particules d'argiles de diamètre $d < 2 \mu\text{m}$ en siphonnant par aspiration, à l'aide d'un tuyau maintenu verticalement et immobile afin d'éviter des turbulences susceptibles de provoquer le prélèvement des particules supérieures à $2 \mu\text{m}$, un volume de la suspension à une profondeur de 10 cm après l'avoir laissée au repos pendant 20 h. Le culot de la fraction fine de l'argile est enfin récupéré à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation à 4000 tours/mn pendant 30 mn. Il est ensuite séché à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. [12]

I-2 Préparation de la bentonite acidifiée (H-Mont) :

Avant d'aborder cette partie d'activation, il nous a semblé utile de présenter un aperçu sur le phénomène d'activation acide et de son effet sur les propriétés interfaciales et intercrystallines. Une amélioration de la capacité d'échange des bentonites acidifiées est due essentiellement aux impuretés, ces dernières sont remplacées par les ions H^+ qui interviennent dans la capacité d'échange cationique. La surface spécifique, la porosité, la stabilité thermique et l'acidité de la surface augmentent, lors de l'attaque acide.

Le protocole de préparation de l'argile acidifiée est le suivant :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, 5 g de bentonite purifiée est ajoutée à 400 mL d'une solution de HCl (1,5 M). Le mélange est laissé sous agitation pendant 4 h à 80°C .

La bentonite acidifiée (H-Mont) est récupérée après plusieurs lavages avec l'eau distillée (pour l'élimination des Cl^-), ensuite récupérée à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation à 4000 tours/mn pendant 30 mn puis séchée dans l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures, et enfin calcinée à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h sous air dans un four CARBOLITE.

II- Préparation des supports catalytiques :

II-1 Argile intercalée au titane (Ti-PILC X mmol) :

a. Préparation de la solution polycations de titane :

Pour la préparation de cette solution, nous utilisons le même procédé décrit dans la bibliographie par J. Arfaoui et coll. [13], qui consiste à titrer une solution d'isopropanolate de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$) par une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) à l'aide d'une burette avec un débit discontinu (goutte à goutte) avec un rapport $[\text{H}^+] / [\text{Ti}] = 4$.

Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution est réalisée par une agitation rapide. Le Tableau II.1 rassemble les conditions de préparation de la bentonite intercalée avec un rapport 10 mmol de titane dans un gramme d'argile.

Tableau. II.1 : Conditions de préparation de la solution à piliers.

HCl/Ti (mol /mol)	Vitesse d'addition (mL/min)	Température de synthèse (°C)	Ti/argile (mmol/g)	V _{Ti} (mL)	V _{HCl} (mL)
4	0,6	21	10	23	27

D'autres bentonites intercalées avec des rapports 5 et 15 mmol de titane dans un gramme d'argile sont aussi préparées.

b- Pontage de l'argile :

Le pontage des argiles par des polycations d'oxyde métallique est réalisé selon une procédure qui est devenue classique, et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi par un traitement thermique.[14]

Des suspensions de la bentonite activée par acide (H-Mont), initialement bien homogénéisées pendant une heure (2 g d'argile dans 300 mL d'eau distillée) sont titrées goutte à goutte à l'aide d'une burette, sous agitation rapide et permanente, par un sol d'espèces polymériques d'un métal, en l'occurrence le Titane dans notre cas.

A la fin du titrage, la bentonite est laissée en contact avec les polycations métalliques pendant 24 h à température ambiante dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavage à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions de chlorure (confirmé par le test AgNO₃), les complexes sont séchés dans une étuve à 80 °C pendant 24 h, puis calcinés à 400 °C pendant 4 h (5°C/min).

Les polycations de titane sont susceptibles de s'intercaler dans les espaces interfoliaires des bentonites dont le traitement thermique subséquent les convertis en piliers de TiO₂.

III- Imprégnation du ruthénium sur les argiles :

Les matériaux contenant X % de ruthénium (RuO₂) sont préparés à température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide. Cette méthode consiste à la mise en contact du support (bentonite traitée) avec la solution du sel précurseur soit par remplissage des pores du support avec la solution, soit par suspension du support dans une grande quantité de solution pendant un temps donné.

L'argile activée par acide (H-Mont) et l'argile intercalée au titane avec différents rapports (Ti-PILC 5, 10 et 15 mmol) sont utilisées comme support pour préparer nos catalyseurs avec des pourcentages différents en ruthénium 1, 2, 3, et 5 %.

Pour préparer ces catalyseurs, nous avons utilisé le 2,4- pentanedionate ou acétylacétonate de ruthénium (III), Ru (acac)₃ comme précurseur organométallique. Le dépôt se fait par échange de ligands avec le support, en solution dans un solvant organique (Acétone).

Les échantillons sont séchés à 80 °C pendant 24 h ensuite calcinés à 250 °C pendant 5 h sous air (3°C/min). Les matériaux obtenus sont notés comme suite (Tableau II.2):

Tableau. II.2 : Nomenclature des matériaux argileux.

Supports	Catalyseurs
H-Mont	5%Ru/H-Mont
Ti-PILC (5 mmol)	5%Ru/Ti-PILC 5mmol
Ti-PILC (10 mmol)	5%Ru/Ti-PILC 10mmol
	1%Ru/Ti-PILC 10mmol
	2%Ru/Ti-PILC 10mmol
	3%Ru/Ti-PILC 10mmol
Ti-PILC (15 mmol)	5%Ru/Ti-PILC 15mmol

IV- Caractérisation des catalyseurs préparés :

IV-1 Capacité d'échange cationique (C.E.C) :

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeable par d'autres ; plus ils sont chargés, plus l'échange d'ions sera total dès le premier contact. Cette propriété est quantifiée par la C.E.C, caractéristique de chaque type d'argile, elle s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeables rapporté à 100 g d'argile. L'agent de dosage utilisé est le chlorure de cobalthexamine (Cl₃CO(NH₃)₆], un sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont dosées par UV-Visible, à une longueur d'onde de 472 nm ; en se référant à une solution étalon de 0,05 N.[15]

✓ Mode opératoire :

La solution étalon de chlorure de cobalthexamine (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence $A = 472_e$.

2 g d'argile séchée est ajoutée à 40 mL de chlorure de cobalthexamine (0,05 N).

Après 1 h d'agitation, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance $A = 472_{af}$.

La Capacité d'échange cationique C.E.C est calculée comme suite :

$$CEC_{A472} = [(A_{472e} - A_{472af}) / A_{472e}] * 50 * V/m * 100$$

Où A_{472e} et A_{472af} correspondent respectivement aux absorbances de la solution 0,05 N (= 50 meq L⁻¹) de cobalthexamine et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en litre de la solution 0,05 N de chlorure de cobaltihexamine ajouté à l'argile (0,04 L),

m : masse d'argile utilisée (2 g).

IV-2 Absorption atomique :

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solution. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale, la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. Lors du procédé d'absorption atomique, l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation.

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique de l'élément à analyser. La cathode de la lampe est composée uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz de remplissage contenu dans la lampe. Le gaz ionisé fournit l'énergie nécessaire à la vaporisation des atomes de métal. Ces ions vont ensuite entrer en collision avec les atomes métalliques. Ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base, ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'en éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur, puis dans la flamme. Au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500 °C environ. La flamme N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires et qui sont moins atomisés par la flamme air/acétylène.

✓ Manipulation et mesure :

Les éléments contenus dans les échantillons sont dosés à l'aide d'un appareil d'absorption atomique type Perkin Elmer Analyst 900H (laboratoire des technologies, de séparation et de purification « LTSP » Tlemcen). Afin de pouvoir réaliser le dosage, il est nécessaire de procéder à la minéralisation de l'échantillon.



Figure II.1 : Appareil de l'absorption atomique.

Les échantillon sont pesés puis solubilisés dans 10 mL d'acide fluorhydrique. La minéralisation s'effectue pendant 1 h.

Pour déterminer la concentration du ruthénium, la longueur d'onde 349,9 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons variant entre de 0 à 200 mg L⁻¹ ont été utilisées. Cinq solutions étalons ont été préparées : 50, 100, 120, 150 et 200 mg L⁻¹. La Figure II-2 présente l'étalonnage du ruthénium.

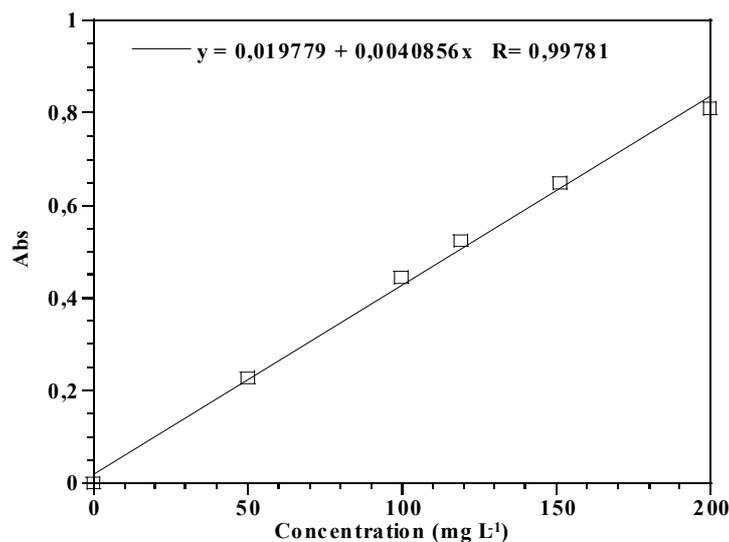


Figure. II.2 : Etalonnage du Ruthénium par absorption atomique.

IV- 3 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (Solide) :

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

✓ Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (position horizontale du porte échantillon).

La réflexion est constituées de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat (Figure II.3).

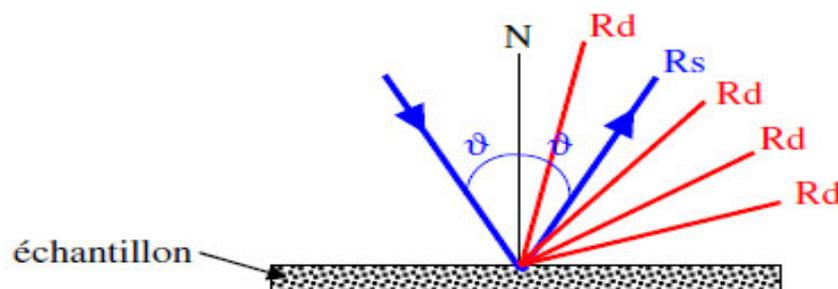


Figure. II.3 : Les deux composantes de réflexion : spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchi est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par 2 miroirs hémisphériques larges positionnés au-dessus du chemin optique de la mante religieuse :



Figure II.4: Schéma du système utilisant la réflexion

✓ *Appareillage :*

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doivent être comparées à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre (LCSCO, Tlemcen).



Figure II.5 : Appareil de mesure en Ultraviolet-visible.

✓ **Déconvolution :**

D'assez nombreux logiciels de traitement de données permettent de trouver la composition des échantillons à partir des spectres expérimentaux [16]. L'une des méthodes connues utilise le PeakFit comme logiciel pour la séparation et l'analyse des pics obtenus par spectroscopie et chromatographie.

Le PeakFit permet de détecter, séparer et à quantifier les pics présents sur chaque spectre. Ce logiciel donne les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic. Cependant, il existe plusieurs méthodes pour la déconvolution des spectres, nous avons choisi la méthode Gaussien (Figure II.6).

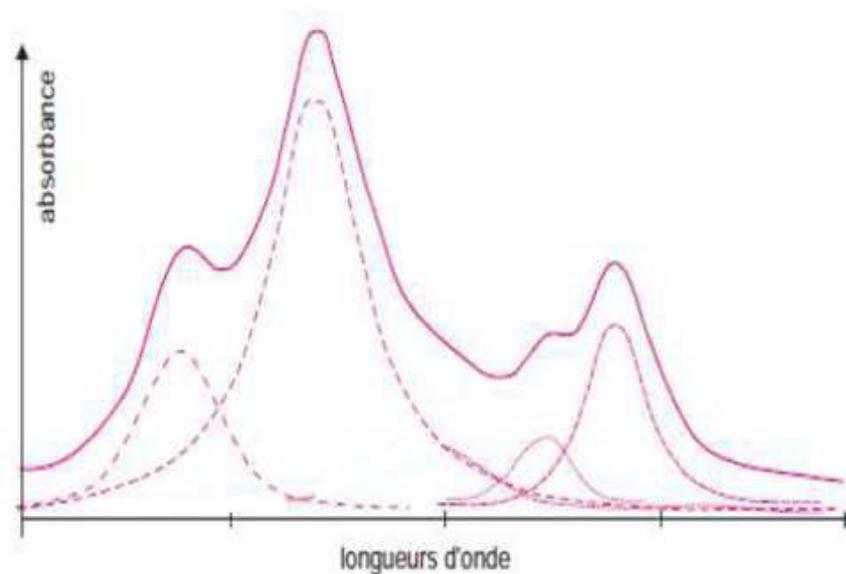


Figure II.6 : Déconvolution d'une courbe spectrale d'un composé.

Le plus externe sur la Figure II.6 est le spectre expérimental, le logiciel retrouve la proportion de chacun d'eux (dont les spectres individuels sont connus par ailleurs).[16]

III-4 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

✓ Principe :

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

✓ Appareillage :

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . L'appareil utilisé (Figure. II.7) est un spectromètre infrarouge de Fourier (*IR-FT, AVATAR320 FT-IR, THERMO-NICOLET*). (LCSCO, Tlemcen).

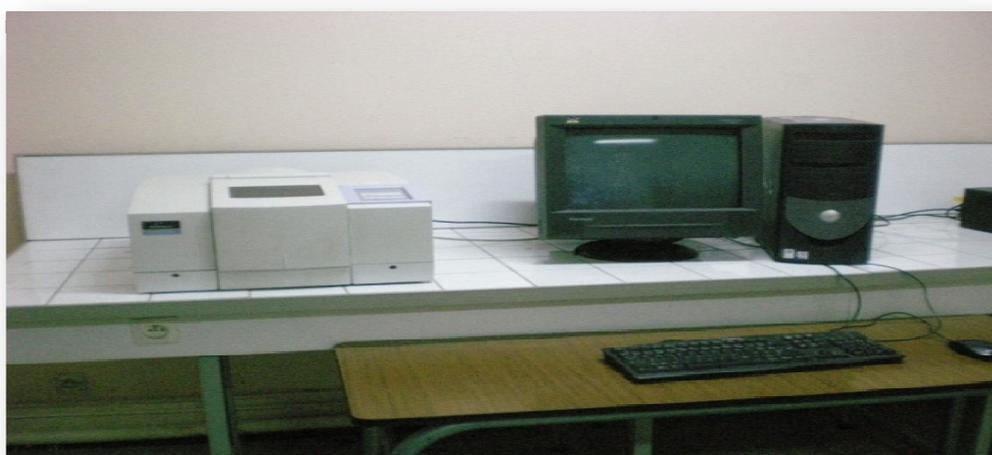


Figure II.7 : Appareil de l'infrarouge (*IR-FT, AVATAR320 FT-IR, THERMO-NICOLET*).

IV-4 Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

a- Principe :

Ces analyses reposent sur l'adsorption d'un gaz à la surface du solide. L'unique donnée expérimentale est l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption. Cette dernière est obtenue point par point en laissant pénétrer dans le tube d'analyse, où se trouve l'échantillon maintenu à température constante, un volume connu de gaz. Une fois l'équilibre atteint, une jauge Pirani mesure la pression d'équilibre dans le tube. En pratique, pour faciliter la comparaison entre plusieurs isothermes, on exprime cette pression en pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz. L'appareil utilisé possède une cellule de référence où P_0 est mesurée en permanence. Dans notre cas, le gaz utilisé est l'azote et l'expérience est conduite à la température de l'azote liquide, c'est-à-dire 77 K.

b- Classement des pores

La technique de porosimétrie par adsorption-désorption permet d'accéder à des données qualitatives et quantitatives sur la porosité d'un échantillon. Il est usuel de classer les pores selon des critères de forme et de taille. Ainsi, on parlera de pores cylindriques, en feuillet, etc. De même, les pores dont la dimension caractéristique est supérieure à 50 nm seront qualifiés de macropores.

A l'inverse, les pores de taille inférieure à 2 nm seront appelés micropores. La famille intermédiaire regroupe les mésopores. La forme de l'isotherme d'adsorption donne une information sur la taille des pores: les volumes adsorbés par les pores plus petits sont associés à des valeurs faibles de P/P_0 .

Au contraire, les pores de plus gros diamètres conduisent à une adsorption importante pour des pressions d'équilibre plus élevées.

La classification proposée par Brunauer et coll. [17] (Figure II.8) repose sur ce principe.

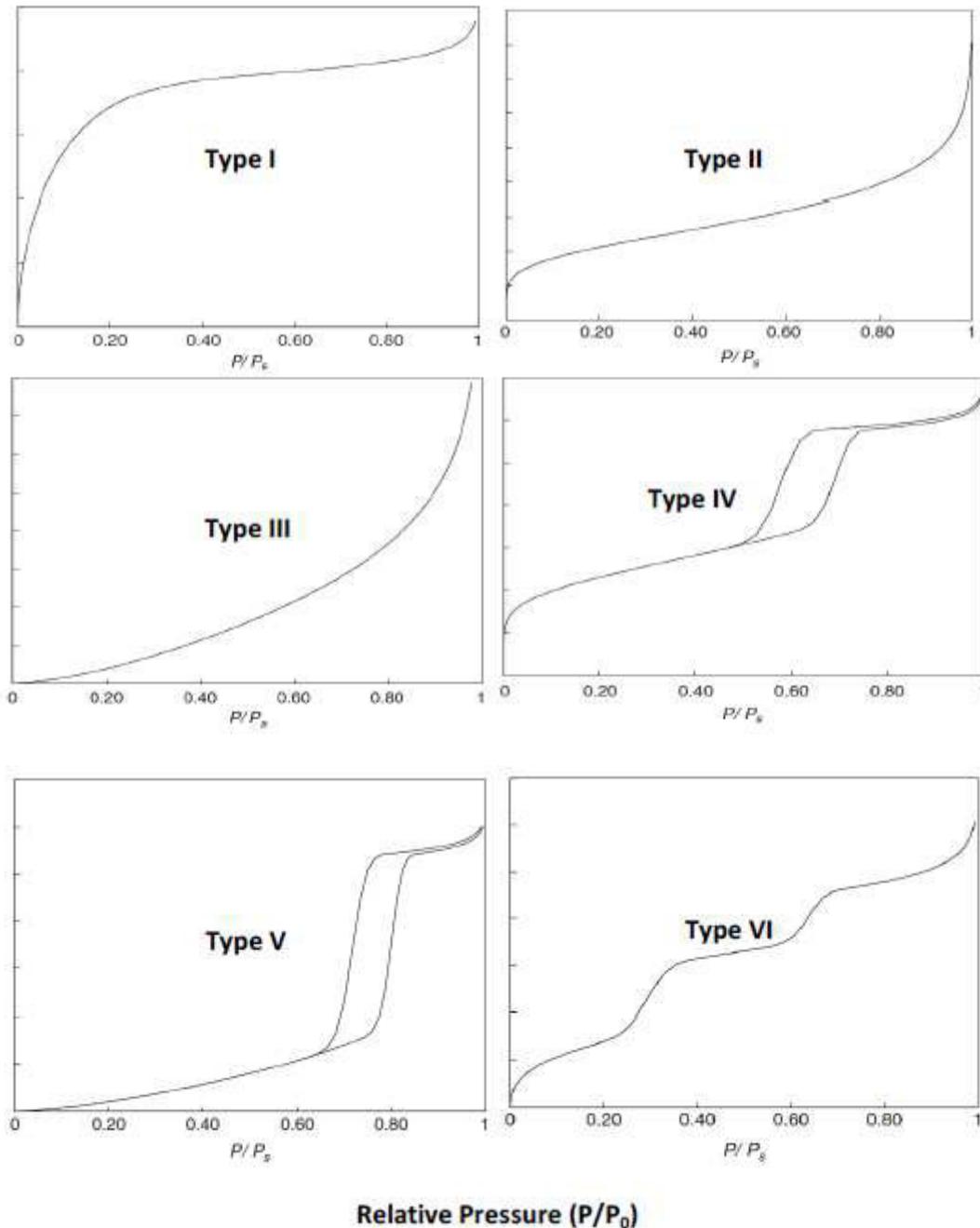


Figure II.8: Allure des 5 classes d'isothermes; la grandeur V_{ads} représente le volume de gaz adsorbé [17].

Cette classification comprend 6 familles d'isothermes :

- Isotherme de Type **I**, ou isotherme de Langmuir, est une courbe obtenue lorsqu'une grande quantité de gaz est adsorbée pour des pressions faibles. Elle indique le caractère microporeux majoritaire de l'échantillon étudié.
- Isotherme de Type **II** est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux. Il s'agit d'une adsorption monocouche puis multicouche ;

- le Type **III** est rare. Il est typique de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe (faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé) ;
- Isotherme de Type **IV** est associée au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, comme en témoigne la présence de paliers à des pressions relatives élevées ;
- Isotherme de Type **V** combine les propriétés de l'isotherme de Type III avec la présence de mésopores.
- L'isotherme d'adsorption du type **VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

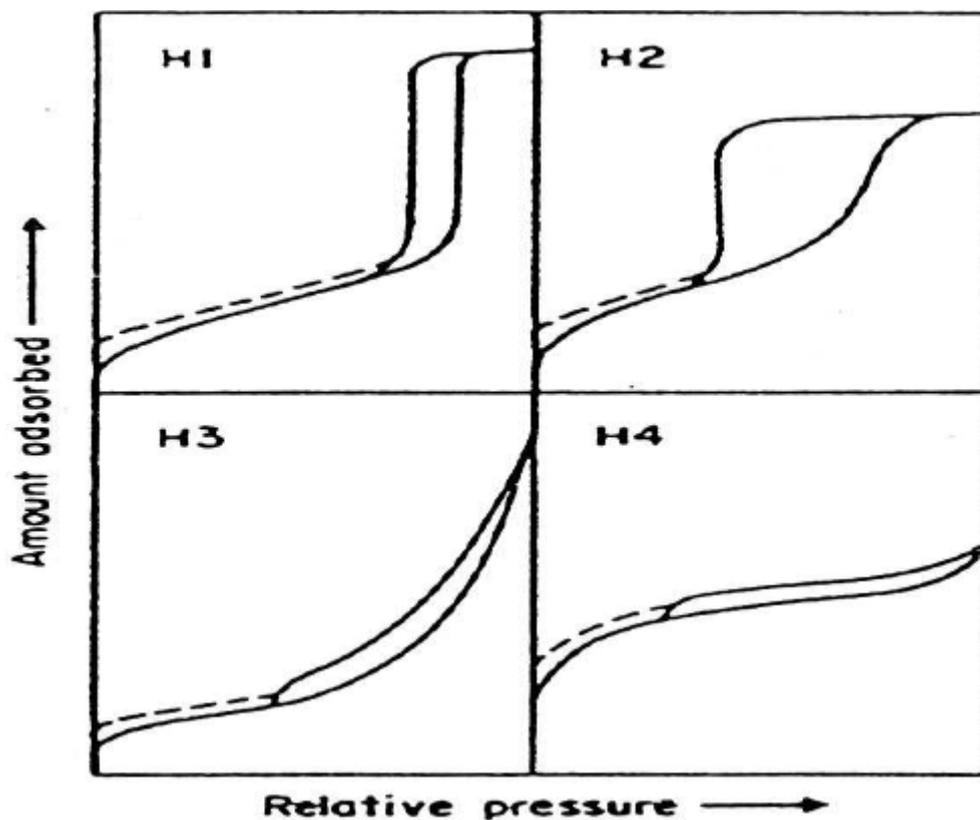


Figure II.9 : Classification des différentes boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption.[18]

Les deux boucles d'hystérésis notées H1 et H2 apparaissent sur des isothermes de type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux :

- la boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales ce qui indique une distribution très étroite de mésopores et, dans certains cas, des pores cylindriques, voire de forme très homogène.

• la boucle d'hystérésis H2 est observée pour des matériaux ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis notées H3 et H4 apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présente pas de palier de saturation :

- la boucle d'hystérésis H3 observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats.
- la boucle d'hystérésis H4 observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels une condensation capillaire peut se produire.

c- Surface spécifique

La surface spécifique, ou aire accessible par unité de masse, est la surface développée par les faces externes et les parois poreuses peuvent être décrites par différentes équations, les plus utilisées étant l'équation BET (Brunauer, Emmet, Teller) [19] où le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour des solides microporeux. Ce modèle repose sur trois hypothèses :

- ✓ L'enthalpie d'adsorption des molécules des couches externes est égale à l'enthalpie de liquéfaction du gaz utilisé.
- ✓ il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- ✓ à la pression de vapeur saturante P_0 , le nombre de couches tend vers l'infini.

L'équation B.E.T. n'est valable que dans l'intervalle de pression relative 0,05-0,35 car à des pressions relatives inférieures les hétérogénéités de surface du solide affectent la partie basse pression de l'isotherme, tandis qu'aux hautes pressions relatives les interactions latérales entre les molécules d'adsorbat deviennent de plus en plus importantes.

Ces trois auteurs ont généralisé l'équation de Langmuir en admettant que l'adsorption correspond à plusieurs adsorptions monocouches, se comportant donc comme si elle était tout seul. La relation proposée est de la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s}$$

V_A = volume d'azote adsorbé (en cm^3/g STP)

V_m = volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (en cm^3 STP)

P = pression

P_s = pression saturante du gaz à température d'adsorption

C = constante numérique

La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est égale à $1/V_m$. le volume de la monocouche V_m , nous permet d'avoir le nombre de molécules nécessaires pour la constituer (N_m). Il est alors possible, en connaissant la surface occupée par une molécule de calculer la surface totale de l'adsorbant :

$$S_{BET} = N_m \times \sigma_0$$

Pour la molécule d'azote, sa surface moléculaire d'encombrement (σ_0) est de $16,2 \text{ \AA}^2$ et N_m correspond aux nombres de molécules d'azote déterminées par l'équation :

$$N_m = \frac{V_m}{22400} \times N$$

Brunauer et Emmet ont montré que le début de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption à basse température, correspondait au recouvrement de la surface de l'adsorbant par une monocouche complète de gaz. Au-delà, l'adsorption est réalisée en multicouches et intervient également le phénomène de condensation capillaire, dont la théorie B.E.T ne tient pas compte. L'appareil BET d'adsorption d'azote notamment l'azote à 77 K peut nous donner plusieurs informations sur la morphologie des argiles intercalée au titane et selon plusieurs théories et corrélations on peut tirer une diversité d'informations.

La figure suivante montre la forme classique de l'isotherme d'adsorption de gaz, à des régions de faible pressions allant de $P/P_0 = 0$ à $0,2$ l'adsorption déroulera sur la surface externe des particules et sur la surface des micropores, si un tel pore existait (diamètre entre 0 et 2 nm). A des pressions relatives grandes ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), l'adsorption de la deuxième et la troisième couches déroulera, accompagné par condensation dans les mésopores (4 – 50 nm). Finalement, à des pressions relatives $> 0,95$ la condensation dans les macropores ($> 50 \text{ nm}$) aura lieu.[20]

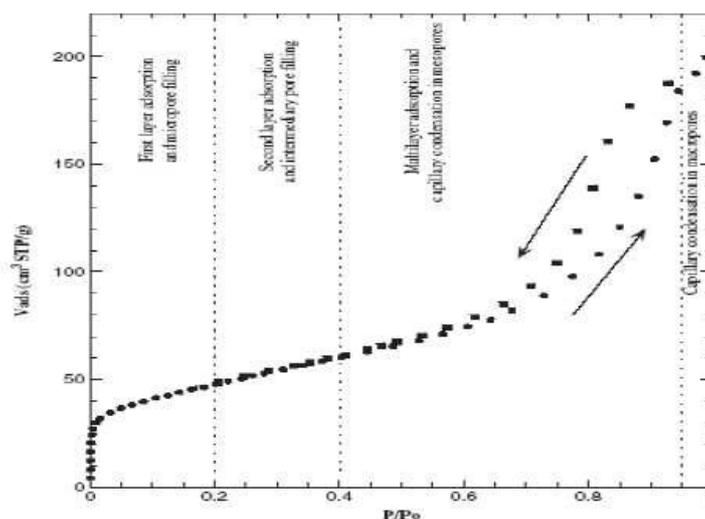


Figure II.10: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K. [20]

La méthode B.E.T. ne s'applique rigoureusement que dans le cas de mésopores, mais ce modèle est maintenant utilisé pour tous les matériaux ce qui conduit parfois à des valeurs sans significations structurales.

d- Distribution de la taille des pores

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH [21]. Elle suppose qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. La méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ;
- l'adsorption moléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane ;
- la loi de Kelvin est supposée s'appliquer dans les mésopores: elle donne la relation entre la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_k (rayon de Kelvin) du ménisque liquide formé ; la loi de Kelvin s'écrit :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_k RT} \cos\theta$$

Avec P_0 , la tension superficielle de l'adsorbat liquide,

r_k , le rayon du pore supposé cylindrique

V , le volume molaire du gaz

θ , l'angle de mouillage

- on n'admet généralement que la surface de l'adsorbat déjà recouverte de diazote adsorbé est parfaitement mouillante, c'est -à-dire que l'angle de contact θ est nul ($\cos \theta = 1$)
- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement.

$$t(nm) = 0,43 \left[\frac{5}{\ln(p/p_0)} \right]^{1/3}$$

Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin par la Relation:

$$r_p = r_k + t$$

e- Calcul du volume poreux :

Le volume poreux (V_p) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote en mesurant le volume gazeux V_{ads} obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). (Figure II.11)

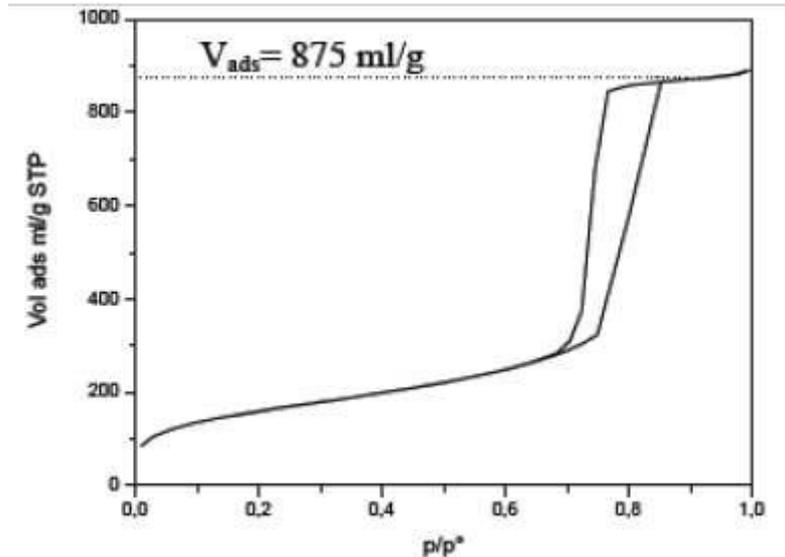


Figure II.11 : Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions standards de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume hydraulique (mL/g). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux (V_p) à partir du volume gazeux (V_{ads}) est :

$$V_p \left(\frac{mL}{g} \right) = V_{ads} \times (\rho_g \div \rho_L)$$

Ou

$$V_p \left(\frac{mL}{g} \right) = V_{ads} \div 646,8$$

Où ρ_g et ρ_l sont les masses volumiques de l'adsorbant, respectivement à l'état gazeux et liquide. Pour l'azote à 77 K $\rho_g / \rho_l = 1,547 \cdot 10^{-3}$. La valeur 646,8 étant le rapport entre le volume de l'azote liquide et le volume de l'azote gazeux avec :

$$\rho_{N_2 \text{ Liq}} = 0,808 \quad ; \quad \rho_{N_2 \text{ Gaz}} = M_{N_2} / 22,414 \quad ; \quad M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux (V_m).

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil Quantachrom Nova 1000 (LCSCO, Tlemcen) (Figure. II.12) dont on peut tirer plusieurs résultats tels que la taille des pores, volume poreux en utilisant différents méthodes telles que BJH.



Figure II.12: L'appareil NOVA 1000e utilisé pour les mesures BET.

✓ **Conditions d'analyse :**

L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure et est mis dans la partie « A », il subit un dégazage sous vide à 150 °C, pendant deux heures et trente minutes. Ensuite, la cellule est placée dans la partie « B » pour effectuer les mesures, et en même temps le dewar est rempli par l'azote liquide (- 70 °C). Après la mise sous vide du système, le dewar monte automatiquement pour couvrir toute la cellule qui contient l'échantillon et l'analyse est lancée. Cependant, le temps de l'analyse dépend de la nature de chaque catalyseur, ainsi que la masse introduite dans la cellule.

IV-5 Diffractions des rayons X :

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé solide. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction.

Nos analyses sont effectuées sur un diffractomètre de type Bruker AXS D8 Advance du Laboratoire de Chimie des Polymères LCP de l'Université d'Oran.

Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle. La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, sont calculées à l'aide de la loi de Bragg:

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

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 2° et 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 1s.

IV-6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour la mesure de l'acidité et l'hydrophobicité :

IV-6-1 : Acidité :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée en catalyse pour estimer la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles, les interactions adsorbant-adsorbant et les intermédiaires réactionnels. La caractérisation des bandes de vibration Métal-Oxygène ou Métal- Oxygène-Métal.

Nous avons utilisé le spectromètre à transformée de Fourier *IR-FT, AVATAR320 FT-IR, THERMO-NICOLET* (LCSCO, Tlemcen).

Cet appareil permet de caractériser des sites acides par adsorption des molécules sondes basiques (pyridine, ammoniac, quinoléines et lutidine) et des sites métalliques par adsorption de monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone.

Les propriétés superficielles d'un catalyseur, lorsqu'elles sont dues à l'existence d'un groupement dont les vibrations se trouvent dans le domaine de 4000 à 1000 cm^{-1} , peuvent être étudiées directement. C'est le cas, par exemple, des groupements hydroxyles. Mais un grand nombre de sites superficiels ne peuvent être révélés que par l'utilisation d'une sonde, c'est-à-dire d'une molécule, susceptible de s'adsorber sur ces sites et présentant des vibrations dont

les changements de fréquences seront reliés à la nature des sites. Cette méthode indirecte permet de caractériser l'acidité de Lewis et de Bronsted d'un support, les propriétés des particules métalliques supportées. L'adsorption de molécules sondes, suivie par IR est un excellent outil de caractérisation de l'acidité et de la basicité des solides. Dans notre travail nous avons utilisé la pyridine comme molécules sondes pour caractériser nos échantillons.



Figure II.13 : Image de montage pour la mesure de l'acidité

III-6-1 Critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides :

La plupart des supports utilisés en catalyse hétérogène possèdent dans la région $3600-3800\text{ cm}^{-1}$, une ou plusieurs bandes dues à des groupements OH (groupes acides de Bronsted).[22, 23]. L'adsorption de molécules sondes qui se comportent vis-à-vis de la surface comme des acides ou des bases permet de caractériser respectivement la basicité et l'acidité des oxydes étudiés. Les critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides en IR sont :

Force basique adéquate : interaction optimum entre la sonde et les sites acides.

Taille adaptée : accessibilité aux sites acides des différents systèmes poreux.

Réponse spectrale adaptée, sensibilité : intensité importante, position des bandes d'interaction.

Stabilité thermique : pas d'hydrolyse ou d'oxydation sur le support.

La pyridine est une molécule basique ($pK_a = 5,2$) qui s'adsorbe fortement. Grâce à cette molécule on peut quantifier à la fois les sites de Bronsted et de Lewis. La pyridine forme avec les molécules accepteurs d'électrons des complexes par liaison de coordination qui conduit à

la formation de la pyridine coordonnée (Figure II.14), et avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium (Figure II.15). Elle peut aussi former des espèces liées par liaison pontale, hydrogène en général, réversiblement adsorbées à température ambiante.

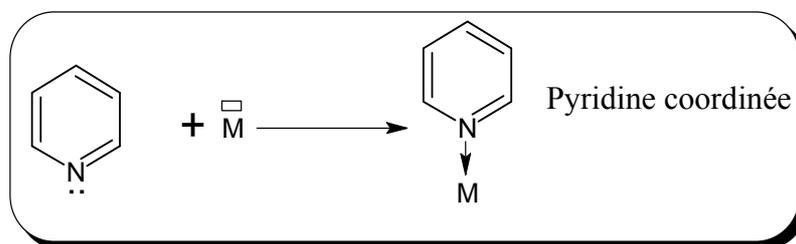


Figure II.14: Schéma de formation de pyridine coordonnée. [24]

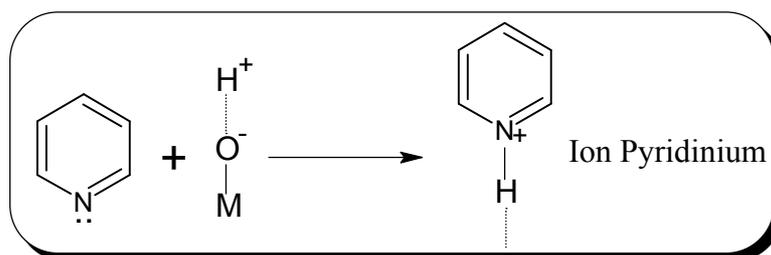


Figure II.15 : Schéma de formation de l'ion pyridinium. [24]

Les différentes bandes d'absorption IR caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3: Fréquences d'adsorption pour les différentes formes de compléxation de la Pyridine [25]

Espèces détectées	Nombre d'onde du pic d'adsorption
Ion pyridinium (sites acides de Bronsted)	1540 cm ⁻¹
Pyridine coordonnée (sites acides de Lewis)	1450 cm ⁻¹ (l'intensité varie avec le nombre de sites) 1620 cm ⁻¹ (le nombre d'onde augmente avec la force d'acidité)

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Bronsted), des espèces coordonnées (acidité de Lewis). Elle nous renseigne sur la force de l'acidité de Lewis, tandis que l'intensité de la vibration à 1450 cm⁻¹ donne une approche sur le nombre de ces sites.

✓ *Aspect quantitatif*

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot c$), on peut calculer ou mesurer l'intensité de l'absorbance intégrée et on peut donc calculer le nombre des sites acides à l'aide de l'équation :

$$A = \frac{\varepsilon \times n}{S}$$

ε : coefficient d'extinction ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)

n : quantité de pyridine adsorbée (μmol)

S : surface de la pastille (cm^2)

A : surface intégrée ou absorbance intégrée (cm^{-1})

En utilisant des valeurs de ε obtenues au laboratoire ou disponible dans la littérature, on peut suivre l'évolution de la surface A d'une bande en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc on peut calculer la quantité de pyridine adsorbé à la surface [26].

V- Test catalytique :

L'activité catalytique des catalyseurs préparés a été testée dans la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP). Afin de réaliser les expériences nous avons utilisé les produits suivants :

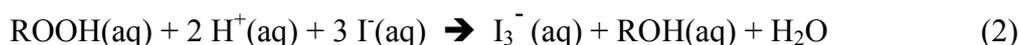
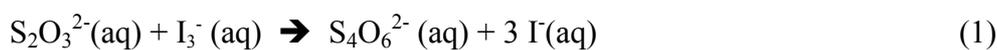
Tableau II.4: Toxicité, origine et pureté des composés utilisés dans le test catalytique.

Réactif	Toxicité	Origine	Pureté (%)
Cyclohexène	Facilement inflammable Irritant pour la peau Peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.	Aldrich	99
Hydroperoxyde de tertiobutyle	Corrosif et oxydant En contact avec matériaux combustible peut causer du feu Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion Cancérigène	Aldrich Chemistry	70
Triphenylphosphine	Nocif	Sigma-Aldrich	99
Heptane	Inflammable Nocif par inhalation	Fluka	99

L'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) qui est utilisé comme oxydant, est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse, il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse. Pour cela, le mélange (d'heptane + TBHP) est

laissé sous l'agitation dans un erlenmeyer pendant 24 h. A l'aide d'une ampoule à décanter la phase organique est séparée de la phase aqueuse.

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse et la phase organique en TBHP, nous avons utilisé la méthode iodométrique de titrage volumétrique qui est basée sur des réactions d'oxydo réduction, liées à la réduction des ions tri-iodure I_3^- en ion iodure I^- .



V-1- Mode opératoire de dosage iodométrique:

a)- Phase aqueuse

Dans un bécher, 1 mL de la phase aqueuse est diluée dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 1 g de KI est dissout dans 20 mL d'eau contenant 0,5 mL d'acide sulfurique, ensuite 1 mL de la solution de la phase aqueuse diluée est ajouté au mélange KI-acide. La solution devient jaunâtre par formation des ions I_3^- . Ce mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C puis titrer avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol. L⁻¹).

b)- Phase organique :

Dans un erlenmeyer, on mélange 1 mL de la phase organique, 2 g d'iodure de potassium KI (1,2 10⁻² mol) préalablement dissous dans 10 mL d'eau et 0,5 mL d'acide sulfurique dissout dans 10 mL d'eau. La solution devient jaunâtre par formation des ions I_3^- . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C puis titrer avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol. L⁻¹).

c)-Méthode de calcul :

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium (V_a) qui sert à doser le TBHP dans le mélange à t_0 et t_f . En examinant les équations précédentes, nous remarquons qu'une mole de TBHP réagit avec 2 moles de $Na_2S_2O_3$.

Le nombre de moles TBHP restant dans la réaction à l'instant « t » est donc :

$$n = \frac{C_a * V_a}{2}$$

C_a : étant la concentration de $Na_2S_2O_3$ (0,1M)

Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction est :

$$n_{TBHP} = n_0 - n$$

n_0 est le nombre de TBHP à l'instant t_0 .

V-2- Test d'oxydation de cyclohexène :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant (Figure II.16), nous introduisons le mélange heptane-hydroperoxyde de tertiobutyle (phase organique) et 3 mL (29 mmol) de cyclohexène. Après avoir maintenu sous agitation le mélange à reflux nous additionnons 0,1 g de catalyseur. A cet instant, nous considérons le temps t_0 .

- 1 : Réfrigérant
- 2 : Thermomètre
- 3 : Bain marie
- 4 : plaque chauffante
- 5 : Ballon tricol
- 6 : Barreau magnétique

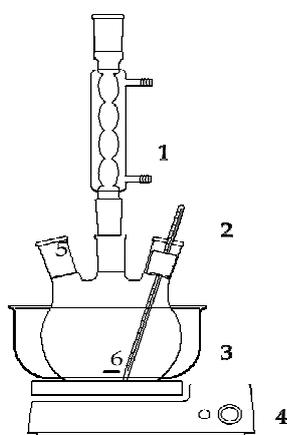


Figure II.16 : Montage du test catalytique.

Les produits de la réaction d'oxydation montrés dans la Figure II.17 sont suivis par chromatographie en phase gaz. Pour cela des prélèvements de 0,9 mL sont pris à l'aide d'une seringue à partir du mélange réactionnel en fonction du temps.

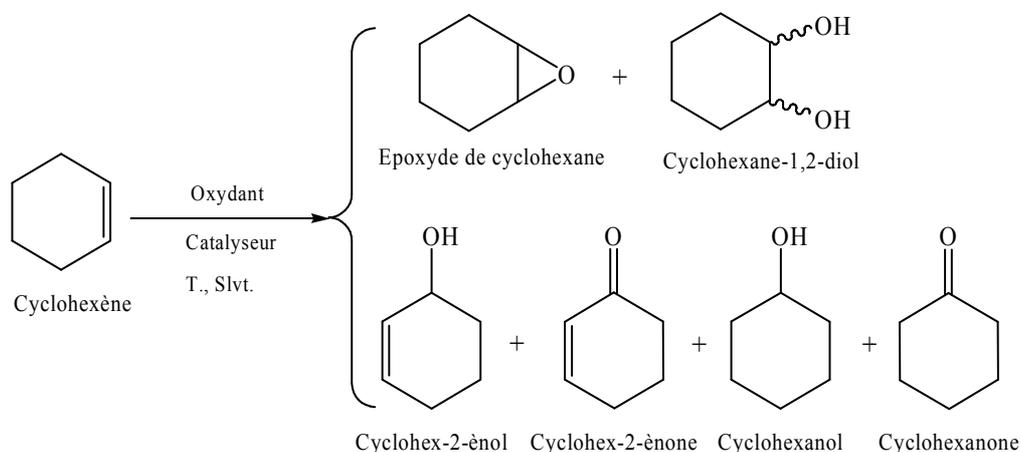


Figure II.17: Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

Le TBHP étant un oxydant fort, il peut détruire la colonne de chromatographie, pour éviter cette réaction, nous avons utilisé la triphénylphosphine (TPP) afin de le transformer en alcool (Figure II. 18). Après chaque prélèvement, 0,9 mL du mélange réactionnel est ajouté à 0,1 g de TPP et 1 mL d'heptane. La TPP va réagir avec le TBHP pour former le tertio-butanol; il faut environ 30 minutes pour que la réaction entre la TPP et le TBHP se fasse tout en mélangeant à l'aide d'un agitateur mécanique.

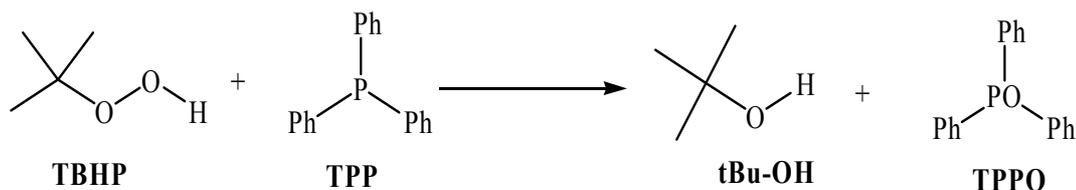


Figure II.18 : Formation du tertio-butanol à partir du TBHP.

V-3- Chromatographie en phase gaz (CPG) :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposés. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une microsiringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme de vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont repérés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics. Le schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est représenté sur la Figure II.19.

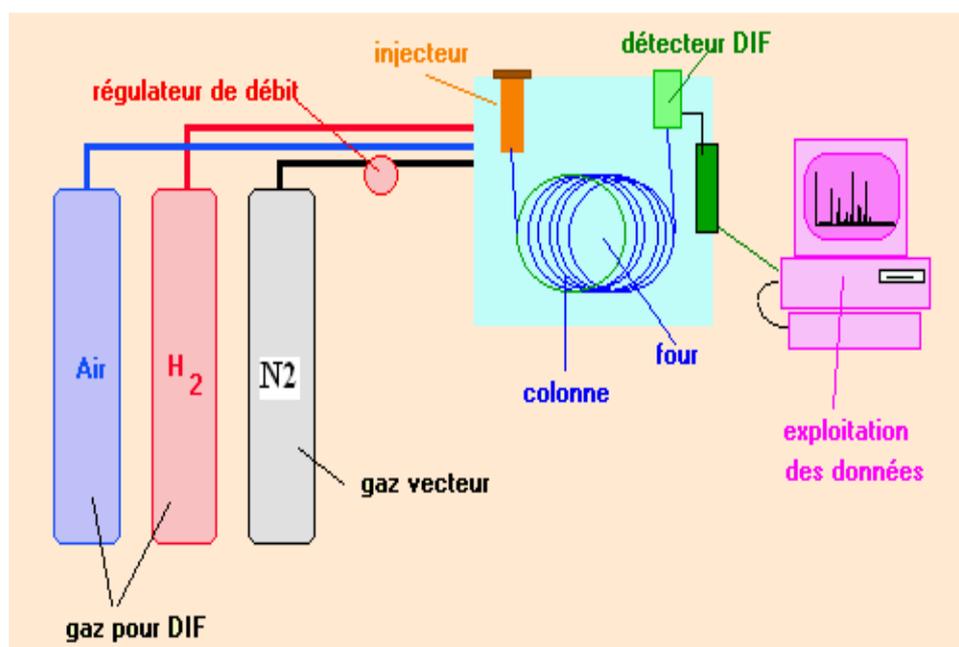


Figure II.19 : Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe YL Istrument 65000 GC System, équipé d'une colonne (HP-FFAP) d'une longueur de 3000 cm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A. Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

Tableau II.5: Conditions d'analyse en CPG.

Temps initial	3 min
Temps final	3 min
Programme rate	10
Température initiale	60°C
Température finale	170°C
Débit de split	100 mL/min
Débit de N ₂	8 mL /min
Débit de H ₂	35 mL/min
Débit d'air	350 mL/min



Figure II.20 : Appareil de la chromatographie en phase gazeuse.

Etalonnage de la CPG :

Des mélanges de compositions différentes et connues des produits dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Dans notre cas, il s'agit d'un mélange d'époxyde de cyclohexène, de cyclohexanol, de cyclohexanone, de cyclohexén-2-ol, de cyclohexén-2-one, de trans-1,2-cyclohexanediol, de cis-1,2-cyclohexanediol.

Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de réaction de telle sorte que nous soyons sûrs de la détermination des surfaces de chaque pic.

$$A_X/A_{et} = \lambda_X/\lambda_{et} \cdot C_{et}/C_X$$

C_X et C_{et} sont respectivement la concentration de chaque substance X et de l'étalon interne (Ethanol).

A_X et A_{et} sont respectivement les aires des pics chromatographiques de chaque substance X et de l'étalon interne.

λ_X/λ_{et} : le rapport des coefficients de réponse pour chaque substance X.

Le Tableau (**Tableau II.6**) suivant représente les temps des rétentions des produits.

Tableau II.6 : Temps de rétention pour chaque espèce intervenant dans la réaction d'oxydation du cyclohexène

Composé	Temps de rétention (min)	Coefficient λ_x
Cyclohexène	5,8	1,67
Cyclohexanone	12,55	1,07
Cyclohexanol	14,14	1,27
Cyclohexén-2-one	15,23	1,05
Cyclohexé-2-nol	15,39	1,18
Epoxyde	10	1,16
Cyclohexénediol	17	/

Dans la Figure suivante (**Figure II.21**) nous représentons un chromatogramme des produits

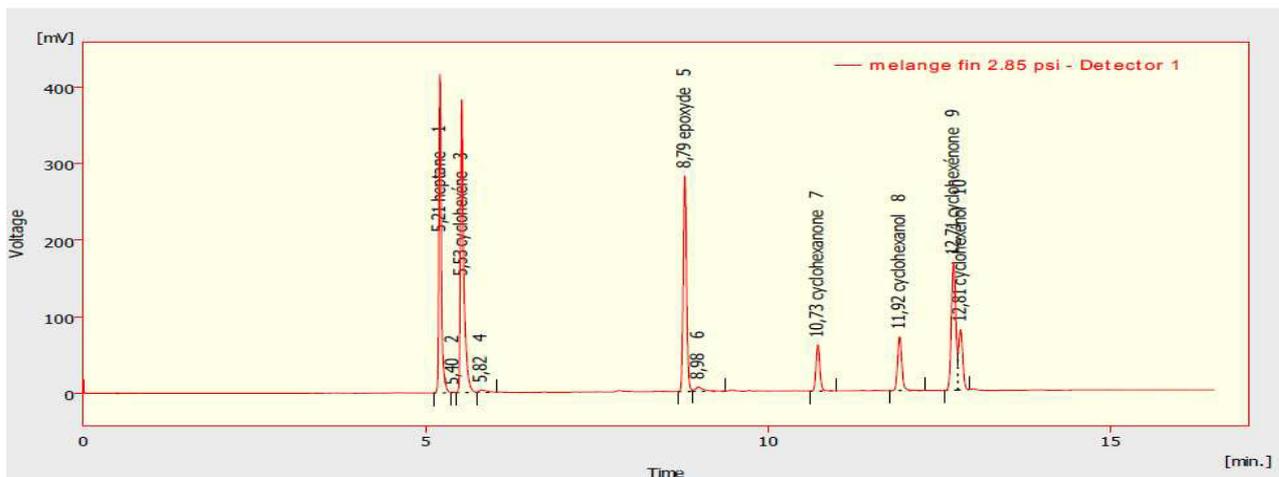


Figure II.21: Chromatogramme des différents produits d'oxydation du cyclohexène

Ainsi, la conversion du cyclohexène et la sélectivité des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées par les équations ci-dessus :

$$\text{Conversion} = \frac{n_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) - n_t(\text{C}_6\text{H}_{10})}{n_0(\text{C}_6\text{H}_{10})} \times 100 \quad \text{et} \quad \text{Sélectivité} = \frac{n_i(t)}{\sum n_i(t)} \times 100$$

Où :

$n_0(\text{C}_6\text{H}_{10})$ est la quantité de cyclohexène injectée à $t=0$,

$n_t(\text{C}_6\text{H}_{10})$ est la quantité de cyclohexène au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi),

n_i est la quantité de l'espèce i au temps t .

Références :

- [1] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 374–375 (2013) 1-6.
- [2] Z.-Y. Cai, M.-Q. Zhu, J. Chen, Y.-Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X.-Z. Chen, *Catalysis Communications* 12 (2010) 197-201.
- [3] D. S. Ovoshchnikov, B. G. Donoeva, B. E. Williamsona, V. B. Golovko, *Catalysis Science & Technology* 4 4 (2014) 752–757.
- [4] M.I. Qadir, J.D. Scholten, J. Dupont, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 383–384 (2014) 225-230.
- [5] H.L. Xie, Y.X. Fan, C.H. Zhou, Z.X. Du, E.Z.M. Z., H. Ge, X.N. Lia, *Chemical and Biochemical Engineering* 22 (2008) 25-39.
- [6] M.D. Romero, J.A. Calles, M.A. Ocan, J.M. Gomez, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 243-253.
- [7] T. Sreethawonga, Y. Yamadab, T. Kobayashib, S. Yoshikawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 248 (2006) 226-232.
- [8] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, S. Habibollahi, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 225-230.
- [9] E. H.Balbolov, S.V. Kotov, T.M. Kolev, M.G. Topuzova, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 97 (2009) 51-57.
- [10] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour, *Applied Clay Science* 38 (2007) 9-16.
- [11] T. Holtzapffel, *Société Géologique du nord* 12 (1985) 1543.
- [12] B. Makhoukhi, Thèse de doctorat: Modification de la Bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles , Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2008).
- [13] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, *Catalysis Communications* 7 (2006) 86-90.
- [14] Z.-Y. Cai, M.-Q. Zhu, H. Dai, Y. Liu, J.-X. Mao, X.-Z. Chen, C.-H. He, *Advances in Chemical Engineering and Science* 1 (2011) 15.
- [15] D. Aran, A. Maul, J.-F. Masfaraud, *Comptes Rendus Geoscience* 340 (2008) 865-871.
- [16] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse chimique-6ème édition-Méthodes et techniques instrumentales modernes: Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, 2004.

- [17] J. B. Condon, *Measuring the Physisorption Isotherm*, Elsevier Science, Amsterdam (Ed. J. B. Condon) (2006) 29-53.
- [18] J. De Boer, D. Everett, F. Stone, *The structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, London 10 (1958) 68.
- [19] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [20] L. J. Michot, F. Villieras, Elsevier Science, Amsterdam 1 (2006) 965-978.
- [21] L.G. Joyner, E.P. Barrett, R. Skold, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 3155-3158.
- [22] S. Chevalier, R. Franck, H. Suquet, J.-F. Lambert, D. Barthomeuf, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994) 667-674.
- [23] H. Auer, H. Hofmann, *Applied Catalysis A: General* 97 (1993) 23-38.
- [24] B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, *Applied Clay Science* 31 (2006) 16-28.
- [25] K.-i. Shimizu, T. Higuchi, E. Takasugi, T. Hatamachi, T. Kodama, A. Satsuma, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 284 (2008) 89-96.
- [26] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *Journal of Catalysis* 256 (2008) 62-73.

*Caractérisations des
matériaux préparés*

Dans cette partie de ce chapitre, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques pour :

- ✓ L'argile activée par acide (H-Mont).
- ✓ L'oxyde de ruthénium supporté sur la Bentonite activée par acide (5 %Ru/H-Mont).
- ✓ L'argile activée par acide intercalé au titane (Ti-PILC) avec différents rapports molaires (5, 10 et 15 mmol/g d'argile)
- ✓ L'oxyde de ruthénium supporté sur la Bentonite acide intercalé au titane (x %Ru/Ti-PILC) avec différentes teneurs en ruthénium (1, 2, 3 et 5 %).

I- Caractérisation des matériaux argileux

I-1 Analyse chimique de la Bentonite naturelle :

Le Tableau III-1 montre les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de Bentonite de Hammam Boughrara (carrière Roussel) à l'état naturel qui a été caractérisé dans des travaux ultérieurs [1].

Tableau III. 1. Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids).[1]

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Ca O	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O et autres	Total
Roussel (%) en masse	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	100,01

Eléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
Roussel (ppm)	210	160	20	35	70	270	810

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), a par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60 %). Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale d'Al³⁺ par Mg²⁺). Ce rapport est de 6,4 pour notre argile naturelle. Elle contient environ 80 % de montmorillonite

Les valeurs élevées de silice suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon.

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature, le fer se trouve sous forme d'hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes (Fe₂O₃) tels que l'hématite et la maghémite. Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la bentonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait aussi la présence de calcite, CaCO₃, et de dolomite, MgCa(CO₃)₂.

L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur relativement élevée en soufre ce qui suggère la présence de gypse.

I-2 Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique, (C.E.C) exprimée en mEq/100 grammes d'argile, est un paramètre caractéristique des argiles. Il permet d'estimer la faculté que possède un échantillon d'argile donné à fixer des espèces cationiques. Comme l'intercalation est le résultat de l'échange cationique entre les cations interfoliaires compensateurs de charge et le polycation métallique, précurseur des piliers, il est évident que pour des raisons d'encombrement et de taille, tous les sites échangeables ne peuvent être occupés par les piliers. La mesure du nombre de sites non échangés par les espèces polycationiques peut être une indication sur l'étendu de l'intercalation. Le déplacement des cations échangeables est réalisé ici par le chlorure de l'hexaammincobalt(III) [Cl₃Co(NH₃)₆].

Le Tableau III-2 résume les résultats de la C.E.C. de l'argile naturelle et de la bentonite activée par traitement acide (**H-Mont**) et celle intercalée au titane (**Ti-PILC (10 mmol)**).

La relation donnant la capacité d'échange cationique est :

$$CEC_{A472} = [(A472_e - A472_{af}) / A472_e] * 50 * V / m * 100$$

Tableau III.2 : Capacité d'échange cationique de la Montmorillonite

Echantillon	C.E.C (meq/100g d'argile)
Bentonite purifiée	89
H-Mont	34
Ti-PILC (10 mmol)	13

Les résultats des C.E.C. résumés sur le Tableau III-2 montrent une diminution dans la C.E.C. de l'argile après traitement acide, cela est dû à la nature électrostatique forte des protons H⁺ échangés lors de l'élimination des ions de fers, d'aluminiums et de magnésiums du feuillet octaédrique qui restent fortement liés à la surface négative des feuillets, empêchant ainsi leurs remplacements par l'agent de dosage [2, 3] . Cette diminution a été poursuivie après

l'intercalation de titane, ceci peut être expliqué par la bonne insertion des espèces de titane entre les feuillets de la bentonite sous forme de polycations qui rend leurs échanges et leurs remplacements difficiles.

I-3 Caractérisation des supports argileux :

I-3-1 caractérisation de l'argile activée par acide H-Mont:

a- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

La Figure III.1 montre une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H₄ selon la classification de l'IUPAC [4], ce qui est typique à des matériaux microporeux incluant aussi la présence des mésopores.. Il est intéressant de noter que la distribution des pores, déterminée à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption de N₂ en utilisant la méthode de Barrett-Joyner- Halenda (BJH), prouve que les tailles moyennes de pore pour l'argile activée par acide H-mont sont dans la région microporeuse.

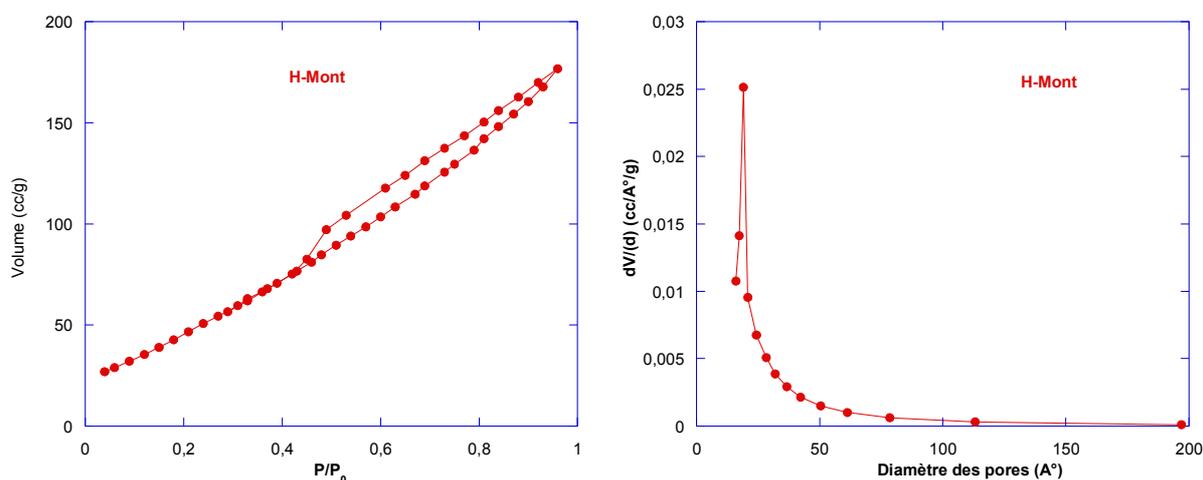


Figure III.1 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution poreuse par la méthode BJH de la bentonite activée par acide (H-Mont)

Le Tableau III.3 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau III.3: Surface spécifique et caractéristiques de la porosité

Matériau	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	d_p (Å)
H-mont	195	0,27	19

La surface spécifique élevée de l'argile activée par acide de l'ordre 195 m²/g est due au déplacement de l'aluminium des sites octaédriques dans les feuillets d'argile [5].

b- Diffraction des Rayons X (DRX) :

La caractérisation par diffraction des rayons X de l'argile activée par acide nous a permis d'obtenir le diffractogramme reproduit dans la Figure III.3. Mais avant ça nous présentons dans la Figure III.2 une analyse par diffraction des rayons X de la bentonite brute (matériau de référence)

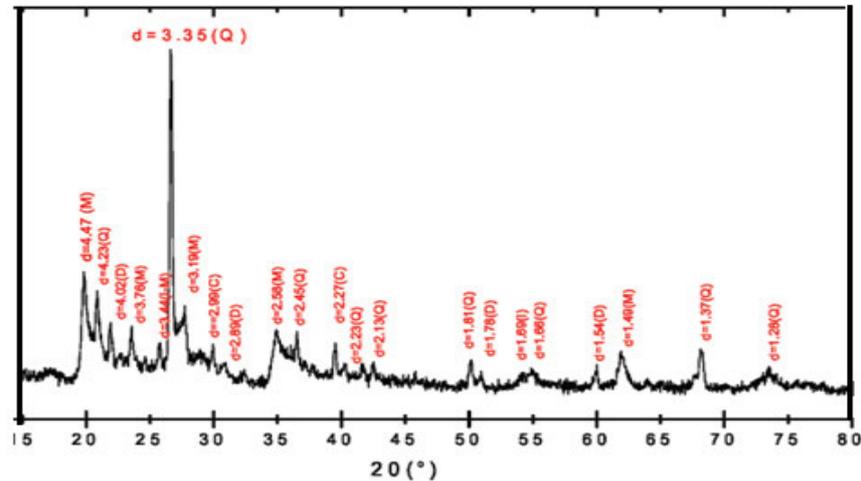


Figure III.2 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute. [1]

L'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier les différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature. D'après les résultats de la diffraction des rayons X, les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite et l'illite.

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.

L'examen du diffractogramme montre la présence des pics relatifs à la montmorillonite, en particulier à $2\theta = 19,84^\circ$, et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre les pics à $2\theta = 34,65^\circ$ et à $2\theta = 54,08^\circ$ sont attribués à la présence de l'illite. Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à $2\theta = 26,53^\circ$ et à $2\theta = 20,89^\circ$ comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à $2\theta = 29,97^\circ$ et $2\theta = 39,58^\circ$ existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à $2\theta = 22,10^\circ$ et à $2\theta = 30,92^\circ$ sur le diffractogramme prouvent la présence de dolomite. Le Tableau suivant récapitule les différentes phases présentes dans l'argile brute déduites du spectre de diffraction des rayons X : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Tableau III.4 : Identification des différents minéraux argileux.[1]

2 θ (⁰)	plans hkl	Nature des phases
19,8391	110-020	M
	110-020	I-M
20,9798	320.221	Q
22,1068	420-403	Q
	101	D
23,6283	200	M
25,9107	431-333	Q
	005	I-M
26,5910	101	Q
	066	I
27,8858	114	M
29,9780	005	M
	104	C
30,9290	113	I
	104	D
34,6525	006	M
	100	I
36,5545	117	Q
39,5830	040	I
	113	C
40,3438	111	Q
41,6752	007	M
42,4359	200	Q
	202	I
45,8595	201	Q
50,2780	112	Q
	018	D
51,2289	116	D
54,0819	009	M
	133	I
55,2231	103	Q
	442	I
59,9780	211	Q
	122-027	D
62,0702	060	M
	119	C
	426	I
63,9722	113	Q
68,3467	203	Q
73,6722	104	Q

La Figure III.3 suivante montre les spectres par diffraction des rayons X de la bentonite purifiée et celle activée par acide

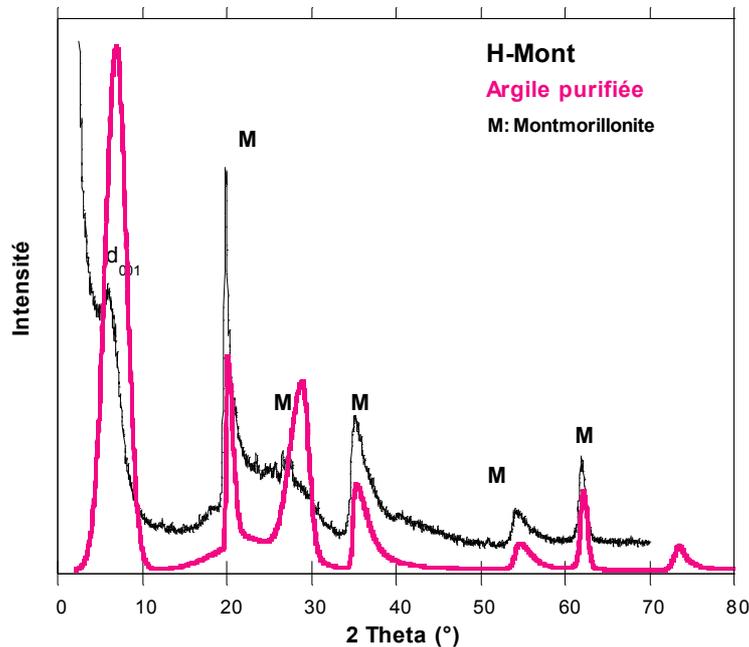


Figure III.3: Diffractogrammes de l'argile purifiée et activée par acide (H-Mont).

En comparant les deux spectres (Figures III.3), nous remarquons qu'après la purification et l'activation acide de la bentonite on a réussi à éliminer la majorité des phases argileuses et des impuretés (illite, quartz, dolomite et calcite) en gardant que de la montmorillonite dans notre bentonite.

En revanche, les réflexions des phyllosilicates paraissent mieux résolues et plus intenses dans le diffractogramme de la fraction purifiée activée par acide (H-Mont) par comparaison à celui de l'argile brute, cela est expliqué par une bonne cristallinité de la structure pour l'argile activée par acide.

La Figure III.3 montre la présence des diffractions caractéristiques de la montmorillonite ($5,83^\circ$; $19,7^\circ$; $35,55^\circ$; $54,08^\circ$ et 64°). Les réflexions principales de la bentonite activée par acide H-Mont ainsi que celle de l'argile purifiée observée à $2\theta = 5,83^\circ$ et $5,52^\circ$ respectivement correspondent aux distances basales $d_{001} = 15,2 \text{ \AA}$ et 16 \AA . On note une baisse importante de cette réflexion après traitement acide. Cette baisse est due au départ des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ remplacés par le cation H^+ de rayon atomique plus petit. Y.H. Zhao [6] ont expliqué la diminution de l'intensité par la désalumination de l'argile qui conduit à un effondrement partiel de la structure pendant l'activation acide.

c- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La Figure III.4 représente le spectre IRTF de l'argile activée par acide enregistré pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

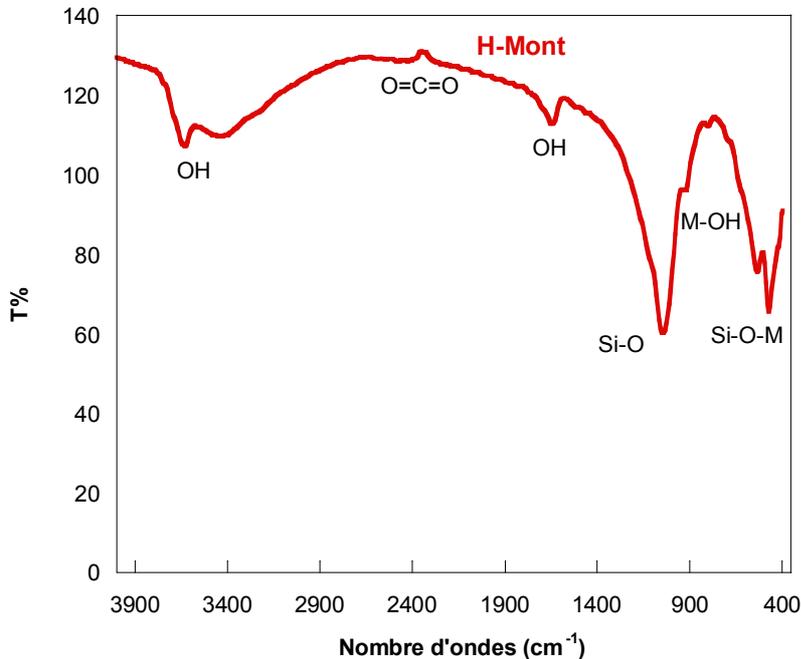


Figure III.4 : Spectre Infrarouge de la Bentonite activée par acide.

Les bandes à 3638 et 930 cm^{-1} sont caractéristiques des smectites dioctaédriques, elles sont dues aux bandes de vibration d'élongation et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate [7] et celles dans l'intervalle [3300-3580] correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau. La bande à 930 cm^{-1} présente un épaulement à environ 878 cm^{-1} qui pourrait être imputable au mode de déformation des groupes $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ [7, 8]. L'observation de la bande de vibration d'élongation caractéristique de Si-O à environ 1050 cm^{-1} consolide le fait que les ions Fe^{3+} occupent les sites octaédriques plutôt que les sites tétraédriques en parfaite concordance avec les résultats de Goodman et coll. [9]. A cet effet, ces auteurs ont reporté que la position de la bande d'élongation de Si-O dans les minéraux argileux se déplace aux faibles valeurs de fréquence (1001 cm^{-1}) lorsque la quantité des ions Fe^{3+} dans les sites tétraédriques augmente.

La bande centrée à 1638 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation des molécules d'eau physisorbées. Cette bande apparaît large englobant vraisemblablement des bandes à 1680 et 1650 cm^{-1} correspondant aux modes de déformation de l'eau coordonnée aux ions interfoliaires et de l'eau dans la sphère d'hydratation des cations respectivement. [10] Les bandes de

vibrations d'élongation correspondantes sont nettement observées dans l'intervalle [3300-3580].

La bande à 2347 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation antisymétriques du dioxyde de carbone existant dans l'atmosphère.

Les bandes fines et intenses observées à 460 et 532 cm^{-1} sont attribuées aux bandes de déformation de liaisons $\text{Si-O-M}^{\text{VI}}$, la notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. [11]

I-3-2 Caractérisation de l'argile activée par acide intercalée au titane Ti-PILC (x mmole/ g d'argile):

a- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

Nous remarquons que les matériaux préparés présentent toujours une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 conformément à la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [4], ce qui est typique à des matériaux microporeux incluant aussi la présence des mésopores. Ceci dénote que les feuillets sont liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels s'est produite une condensation capillaire de l'adsorbat N_2 [12]. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de type H4 est rencontrée pour des solides ayant des distributions de taille de pores étroites.

L'aire de surface spécifique (S_{BET}) a été déterminée à partir de l'isotherme en appliquant l'équation de BET dans l'intervalle de pression relative $0,4 < P/P_0 < 0,99$. De même, le volume des pores (V_p) ainsi que la taille moyenne des pores (R_p) à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 selon les méthodes de BJH.

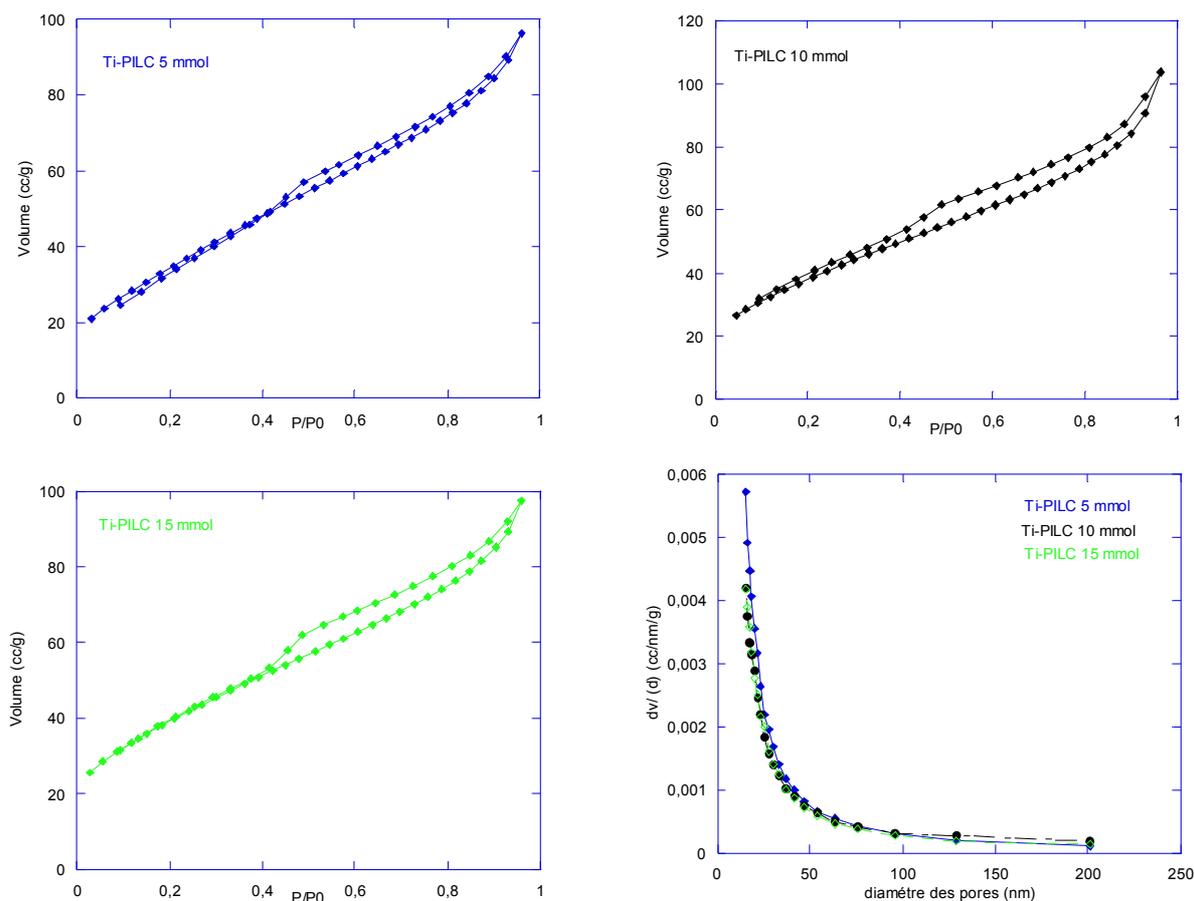


Figure III.5: Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution poreuse par la méthode BJH de la bentonite intercalée au titane.

Le Tableau III.5 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau III.5: Surface spécifique et caractéristiques de la porosité

Matériau	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyenne des pores (Å)
Ti-PILC (5 mmol)	263	0,30	15
Ti-PILC (10 mmol)	278	0,30	15
Ti-PILC (15 mmol)	281	0,31	15

Nous remarquons une augmentation importante de la surface spécifique de la Bentonite après l'intercalation du titane où elle est passée de 195 à 281 m^2/g . Cette augmentation de la surface est proportionnelle à la quantité de titane intercalée, par contre le volume poreux et le diamètre des pores restent presque constants et sont de l'ordre de 0,30 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 15 Å respectivement. Selon certains auteurs, cette augmentation de la surface est engendrée par

l'insertion des espèces polycondensées de Ti dans les espaces interlamellaires lors du pontage de la bentonite [13-15].

b- Diffraction des Rayons X (DRX) :

La Figure III.6 présente les diagrammes de diffraction des différents échantillons préparés. Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite M ($19,7^\circ$; $35,55^\circ$; $54,08^\circ$ et 64°) sont principalement observées.

Nous observons sur les diffractogrammes de tous les matériaux Ti-PILC l'apparition des diffractions de TiO_2 sous la variété anatase (A) à et sous la variété rutile (R) à $2\theta = 27^\circ$, 36° .

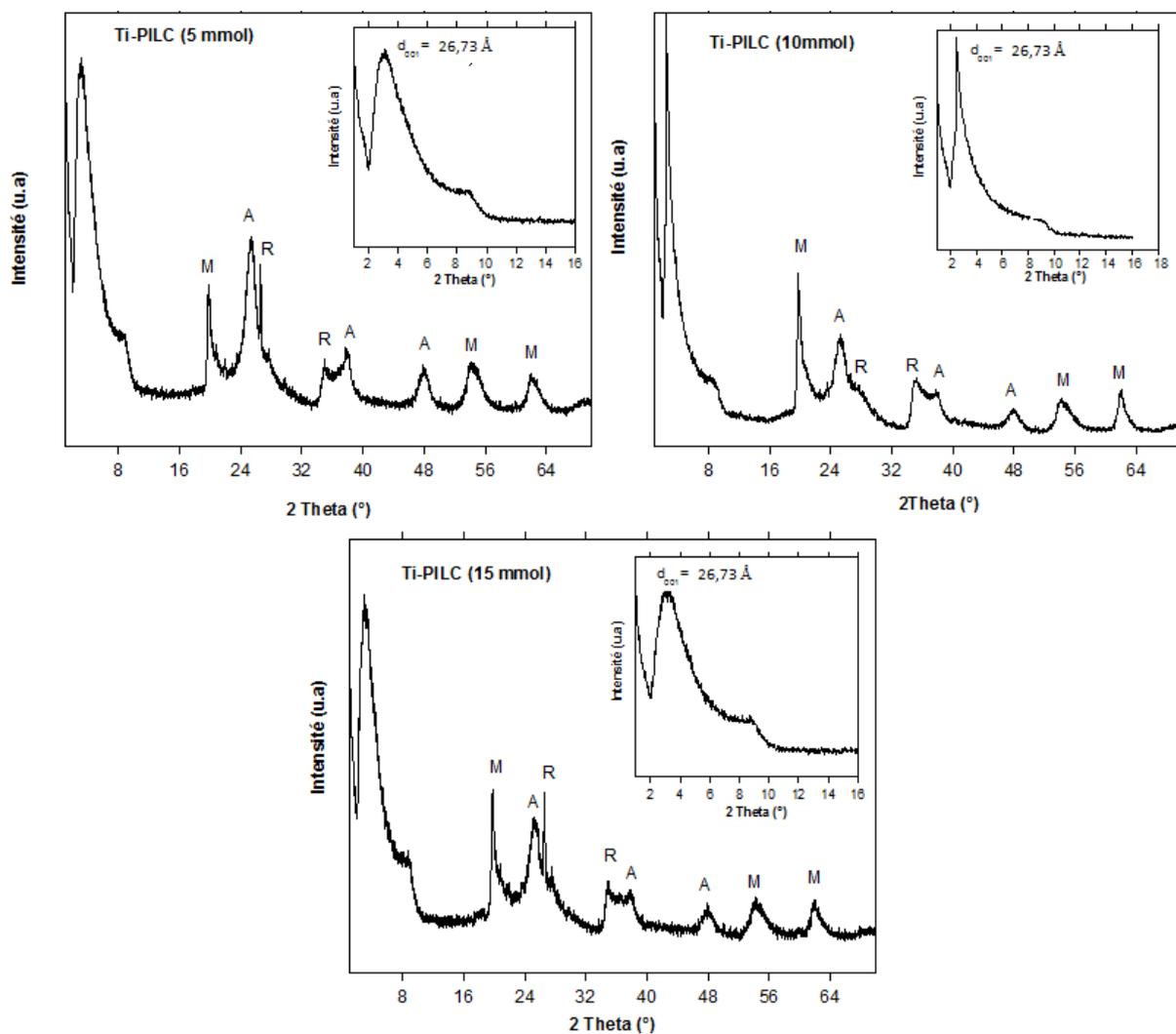


Figure III.6: Diffractogrammes de la bentonite intercalée au titane.

L'analyse de ces diffractogrammes révèle aussi que la raie basale (001), très intense dans l'échantillon de l'argile activée par acide (H-Mont) de départ ($2\theta = 5,83^\circ$), se déplace pour les

matériaux intercalés au titane vers les angles les plus basses vers $2\theta = 3.3^\circ$ provoquant une augmentation de l'espace interfoliaire de 11,53 Å. Notons que quelque soit la quantité de titane intercalée, ce déplacement reste identique.

Ces diffractogrammes montrent des lignes de diffraction vers $2\theta = 3.3^\circ$ correspondant à un espacement de base de 26,73 Å. Il s'agit de couches intercalées de titane, ce qui est typique de la formation du piliers [16]. Les lignes de diffraction qui sont observées vers $2\theta = 8.7^\circ$ sont soit attribuée à l'insertion d'espèces de titane ayant un faible degré de polymérisation soit aux couches non encore échangées. [15, 17-19]

c- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Le spectre infrarouge des échantillons Ti-PILC (5 mmol), Ti-PILC (10 mmol) et Ti-PILC (15 mmol), sont illustrés dans la Figure III.7 :

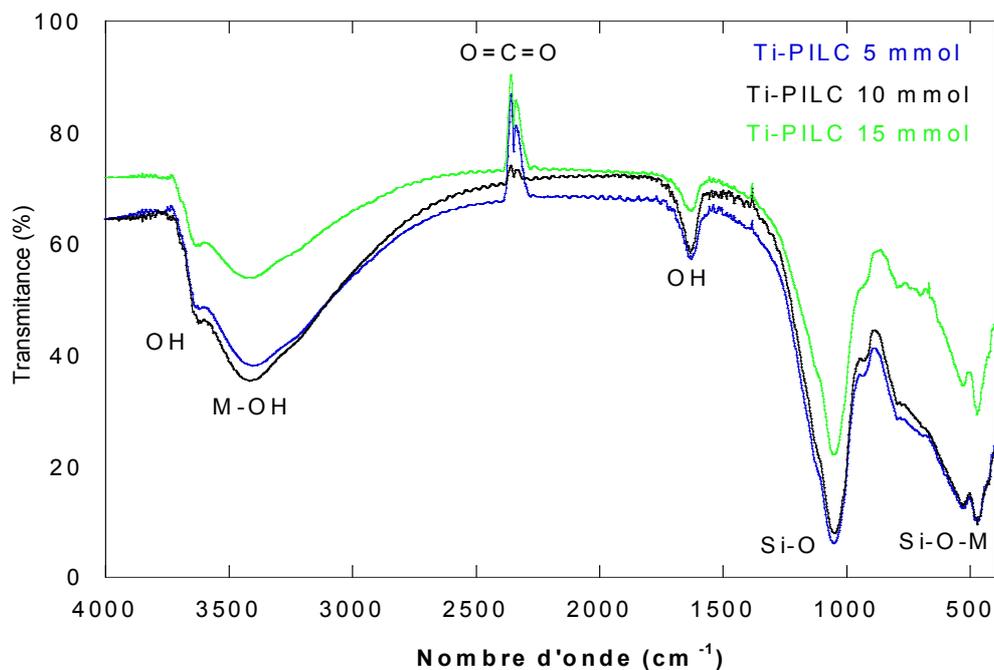


Figure III.7 : Spectres IRTF de la bentonite intercalée au titane.

La spectroscopie IR ne révèle pas de différences significatives entre les échantillons comme le montre la Figure III.7 représentant la superposition des spectres de Ti- PILC 5 mmol, Ti-PILC 10 mmol et Ti-PILC 15 mmol. Dans les trois cas, on observe, dans le domaine 2500 – 4000 cm^{-1} , une bande à 3630 cm^{-1} est attribuée à la fois aux groupes hydroxyles structurales de la couche octaédrique de l'argile [20] et à environ 3420 cm^{-1} aux vibrations de la liaison M-OH (M : Ti ou Al). Les bandes à 930 cm^{-1} sont caractéristiques des smectites dioctaédriques et

elles sont dues aux bandes de vibration de déformation des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate [7].

Les positions de ces bandes sont préservées, avec l'augmentation du rapport Ti/Argile, ces bandes s'élargissent en raison de l'introduction des groupes -OH additionnels ; ceci est expliqué comme un effet de pontage [21]. Ces bandes, paraissant larges, indiquent la faible taille des cristallites du minéral argileux. Dans le domaine de fréquence [400, 2000 cm^{-1}], la bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets de l'argile. [22]

Les bandes fines et intenses observées à 460 et 532 cm^{-1} sont attribuées aux bandes de déformation de liaisons Si-O-M^{VI}, la notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. [11]

Il importe de souligner que la position de la bande à 1050 cm^{-1} ne subit aucun déplacement dans l'échantillon ponté (Ti-PILC) par comparaison à la bentonite initiale. Ce qui permet de déduire que les liaisons Si-O (tétraédrique) dans le squelette du minéral argileux ne sont pas affectées par Ti [23]. Ceci montre qu'il n'y a pas de formation de silice amorphe [24].

La bande à 2360 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation antisymétriques du dioxyde de carbone existant dans l'atmosphère.

I-4 Caractérisation des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur l'argile :

I-4-1 Caractérisation des catalyseurs X%Ru/Ti-PILC (10 mmol) et 5% Ru/H-Mont :

a- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

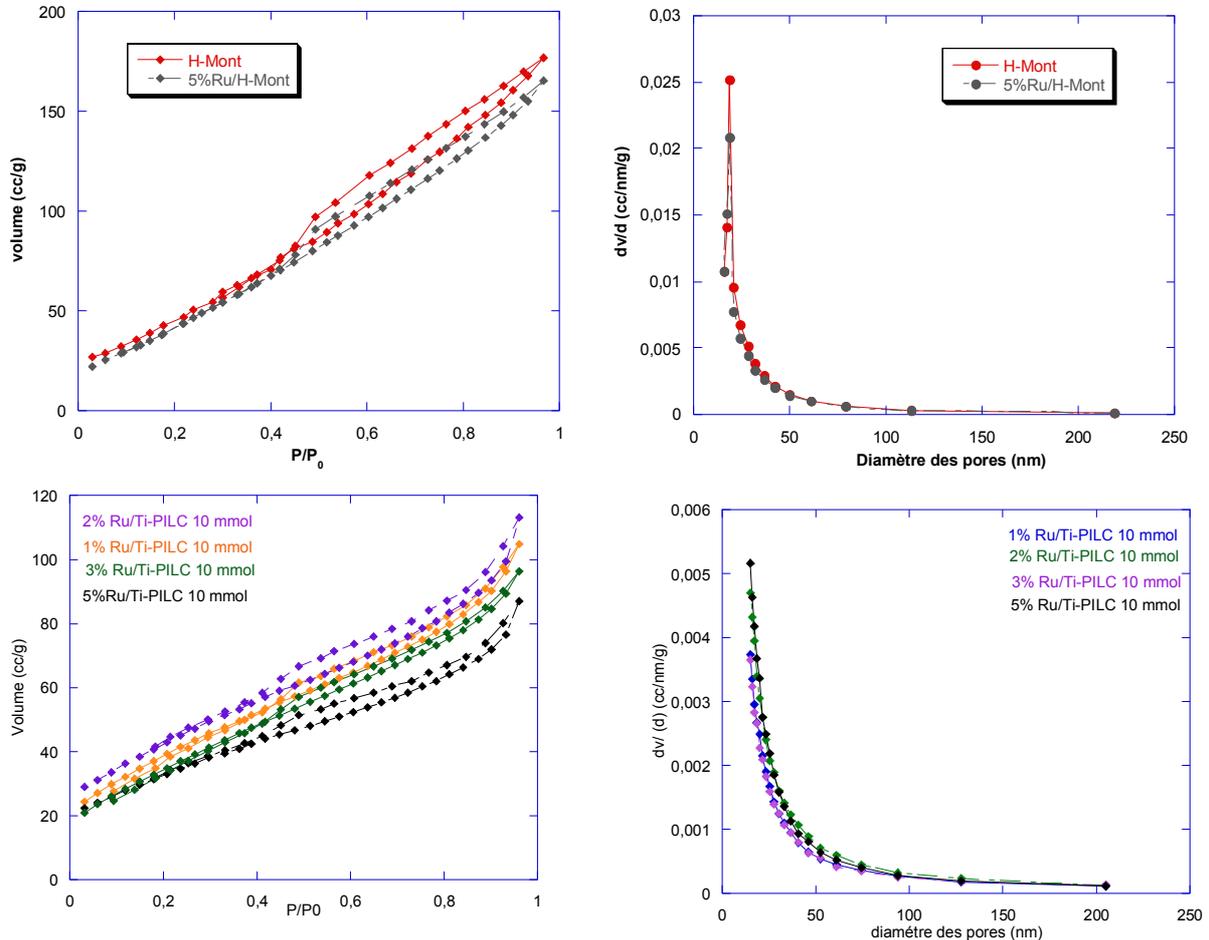


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH des catalyseurs.

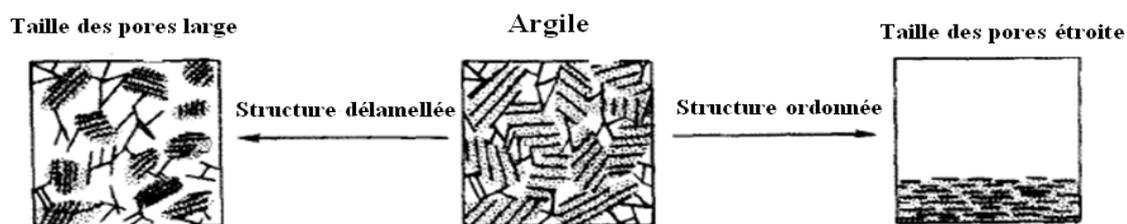
Tous les échantillons ont montré une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H₄ selon la classification de l'IUPAC [4], ce qui est typique à des matériaux microporeux incluant aussi la présence des mésopores.[25, 26]

Pour tous les matériaux, nous avons remarqué une augmentation significative du volume adsorbé pour des pressions relatives $P/P_0 < 0,01$, ce qui indique la présence de micropores. Par ailleurs la boucle d'hystérésis H₄ observée pour les pressions relatives $0,4 < P/P_0 < 0,99$ indique la présence des mésopores. Le Tableau III.6 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau III.6 : Surface spécifique et caractéristiques de la porosité des matériaux

Matériaux	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p (Å)
H-Mont	195	0,27	19
Ti-PILC (10mmol)	278	0,33	15
5% Ru/H-Mont	180	0,25	18
1%Ru/Ti-PILC (10mmol)	248	0,30	15
2%Ru/Ti-PILC (10mmol)	259	0,32	15
3%Ru/Ti-PILC (10mmol)	246	0,30	15
5%Ru/Ti-PILC (10mmol)	243	0,29	19

La surface spécifique BET de Ti-PILC (10 mmol) est $278 \text{ m}^2/\text{g}$ tandis que celle de l'argile acidifiée initiale est de $195 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci suggère que le processus d'intercalation conduit à une augmentation de la surface spécifique de l'argile. N.N. Binitha et coll [27] ont expliqué cette augmentation de la surface par un effet de l'intercalation [28]. J. Arfaoui et coll [29] ont obtenu la même surface BET pour Ti-PILC. Le nombre de piliers formés après calcination et leur distribution sont deux paramètres très importants dans l'étude de la stabilité thermique des argiles pontées. T. J. Pinnavaia et coll. [30] ont proposé deux structures pour les argiles pontées (voir Schéma III.2), la première est ordonnée, présentant une stabilité thermique importante à cause de l'existence d'un grand nombre de piliers d'oxydes dont la distribution est homogène conférant à l'argile une microporosité importante. Dans le cas contraire, une structure délamellée est obtenue, elle traduit l'effondrement des piliers engendrant la diminution de la microporosité et la création des mésopores et des macropores.

**Schéma III.2** : structures pour les argiles pontées.

Après l'imprégnation de l'argile pontée avec ruthénium Ru/Ti-PILC, la surface BET a diminué (Tableau III.6). Cet effet peut être expliqué par le blocage des pores par l'oxyde de ruthénium [31, 32]. On note que la surface diminue avec l'augmentation de la teneur en oxyde de ruthénium alors que le volume poreux et la taille des pores restent inchangés.

Il est intéressant de noter que la distribution des pores, déterminée à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption de N_2 en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Figure III.7), prouve que les tailles moyennes de pore pour les différents pourcentages en poids de ruthénium sur l'argile intercalée et activée par acide sont dans la région microporeuse caractérisée par la présence d'un pic unimodal et étroit avec diamètre des pores compris entre 15 et 19 Å.

b- Diffraction des rayons X (DRX) :

La Figure III.9 présente les diagrammes de diffraction des différents échantillons supportés préparés.

Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite ($19,7^\circ$; $35,55^\circ$; $54,08^\circ$ et 64°) sont principalement observées sous tous diffractogrammes [1, 33]. La réflexion principale de la bentonite activée par acide H-Mont observée à $2\theta = 5.83^\circ$ correspond à la distance basale $d_{001} = 15,2$ Å. En déposant le ruthénium sur l'argile activée par acide, l'espace interlamellaire ne semble pas changer, par contre, l'intensité de cette réflexion baisse. G. Mata et coll. [34] ont expliqué la diminution de l'intensité de la réflexion basale après imprégnation du Nickel sur une argile intercalée à l'aluminium par la modification de la structure notamment en désorganisant ses couches. K. V. Bineesh et coll. [35] ont noté qu'après le dopage de l'oxyde de vanadium sur Zr-PILC, l'espacement basal reste à peu près identique, avec une diminution de l'intensité.

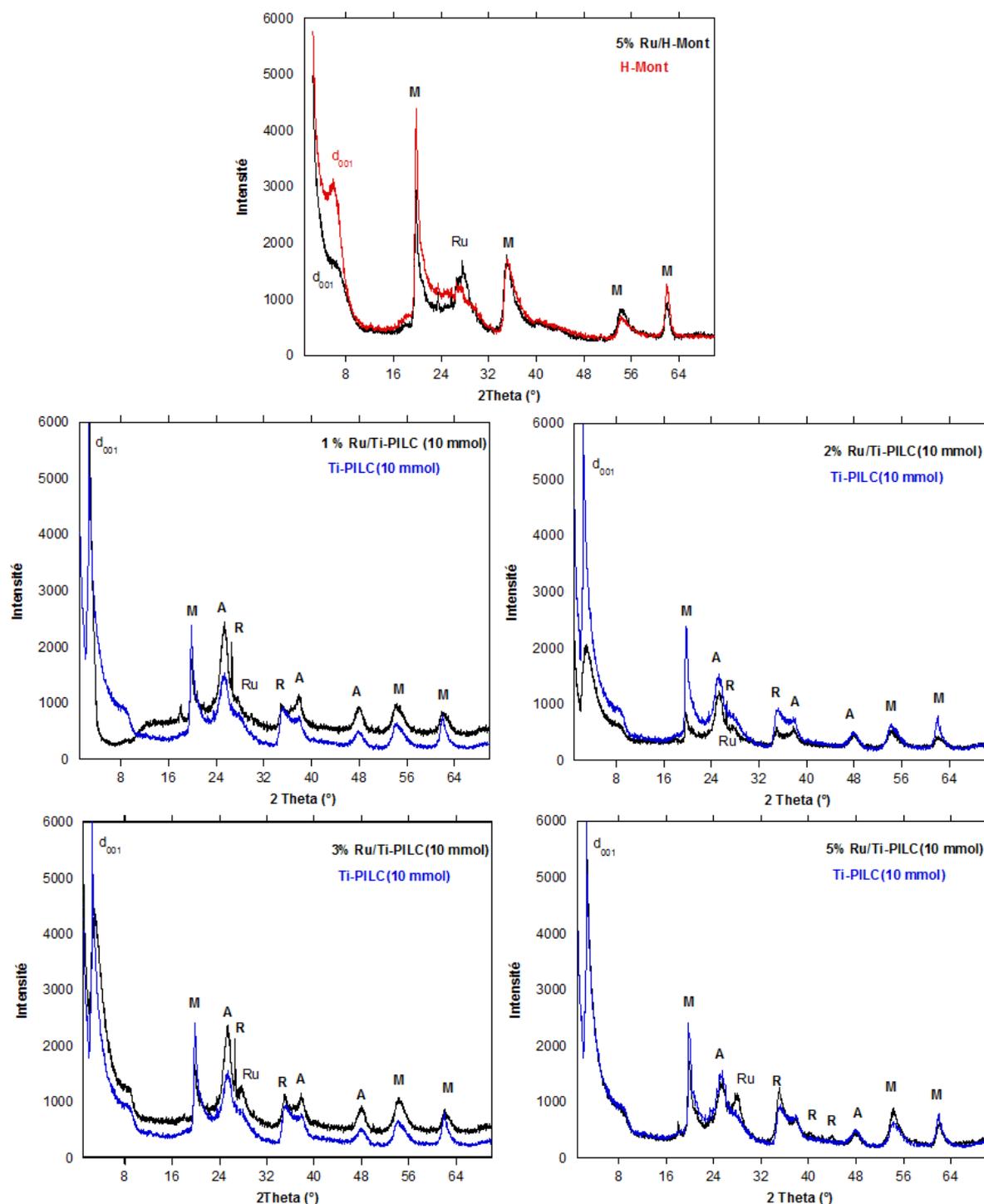


Figure III.9: Diffractogrammes des différents matériaux

Ceci a été expliqué par l'agitation vigoureuse durant l'imprégnation qui induit probablement un désordre dans la matière et aussi au traitement thermique (séchage et la calcination). Le diffractogramme du matériau 5 %Ru/H-Mont exhibe la ligne de réflexion de l'oxyde de ruthénium à $2\theta = 28^\circ$.

Les diffractogrammes des catalyseurs x %Ru/Ti-PILC (x=1, 2, 3 et 5) montrent les diffractions de TiO₂ sous la variété anatase à 2θ= 25°, 38°, 48°et 54° et sous la variété rutile à 2θ= 27°, 36° [31, 36] ainsi que les diffractions caractéristiques de l'oxyde de ruthénium RuO₂ à 2θ =28°, 35°. [37] La superposition des diffractogrammes des supports et des catalyseurs montre clairement que la position de la réflexion principale d₀₀₁ ne change pas de position mais son intensité baisse. La réflexion de RuO₂ à 2θ =28° devient plus intense avec l'augmentation de la teneur en ruthénium. Par ailleurs, les réflexions caractéristiques de la phase rutile de TiO₂ apparaissent et deviennent plus intense lorsque la teneur du ruthénium croit. Sur le diffractogramme de 5% Ru/Ti-PILC nous notons les réflexions du rutile à 2θ = 41°et 44° qui semblent absentes dans les autres catalyseurs (1-3 % Ru).

c- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La superposition des spectres IR de la bentonite intercalée au titane et imprégnée au ruthénium avec différents pourcentages 1, 2, 3 et 5 % Ru/Ti-PILC, enregistrés pour des nombres d'onde λ^{-1} compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , est reportée dans la Figure III.10.

La spectroscopie IR ne révèle pas de différences significatives entre les échantillons après l'imprégnation de ruthénium avec différents pourcentages sur l'argile intercalé au titane. La position et l'intensité des bandes étaient préservées, comme le montre les Figures III.10.

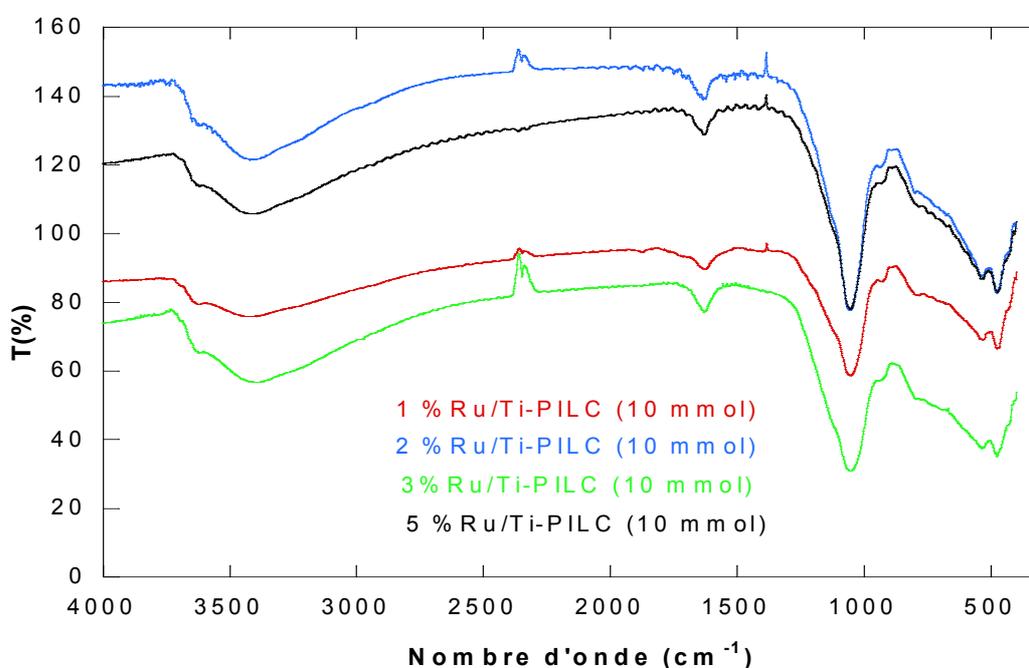


Figure III.10 : Spectres IRTF des matériaux argileux.

D'autre part, les bandes d'absorption associées avec les groupes Ru-O sont observées à 442, 430, 428 cm^{-1} et autour de 668 cm^{-1} [38, 39].

En outre, un pic a été détecté à 880 cm^{-1} correspond à celui de Ru=O [40-42]. Des bandes à 1457, 1540 et 2903 cm^{-1} ont été observées seulement pour les catalyseurs supportés, ils peuvent être attribués à la présence de C=C, C=O et C-H, respectivement. Cependant, ces bandes ne sont pas observées dans l'argile purifiée pontée, ce qui permet de dire que le sel acétylatoate de ruthénium n'a pas été complètement décomposé après la calcination des échantillons supportés. [37]

I-4-2 Caractérisation des catalyseurs 5% Ru/Ti-PILC (x mmol) :

a- Absorption atomique à flamme (AAF) :

Nous avons analysé par absorption atomique deux échantillons 5% Ru/H-Mont et 5% Ru/Ti-PILC (10 mmol). Dans le Tableau III.7, nous présentons les résultats de l'analyse.

Tableau III.7 : Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux du ruthénium

Catalyseurs	% massique de Ru théorique	% massique de Ru par AA
5 % Ru/H-Mont	5	4,25
5 %Ru/Ti-PILC(10 mmol)	5	4,75

L'analyse par absorption atomique des échantillons 5 % Ru/H-Mont et 5 % Ru/Ti-PILC (10 mmol) confirme que la quantité de ruthénium déposée est proche de la quantité théorique (Tableau III.7) ce qui explique l'efficacité de la méthode de l'imprégnation dans la préparation des catalyseurs.

b- Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

Nous remarquons que les matériaux préparés 5% Ru/Ti-PILC (5 ; 10 et 15 mmol) conservent toujours l'allure d'une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification IUPAC. Ce type d'isotherme montre la présence des micropores incluant aussi la présence des mésopores.

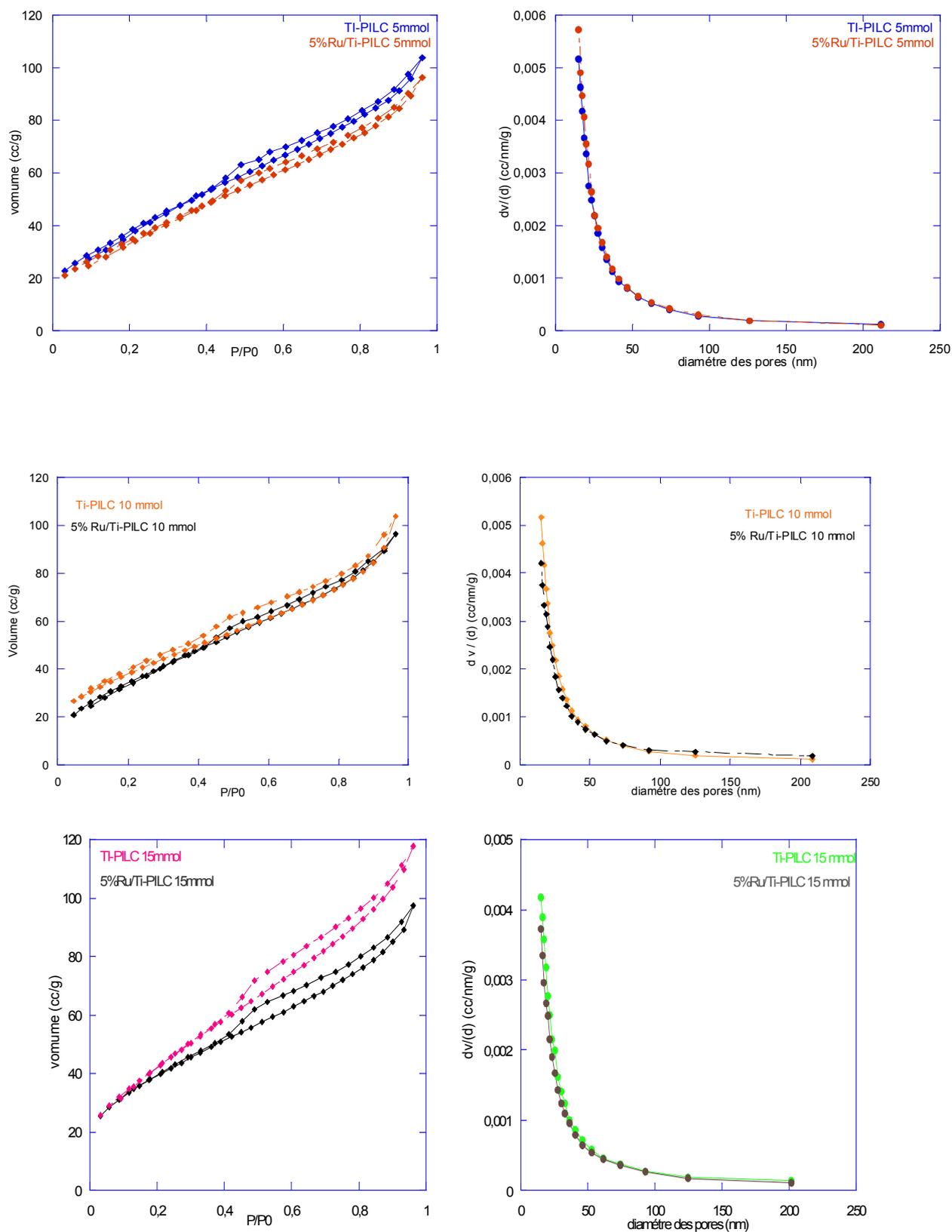


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH des catalyseurs.

Les résultats de la caractérisation des différents catalyseurs par adsorption d'azote sont représentés dans le Tableau III.8. Ces résultats ont été obtenus à l'aide des méthodes BET et BJH.

Tableau III.8 : Propriétés texturale des matériaux argileux.

Matériau	Surface spécifique (m ² . g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ . g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (Å)
H-mont	195	0,27	19
5 %Ru/H-mont	180	0,25	18
Ti-PILC (5 mmol)	263	0,30	15
5 %Ru/Ti-PILC (5 mmol)	144	0,32	15
Ti-PILC (10 mmol)	278	0,30	15
5 %Ru/Ti-PILC (10 mmol)	143	0,29	19
Ti-PILC (15 mmol)	281	0,31	15
5 %Ru/Ti-PILC (15 mmol)	160	0,34	15

Nous remarquons une augmentation importante de la surface spécifique de la Bentonite après l'intercalation du titane où elle est passée de 195 à 281 m²/g. Cette augmentation de la surface est proportionnelle à la quantité de titane intercalée, par contre le volume poreux et le diamètre des pores restent presque constants. Ils sont de l'ordre de 0,30 cm³. g⁻¹ et 15 Å respectivement. J.L. Valverde et coll. [15] ont trouvé des résultats similaires pour leurs matériaux Ti-PILC (5 ; 10 et 15 mmol). Tandis que L.S. Cheng et coll. [43] ont attribué l'augmentation de la surface BET qui est générée principalement par le changement dans l'empilement des feuillets d'argile et favorise l'augmentation du volume de micropores et à contribution de la surface des mésopores.

Cette surface élevée favorise une bonne dispersion du ruthénium sur la bentonite intercalée par le titane et de produire plus de sites actifs [44].

Après imprégnation du ruthénium, la surface spécifique diminue graduellement avec la teneur en ruthénium. Cette diminution est expliquée par le blocage des petits pores au cours de la formation de l'oxyde de ruthénium. [45-49] On notera aussi que le volume poreux ne change presque pas et reste aux alentours de 0.30 cm³. g⁻¹.

L'analyse BJH des données de désorption de N₂ pour tous les échantillons montre un diamètre des pores compris entre 15 et 19 Å, avec une distribution des tailles des pores presque identique caractérisée par la présence d'un pic unimodal et étroit. Ce résultat indique que les micropores présents correspondants aux feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide sont prédominants. [50]

c- Diffraction des rayons X (DRX) :

La Figure III.12 présente les diagrammes de diffraction des différents échantillons 5 % Ru/Ti-PILC (x mmol) préparés.

Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite (M) ($19,7^\circ$; $54,08^\circ$ et 64°) sont principalement observées. Tous les échantillons supports conservent leurs structures après l'imprégnation du ruthénium. Les deux phases anatase (A) et rutile (R) déjà observées respectivement à $2\theta = 25^\circ$, 38° , 48° et 54° et à $2\theta = 27^\circ$, 36° n'ont subi aucun changement. Nous observons sur tous les diffratogrammes une diminution de l'intensité des réflexions de la montmorillonite après le dépôt de la phase active RuO_2 . Ceci est peut être dû à une désorganisation des couches [34].

Les diffractions caractéristiques de RuO_2 à $2\theta = 28^\circ$, 35° sont aussi présentes. Le pic basal d_{001} n'a pas été affecté par la présence du ruthénium. En effet après que l'argile ait subi l'intercalation, l'espace interfoliaire a diminué. Ce constat confirme que le ruthénium a été déposé sur l'argile et qu'il n'a pas été intercalé dans cette dernière.

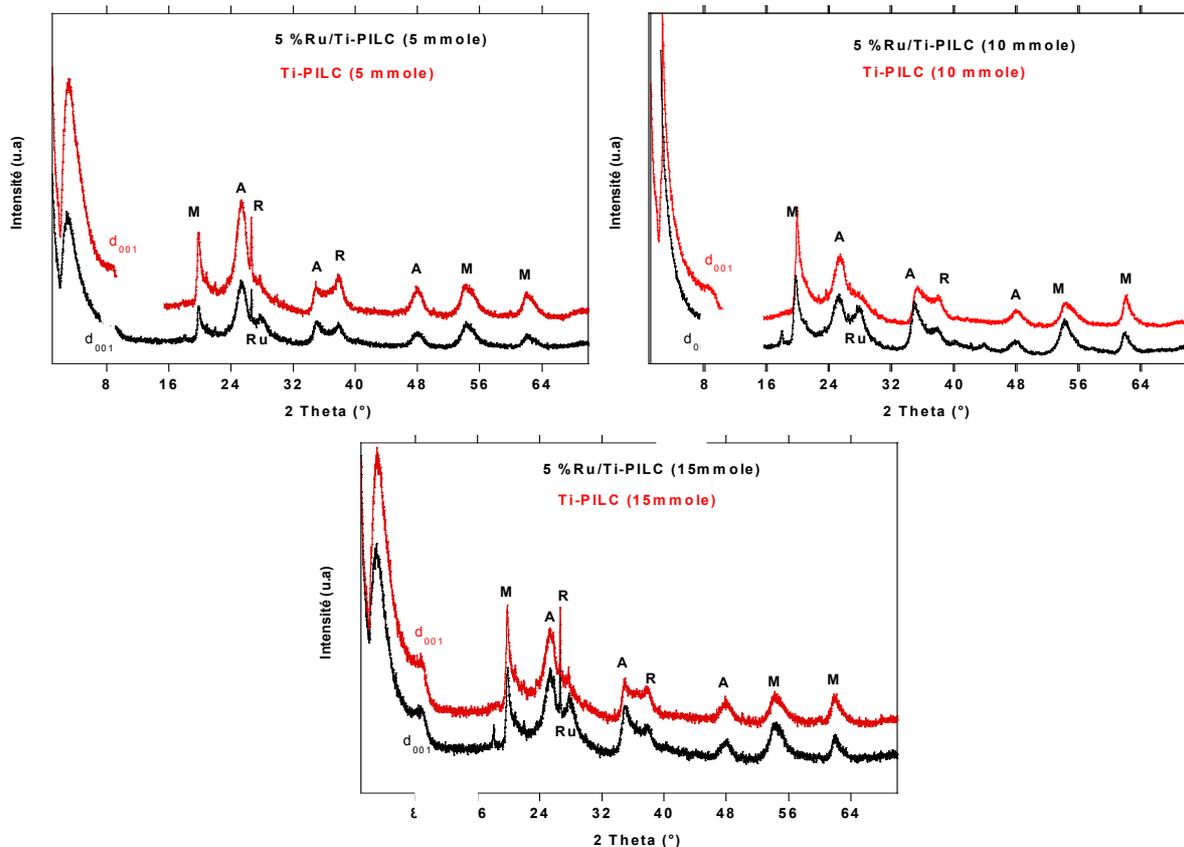


Figure III.12 : Diffractogrammes des catalyseurs.

d- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Le spectre infrarouge des échantillons Ti-PILC (5 mmol), Ti-PILC (10 mmol), Ti-PILC(15 mmol), 5 %Ru/Ti-PILC(5 mmol), 5 %Ru/Ti-PILC(10 mmol), 5%Ru/Ti-PILC(15 mmol) sont illustrés dans la Figure III.13:

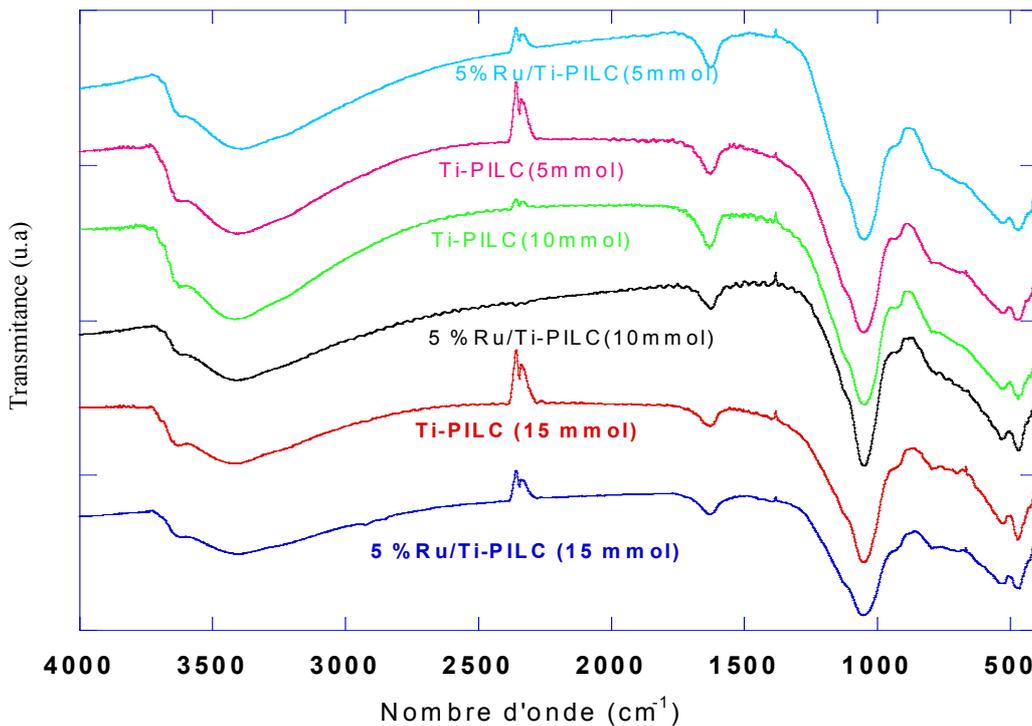


Figure III.13 : Spectres IR des matériaux argileux préparés.

D'après les spectres de l'infrarouge on remarque l'apparition de bandes caractéristiques de l'argile pour tous les échantillons :

La bande de 3628 cm^{-1} est attribuée à la fois aux groupes hydroxyles structuraux de la couche octaédrique de l'argile [20] et à environ 3430 cm^{-1} au vibration de la liaison M-OH (M : Ti ou Al). L'endroit de la bande étaient préservés pendant l'imprégnation, avec l'augmentation du rapport Ti/Argile et, ces bandes s'élargissent en raison de l'introduction des groupes -OH additionnels ; ceci est expliqué comme un effet de pontage. [47]

La bande moyenne qui s'étale entre $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets de l'argile. [22]

La bande autour de 1000 cm^{-1} a été attribuée à des vibrations asymétriques de SiO_2 présents dans la couche tétraédrique. [51]

Les bandes fines et intenses observées à 460 et 532 cm^{-1} sont attribuées aux bandes de déformation de liaisons $\text{Si-O-M}^{\text{VI}}$, la notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. [11]

D'autre part, les bandes d'absorption associées avec les groupes Ru-O étaient observées à 442, 430, 428 cm^{-1} et autour de 668 cm^{-1} . [38, 39]

En outre, un pic a été détecté à 880 cm^{-1} correspond à celui de Ru=O. [40-42] les bandes 1457, 1540, 2903 cm^{-1} ont été observés seulement pour les catalyseurs supportés ; ils peuvent être attribués à la présence de C=C, C=O et C-H, respectivement. Cependant, ces bandes ne sont pas observées dans l'argile purifiée pontée, ce qui suggère que le sel acétylatonate de ruthénium n'a pas été complètement décomposé après la calcination des échantillons supportés.

e- Caractérisation par UV- visible à réflexion diffuse :

Les spectres UV-visible en réflexion diffuse de l'argile purifiée et celle activée par acide sont représentés sur la Figure III.14.

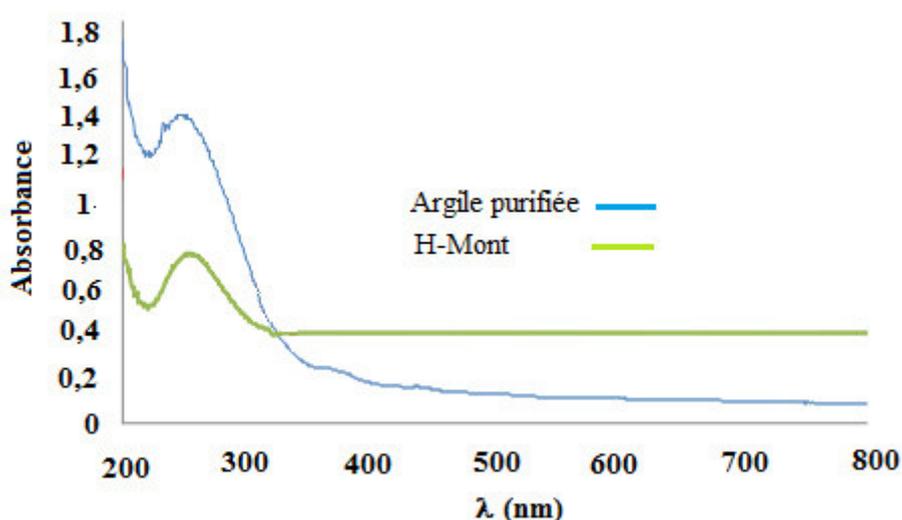


Figure III.14 : Spectres UV-vis de la Bentonite Purifiée et activée par acide.

Les spectres révèlent la présence d'une bande centrée au environ de 250 nm pour les deux matériaux. Au-delà des longueurs d'onde plus longues que 400 nm, les deux argiles sont presque transparentes. Nous remarquons aussi que l'absorbance de cette bande (250 nm) diminue après l'activation par acide.

La bande large centrée à environ 250 nm, est assigné au transfert de charge (O^{2-} , OH^- ou OH_2 vers Fe^{3+}) pour le fer structural présent dans la couche octaédrique de la bentonite. [21, 47, 52-54]

La déconvolution du spectre UV-visible en réflexion diffuse de Ti-PILC (10 mmol) est constitué de trois bandes (Figure III.15).

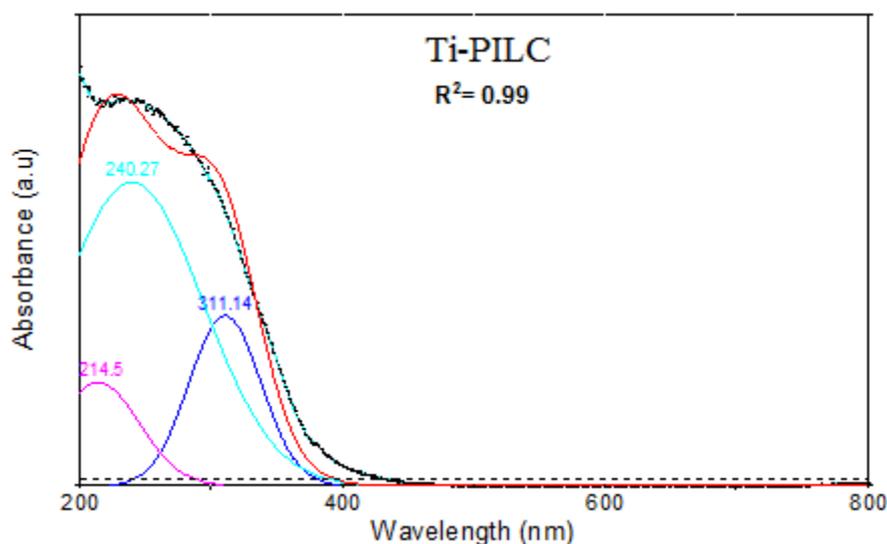


Figure III.15 : Spectre UV-vis de la Bentonite intercalée au titane.

Une bande située à environ 315 nm due au transfert de charge de la bande de valence (principalement formée par orbitales 2p de l'anion oxyde O^{2-}) vers la bande de conduction (principalement formée par orbitales 3d t_{2g} des cations Ti^{4+}). Cette bande est caractéristique des groupements de titane anatase [21, 47, 53, 54]. La bande trouvée à 215 nm est liée à des ions Ti^{4+} dans la coordination tétraédrique dans les fragments $[TiO_4]$ et $[O_3Ti - OH]$ [55, 56]. En outre, la bande à environ 240 nm, est assignée aux ions Ti^{4+} en coordination octaédrique [54].

Les deux argiles (H-Mont et Ti-PILC) sont pratiquement transparentes dans le domaine de longueur d'onde supérieur à 400 nm; ceci est identique aux résultats rapportés par S. Yang et coll. et C. Ooka et coll. [57, 58]

Les spectres vis-DR-UV des matériaux imprégnés au ruthénium ont été déconvolués en deux nouvelles bandes dans la région visible: une à 526 nm et la seconde à 650 nm. Ces valeurs correspondent à la gamme des UV des espèces d'oxyde de ruthénium RuO_2 [59, 60].

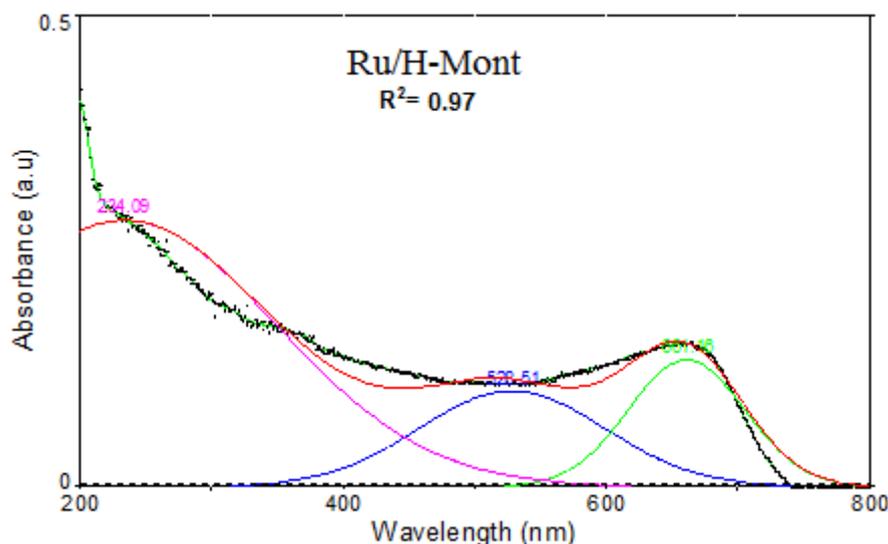


Figure III.16: Spectre UV-vis de la Bentonite activée par acide imprégnée au ruthénium.

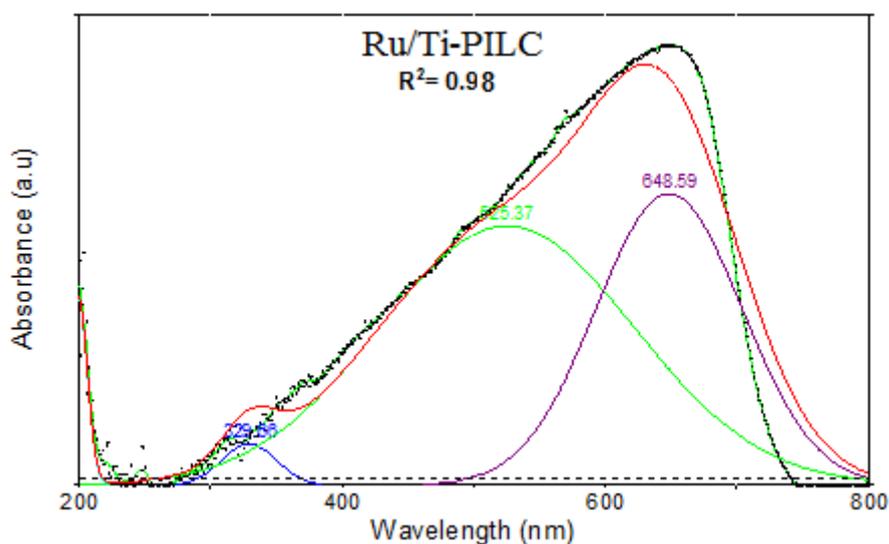


Figure III.17 : Spectre UV-vis de la Bentonite intercalée au titane imprégnée au ruthénium.

f- Analyse de l'acidité par adsorption de la Pyridine :

Les études spectroscopiques IR de l'adsorption de la pyridine sur les surfaces des solides ont permis de distinguer les espèces protonées c'est-à-dire acide de Brønsted et les espèces coordinées, acide de Lewis, car la pyridine forme avec les molécules accepteurs d'électrons des complexes par liaison de coordination, et avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium. Les bandes d'adsorption de la pyridine sur sites acides de Brønsted se situent près de 1490, 1540 et 1635 cm^{-1} . La bande 1540 cm^{-1} est typique de ce site; l'espèce correspondante est l'ion pyridinium (PyH^+). Il est supposé que les atomes d'aluminium tricoordinés avec un déficit d'électrons constituent des centres acides de Lewis (L). La Pyridine coordonnée des sites de Lewis absorbe près de 1455, 1490 et 1610-1625 cm^{-1} . La

bande 1455 cm^{-1} est typique des sites acides de Lewis. [61] Une troisième bande très intense assignée à la coordination de la pyridine à la fois aux sites acides de Lewis et de Bronsted apparait vers $1480\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$. [62]

Les spectres d'adsorption de la pyridine sur les supports (H-mont, Ti-PILC) et les catalyseurs (5% Ru/ H-Mont, 5% Ru/Ti- PILC) confirment l'existence des sites acides Lewis et des sites acides de Bronsted (Figure III.18) [63, 64]. En général, l'acidité de Bronsted est principalement due aux groupes hydroxyles de l'argile, tandis que l'acidité de Lewis est attribuée à l'oxyde de métal intercalé. [48, 65]

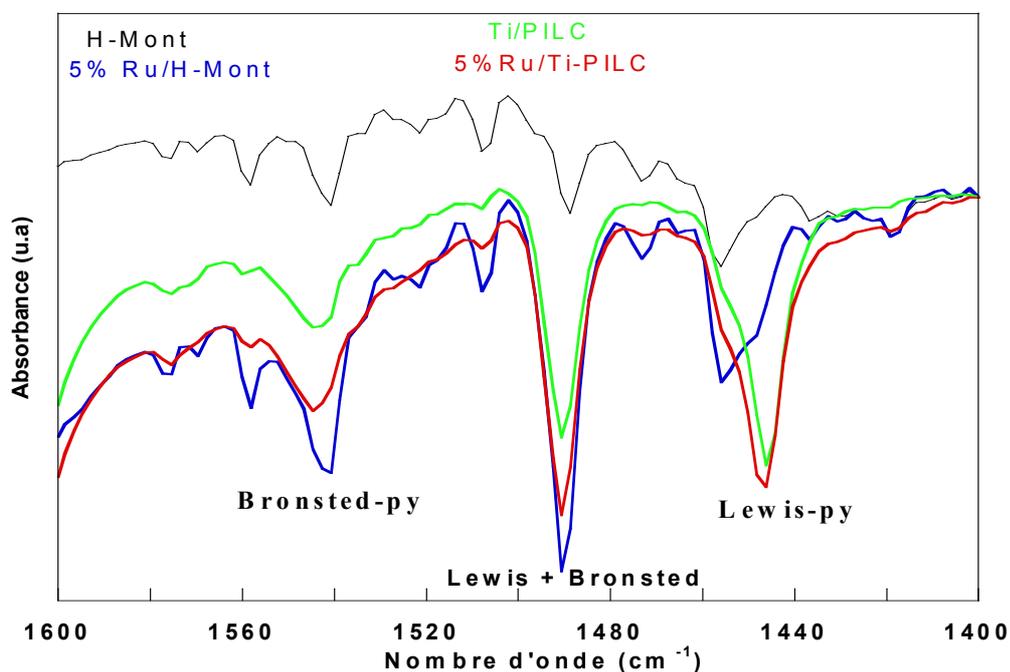


Figure III.18 : Spectres d'absorption de la pyridine sur les matériaux argileux préparés.

Les surfaces des bandes correspondant aux sites acides de Bronsted (1540 cm^{-1}) et aux sites de Lewis (1455 cm^{-1}) sont mesurées par intégration. Les quantités (Q) de sites acides, exprimées en μmol par gramme d'argile, peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante [66] :

$$Q = \frac{A \cdot S}{\varepsilon \cdot m} \times 1000$$

Avec

A : aire intégrée de bande IR en unité d'absorbance (cm^{-1})

S : surface de la pastille (cm^2)

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)

m : masse de la pastille (mg)

Le nombre total de sites de Bronsted et de Lewis est déterminé à l'aide des raies caractéristiques de l'interaction entre la pyridine et le solide sur les spectres d'absorbance et en utilisant les coefficients d'extinction de $1,13 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Bronsted) et de $1,28 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Lewis). [67] Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Quantification des sites acides de Bronsted et Lewis par
Thermodésorption de la pyridine

Catalyseur	Sites acides de Lewis ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Sites acides de Bronsted ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
H-Mont	60	41
5% Ru/ H-Mont	108	144
Ti-PILC (5 mmol)	86	51
Ti-PILC (10 mmol)	260	87
Ti-PILC (15 mmol)	272	75
1% Ru/Ti- PILC (10 mmol)	186	93
2% Ru/Ti- PILC (10 mmol)	/	/
3% Ru/Ti- PILC (10 mmol)	300	15
5% Ru/Ti- PILC (10 mmol)	434	116

La quantification du nombre de sites montre que H-Mont possède un grand nombre de sites de Lewis par rapport aux sites de Bronsted.

Après intercalation, nous remarquons que la quantité de sites acides de Lewis a augmenté de plus de 4 fois ce qui confirme l'idée générale sur l'acidité des argiles pontées, est que les sites acides de Lewis se trouvent essentiellement dans les piliers d'oxydes métalliques. [68]

De même, la quantité de sites acides de Bronsted a augmenté de 2 fois. Les sites acides de Bronsted sont associés généralement aux groupements structuraux OH présents dans les couches de l'argile [69, 70]. D'autre part, certains auteurs [24, 71] ont expliqué l'augmentation des sites acides par la substitution des cations interfoliaires par H^+ au cours des traitements acides et par la formation de Al^{+3} tétraédrique après le départ de Al^{+3} octaédrique.

L'addition de l'oxyde de ruthénium à Ti-PILC ou à l'argile activée par acide, augmente l'intensité des bandes d'acidité de Lewis et de Bronsted. Un comportement similaire est observé avec le catalyseur Nb_2O_5 / Fe-PILC. [72]

De plus, L'acidité totale augmente avec la teneur en ruthénium. Les échantillons peuvent être classés selon leurs forces d'acidité comme suit: 5% Ru/Ti-PILC > Ti-PILC > 5% Ru/H-Mont > H-Mont.

Conclusion :

Le but de ce chapitre est de caractériser les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur l'argile intercalée au titane. Ces catalyseurs ont été préparés par deux techniques différentes : intercalation imprégnation. Nous avons aussi examiné l'influence des teneurs de la phase active et de métal intercalé.

Les différents matériaux argileux ont été préparés et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques (IR, UV-visible, DRX, BET et l'absorption atomique) ces caractérisations ont montrées :

- L'activation acide améliore l'acidité de l'argile, par la présence des sites acides de Bronsted et de Lewis.
- Les propriétés texturales (surface spécifique et le volume poreux) ont été changées par une augmentation après le traitement acide.
- L'intercalation de titane dans la matrice argileuse a causé une augmentation dans l'acidité de cette dernière suivie par une amélioration dans les propriétés texturales. Ces changements ont été proportionnels à la quantité de titane intercalé.
- Après l'imprégnation du ruthénium, nous avons constaté une augmentation dans l'acidité de Lewis. On note aussi une diminution dans la surface spécifique et le volume poreux à cause de l'incorporation des espèces de ruthénium dans la structure poreuse, tout en préservant la structure microporeuse des supports.
- l'efficacité de la méthode de préparation des catalyseurs (imprégnation) a été confirmée par l'adsorption atomique.
- La présence des espèces de titane tétraédrique et octaédrique sous la forme anatase et rutil et l'oxyde de ruthénium RuO_2 a été confirmée par la caractérisation des UV-visible et par DRX.

Références :

- [1] B. Makhoukhi, Thèse de doctorat: Modification de la Bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles , Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2008).
- [2] W.T. Reichle, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, *Journal of Catalysis* 101 (1986) 352-359.
- [3] F. Leroux, J.P. Besse, F. Wypych, K.G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications* (2004) 459.
- [4] K.S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [5] N. Belaidi, Thèse de doctorat: Préparation et caractérisation des VOx supportés sur la bentonite intercalée au métaux de transitions. Application à l'époxydation de cyclohexène, Université de Tlemcen (2015).
- [6] Y.-H. Zhao, Y.-J. Wang, Q.-Q. Hao, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, *Fuel Processing Technology* 136 (2015) 87-95.
- [7] V.C. Farmer, *Infrared spectra of minerals*, Mineralogical society, 1974.
- [8] J.D. Russell, V.C. Farmer, B. Velde, *Mineralogical Magazine* 37 (1970) 869-879.
- [9] B.A. Goodman, J.D. Russell, A.R. Fraser, F.W.D. Woodhams, *Clays and Clay Minerals* 24 (1976) 53-59.
- [10] R.L. Frost, J.T. Kloprogge, Z. Ding, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 58 (2002) 1657-1668.
- [11] O.Bouras, Thèse de doctorat: Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Université de Limoges (2003).
- [12] B. Rhouta, H. Kaddami, J. Elbarqy, M. Amjoud, L. Daoudi, F. Maury, F. Senocq, A. Maazouz, J.-F. Gerard, *Clay minerals* 43 (2008) 393-404.
- [13] L.K. Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, *Microporous Materials* 2 (1994) 537-541.
- [14] J.L. Valverde, A. de Lucas, F. Dorado, A. Romero, P.B. García, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 2955-2965.
- [15] J.L. Valverde, P.Sanchez, F. Dorado, C.B. Molina, A. Romero *Microporous and Mesoporous Materials* 54 (2002) 155-165.
- [16] Huihui Maoa, Baoshan Li, Xiao Li, Liwen Yue, Junqing Xu, X.G. Bo Ding , Zhiyuan Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 3414- 3321.
- [17] H. L. Delcastillo, A. Gilt, P. Grange, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58 (1996) 1053-1062.
- [18] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, *Applied Clay Science* 48 (2010) 171-178.

- [19] B. Shena, J. Chen, S.Yue, *Microporous and Mesoporous Materials* 203 (2015) 216-233.
- [20] F. Tomul, S. Balci, *Applied Clay Science* 43 (2009) 13-20.
- [21] K.V. Bineesh, D.-K. Kim, H.-J. Cho, D.-W. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 593-597.
- [22] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Applied Clay Science* 107 (2015) 14-20.
- [23] L. BOUNA, Thèse de doctorat: Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, (2012).
- [24] Y. Zhao, Y. JiaoWang, Q. Hao, Z. Liu, Z. Liu *Fuel Processing Technology* 136 (2015) 87-95.
- [25] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
- [26] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications*, Academic Press: London, 1999.
- [27] N.N. Binitha, S. Sugunan, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 82-89.
- [28] N. Jagtap, V. Ramaswamy, *Applied Clay Science* 33 (2006) 89-98.
- [29] J. Arfaoui, L. Khalfallah, A. Ghorbel, *Catalysis Communications* 7 (2006) 86-90.
- [30] T.J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S.D. Landau, R.H. Raythatha, *Journal of Molecular Catalysis* 27 (1984) 195-212.
- [31] L.K. Boudali, A. Ghorbel, P. Grange, F. Figueras, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 105-111.
- [32] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2040-2043.
- [33] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 314-321.
- [34] G. Mata, R. Trujillano, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil, C. Belver, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, G.P. Ricci, A. Cestari, S. Nakagaki, *Microporous and Mesoporous Materials* 124 (2009) 218-226.
- [35] K.V. Bineesh, S.-Y. Kim, B.R. Jermy, D.-W. Park, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308 (2009) 150-158.

- [36] A. Romero, F. Dorado, I. Asencio, P.B. Garcia, J.L. Valverde, *Clays and Clay Minerals* 54 (2006) 737-747.
- [37] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 5 (2015) 29167-29178.
- [38] C. Potvin, J.M. Manoli, A. Dereigne, G. Pannetier, *Journal of the Less Common Metals* 25 (1971) 373-378.
- [39] J.S. Jeng, Y.T. Lin, J.S. Chen, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5416-5420.
- [40] S. Hosokawa, Y. Fujinami, H. Kanai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240 (2005) 49-54.
- [41] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993) 457-464.
- [42] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, S.A. Al Sayari, *Applied Catalysis A: General* 431-432 (2012) 62-68.
- [43] L. S. Cheng, R.T. Yang, N. Chen, *Journal of Catalysis* 164 (1996) 70-81.
- [44] K. Chen, J. Li, W. Wang, Y. Zhang, X. Wang, H. Su, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7276-7285.
- [45] H.J. Chae, I.-S. Nam, S.-W. Ham, S.B. Hong, *Applied Catalysis B: Environmental* 53 (2004) 117-126.
- [46] L.K. Boudali, A. Ghorbel, P. Grange, *Applied Catalysis A: General* 305 (2006) 7-14.
- [47] K.V. Bineesh, D.-K. Kim, M.-I.L. Kim, D.-W. Park, *Applied Clay Science* 53 (2011) 204-211.
- [48] L.K. Boudali, A. Ghorbel, P. Grange, F. Figueras, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 (2005) 105-111.
- [49] K. Sahel, M. Bouhent, F. Belkhadem, M. Ferchichi, F. Dapozze, C. Guillard, F. Figueras, *Applied Clay Science* (2014) 06.
- [50] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, 1050 (2003) 1-24.
- [51] L.M. Daniel, R.L. Frost, H.Y. Zhu, *Journal of Colloid and Interface Science* 316 (2007) 72-79.
- [52] P. Kar, B.G. Mishra, *Journal of Cluster Science* 25 (2014) 1463-1478.
- [53] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay, *Catalysis Today* 142 (2009) 234-238.
- [54] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *Applied Clay Science* 53 (2011) 164-173.
- [55] A. Corma, *Chemical Reviews* 97 (1997) 2373-2420.

- [56] Y. Segura, L. Chmielarz, P. Kustrowski, P. Cool, R. Dziembaj, E.F. Vansant, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 69-78.
- [57] S. Yang, G. Liang, A. Gu, H. Mao, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3948-3954.
- [58] C. Ooka, H. Yoshida, K. Suzuki, T. Hattori, *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 143-150.
- [59] O.A. Blackburn, B.J. Coe, M. Helliwell, Y.T. Ta, L.M. Peter, H. Wang, J.A. Anta, E. Guillén, *Polyhedron* 50 (2013) 622-635.
- [60] M. Lenarda, R. Ganzerla, S. Enzo, L. Storaro, *Journal of Molecular Catalysis* 67 (1991) 295-307.
- [61] L. Jankovic, *Journal of Catalysis* 218 (2003) 227-233.
- [62] F.T. Basoglu, S. Balci, *Journal of Molecular Structure* 1106 (2016) 382-389.
- [63] S. Chevalier, R. Franck, H. Suquet, J.H. Lambert, D. Barthomeuf, *Journal of Chemistry Soc Faraday Trans* 90 (1994) 667-674.
- [64] H. Auer, H. Hofmann, *Journal of Applied Catalysis* 97 (1993) 23-38.
- [65] K.-i. Shimizu, T. Higuchi, E. Takasugi, T. Hatamachi, T. Kodama, A. Satsuma, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 284 (2008) 89-96.
- [66] V. Guismet, P. Ayrault, J. Datka, *Journal of Chemistry* 71 (1997) 1455-1997.
- [67] S. Brahim, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir., *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6 (2015) 63.
- [68] A. Corma, H. Garcia, *Chemical Reviews* 102 (2002) 3837-3892.
- [69] H. Ming-Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, *Catalysis Today* 2 (1988) 321-338.
- [70] S.M. Bradley, R.A. Kydd, R.F. Howe, *Journal of Colloid and Interface Science* 159 (1993) 405-412.
- [71] C. Zanin, E. Jordao, D. Mandelli, A. Figueiredo, A. Carvalho, V. Oliveira, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 115 (2015) 293-310.
- [72] M.-I. Kim, G.-H. Lee, D.-W. Kim, D.-H. Kang, D.-W. Park, *Korean Journal of Chemical Engineering* 31 (2014) 2162-2169.

*Evaluations des
performances catalytiques
des matériaux*

I- Introduction :

Avant de commencer l'étude des performances des catalyseurs préparés en oxydation du cyclohexène, nous avons réalisé une première étude visant à définir les conditions opératoires. Un certain nombre de paramètres doivent être optimisés avant de pouvoir réellement entamer l'étude d'oxydation du cyclohexène.

Nous avons ainsi testé la réaction sans catalyseurs (test à blanc), puis en présence de l'argile activée par acide, intercalée au titane et imprégnée au ruthénium par TBHP comme oxydant. Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de différents paramètres opératoires tels que la teneur en oxyde ruthénium (1-5%), le rapport molaire titane/ argile (5-15 mmol/g d'argile), l'effet du solvant (heptane, acétonitrile, acide acétique et propanol-2), la masse du catalyseur, la température, la quantité d'oxydant introduite et l'étude cinétique pour améliorer la conversion et la sélectivité en produit d'oxydation.

La réaction d'oxydation du cyclohexène se fait, en général, par action d'un oxydant sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur. Les produits issus de cette réaction sont principalement le cyclohex-2-énol, le cyclohex-2-énone, l'oxyde de cyclohexane, le cyclohexanediol et la cyclohexanone, comme montre le schéma suivant :

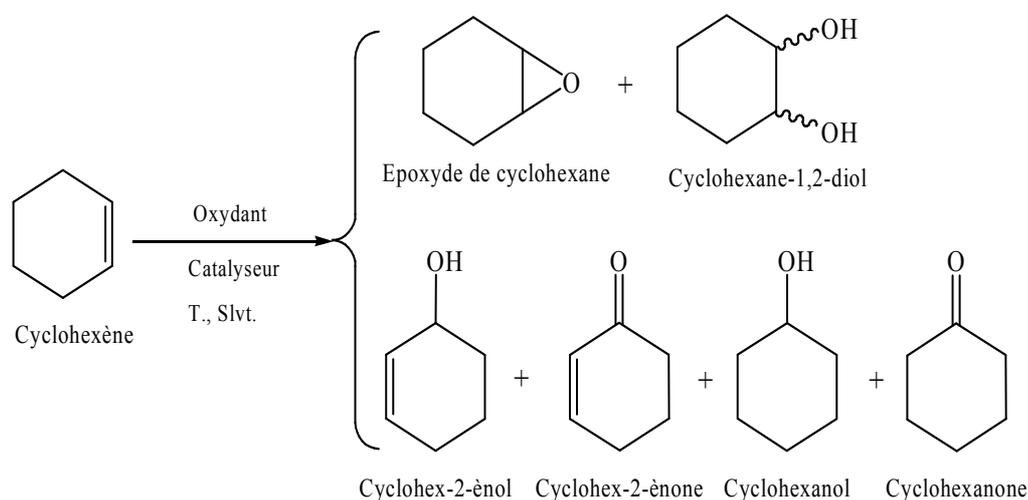


Schéma IV.I : produits issus de la réaction d'oxydation de cyclohexène.

Dans cette partie, nous allons analyser les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène par chromatographie en phase gaz (CPG). Le TBHP est un oxydant fort, il peut détruire la colonne chromatographique. Pour cela nous avons utilisé la triphénylphosphine ((C₆H₅)₃P, TPP) pour décomposer le TBHP en alcool. Sa

consommation est déterminée par dosage iodométrique en utilisant le thiosulfate de sodium (Na_2SO_3)

II- *Activité catalytique des supports :*

II-1 *Argile activée par acide (H-Mont) et intercalée au titane (Ti-PILC(10 mmol) :*

La réaction oxydation a été réalisée en absence de catalyseur, test à blanc, et en présence des supports (l'argile activée par acide et intercalée au titane) pendant 6 h, dans l'heptane comme solvant. Les résultats sont regroupés dans le Tableau suivant :

Tableau IV.1: Oxydation du cyclohexène en présence des supports préparés.

Catalyseur	Conv (%)	Consommation TBHP (%)	Sélectivité (%)					
			Epoxyde	One	Ol	Enol	Enone	Diol
Test à blanc	/	3	/	/	/	/	/	/
H-Mont	/	3	/	/	/	/	/	/
Ti-PILC (10 mmol)	35	42	/	/	/	53	46	/

$\text{C}_6\text{H}_{10} = 29 \text{ mmol}$; TBHP = 39 mmol ; $m_{\text{cata}} = 0,1 \text{ g}$; n-heptane = 20 mL ; t = 6 h.

Au début, la réaction à blanc (en absence du catalyseur) a été testée et aucun produit n'a été obtenu avec une consommation en TBHP de l'ordre de 3%. Cette consommation est due à des pertes issues du montage. Des résultats similaires ont été obtenus par R. L. Brutchey et coll [1] et C. Yuan et coll [2] où ils n'ont trouvé aucun produit pour la réaction d'oxydation du cyclohexène par le TBHP en absence du catalyseur.

Aucune activité catalytique n'a été détecté chez l'argile acidifiée [3, 4]. Nous pouvons donc constater que les sites acides (Bronsted et Lewis) du support seul (sans TiO_2 ou RuO_2) ne favorisent pas l'oxydation du cyclohexène [5].

En intercalant le titane sur le support H-Mont, nous remarquons une activité où une conversion de 35 % est notée et une consommation de TBHP de l'ordre de 42 % avec des sélectivités de 53 % et 46 % en cyclohex-2-énol et le cyclohex-2-énone, respectivement. Il s'agit d'une réaction d'oxydation qui se fait en position allylique. Cette augmentation de la conversion peut être expliquée par la présence de l'oxyde de titane (anatase et rutile) inséré entre les feuillets de la bentonite après le pontage, ce qui a provoqué à la fois, une augmentation du nombre des sites acides notamment les sites acides de Lewis qui sont passés de $60 \mu\text{mol g}^{-1}$ pour l'argile activée par acide à

260 $\mu\text{mol g}^{-1}$ après l'intercalation [6, 7] et à une augmentation considérable dans la surface spécifique (surface de contact) où elle est passée de 190 m^2/g pour l'argile activée par acide à 280 m^2/g après l'intercalation [5].

II- 2 Effet du rapport Titane/argile :

Dans cette partie, nous avons testé l'argile intercalée au titane avec des différents rapports (5, 10 et 15 mmol/g d'argile) dans l'oxydation du cyclohexène en présence de TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant, les résultats sont regroupés dans le Tableau suivant:

Tableau IV.2: Oxydation du cyclohexène en présence des supports préparés avec différents rapports en titane

Catalyseur	Conv (%)	Consommation TBHP (%)	Sélectivité (%)					
			Epoxyde	One	Ol	Enol	Enone	Diol
Test à blanc	/	3	/	/	/	/	/	/
H-Mont	/	3	/	/	/	/	/	/
Ti-PILC (5 mmol)	31	25	/	/	/	82	18	/
Ti-PILC (10 mmol)	35	42	/	/	/	53	46	/
Ti-PILC (15 mmol)	37	44	/	/	/	44	55	/

$\text{C}_6\text{H}_{10} = 29 \text{ mmol}$; $\text{TBHP} = 39 \text{ mmol}$; $m_{\text{cata}} = 0,1 \text{ g}$; $n\text{-heptane} = 20 \text{ mL}$; $t = 6 \text{ h}$.

Nous avons observé chez les supports des augmentations de la conversion, la consommation en TBHP et de la sélectivité en cyclohex-2-énone avec l'augmentation de la quantité de titane intercalée. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation de leurs surfaces spécifiques (nombre des sites actifs et la surface de contact) et à l'acidité du support qui augmente avec l'augmentation de l'oxyde de titane intercalé. Un constat similaire a également été rapporté par S. El-Korso coll. [8] lors de l'oxydation du cyclohexène en présence de $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$. Après l'intercalation de titane il y a aussi l'apparition des liaisons Ti-O-Ti, et Ti-O et O-Ti-O qui sont identifiées par analyse IR [9]. Ces oxydes forment avec le TBHP des complexes de type peroxy-titane de tert-butyle Ti-OO-t-Bu (voir **Schéma IV.2**) sur la surface de support qui sont considérés comme des centres actifs [10].

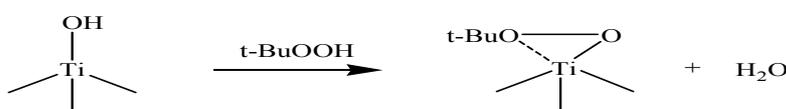


Schéma IV.2 : Complexe de titane avec le TBHP

En ce basant sur les résultats de la sélectivité on peut avancer une hypothèse sur le mécanisme de la réaction dans lequel le cyclohex-2-énol est obtenu en premier, en suite ce dernier est oxydé pour former le cyclohex-2-énone par l'augmentation de la quantité de métal intercalé. Dans leurs travaux L. Kumuresan et coll ont expliqué la diminution au cours du temps de la sélectivité du cyclohex-2-énol par sa conversion en cyclohex-2-énone [11].

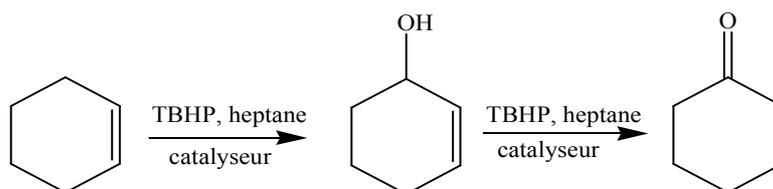


Schéma IV.3 : mécanisme pour l'oxydation de cyclohexène

III- Activité catalytique avec 5%Ru/Ti-PILC (X mmol):

Dans cette partie nous avons testé les différents catalyseurs à base de ruthénium avec un pourcentage de 5 % supporté sur l'argile activée par acide et intercalée au titane avec différents rapports (5, 10 et 15 mmol).

Le Tableau ci- dessous récapitule les résultats de nos réactions.

Tableau IV.3: Oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs préparés.

Catalyseur	Conv (%)	Consommation TBHP (%)	Sélectivité (%)					
			Epoxyde	One	Ol	Enol	Enone	Diol
Test à blanc	/	3	/	/	/	/	/	/
H-Mont	/	3	/	/	/	/	/	/
Ru/H-Mont	22	31	/	/	/	33	67	/
Ti-PILC (5 mmol)	31	25	/	/	/	82	18	/
Ru/Ti-PILC (5 mmol)	61	29	/	/	/	43	57	/
Ti-PILC (10 mmol)	35	42	/	/	/	53	46	/
Ru/Ti-PILC (10 mmol)	59	73	/	/	/	13	87	/
Ti-PILC (15 mmol)	37	44	/	/	/	44	55	/
Ru/Ti-PILC (15 mmol)	63	42	/	/	/	39	60	/

C_6H_{10} = 29 mmol ; TBHP = 39 mmol ; m_{cata} = 0,1 g ; n-heptane = 20 mL ; t = 6 h.

Nous avons commencé d'abord par étudier l'influence des différents catalyseurs préparés sur l'évolution de la réaction en présence de l'heptane comme solvant. Nous

avons réalisé un test d'oxydation catalytique du cyclohexène à blanc (sans catalyseur) dans des conditions de la réaction typique (heptane comme solvant) et aucun produit n'a été formé.[12, 13] Nous avons aussi testé l'argile acidifiée H-Mont pour la réaction d'oxydation du cyclohexène. Nous n'avons détecté aucune activité catalytique chez l'argile acidifiée [3].

En testant les supports Ti-PILC (x mmol/ g d'argile) autant que catalyseurs nous avons remarqué une augmentation de la conversion avec la quantité de TiO₂ intercalée.

En imprégnant le ruthénium sur le support H-Mont, une conversion de 22 % avec des sélectivités de 33 % et 67 % en cyclohex-2-énol et le cyclohex-2-énone, respectivement sont obtenues suivi d'une consommation considérable de TBHP déterminée par dosage iodométrique.

D'autre part, l'imprégnation du ruthénium sur les différents supports intercalés au titane a augmenté la conversion de la réaction et a orienté la sélectivité vers la formation du cyclohex-2-énone. Ces résultats suivent notre hypothèse, que le cyclohex-2-énone (87 %) est obtenu par oxydation du cyclohex-2-énol formé.

La Figure suivante montre l'effet de la teneur en titane et l'imprégnation de ruthénium sur la conversion et la sélectivité des produits. (Figure IV.1).

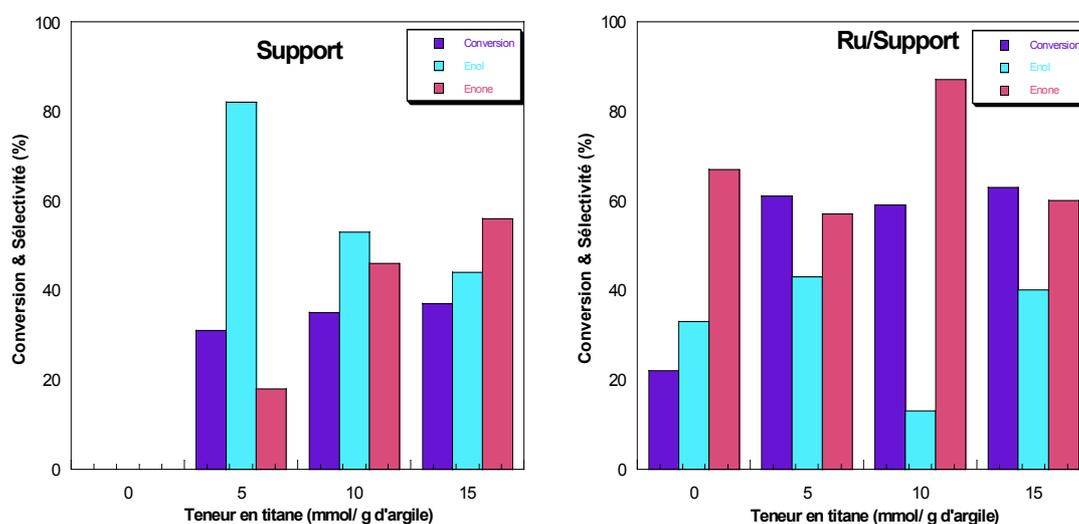


Figure IV.1: Effet de la teneur en titane et l'imprégnation de ruthénium sur la conversion et la sélectivité des produits.

Pour les supports, nous avons constaté des diminutions de 29 % puis 10 % de la sélectivité en cyclohex-2-énol lorsque la teneur du titane intercalé passe de 5 mmol à 10 mmol ensuite à 15 mmol respectivement. En même temps, des augmentations identiques des sélectivités du cyclohex-2-énone sont retrouvées. Ce résultat montre

bien que les sélectivités en produits sont proportionnelles à la quantité de titane introduite dans l'argile. Le cyclohex-2-énol est connu pour être plus polaire que le cyclohex-2-énone. Il sera donc plus retenu sur une surface hydrophile et subira par la suite une nouvelle oxydation en énone. Selon les travaux de C. Ooka et coll. [14] l'oxyde de titane a une surface hydrophile, donc son introduction dans l'argile provoque une diminution du caractère hydrophobe. Ceci explique la sélectivité élevée en cyclohex-2-énone lorsque le support Ti-PILC (15 mmol) est utilisé.

L'imprégnation du ruthénium a provoqué une augmentation de la conversion. Ceci peut être relié à l'augmentation du nombre des sites acides (acide de Lewis et de Bronsted). La quantité initiale de $101 \mu\text{mol g}^{-1}$ pour l'argile activée par acide est passée à $252 \mu\text{mol g}^{-1}$ après l'imprégnation. De plus, l'augmentation de la balance hydrophile/hydrophobe (résultats non présentés dans la thèse) après le dépôt du ruthénium a permis une bonne interaction entre les sites actifs du catalyseur et les molécules de cyclohexène en présence de l'heptane comme solvant.

IV- Activité catalytique avec X%Ru/Ti-PILC (10 mmol):

Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour l'argile activée par acide, intercalée avec un rapport (10 mmol/g d'argile) au titane ensuite imprégnée avec différentes teneurs en ruthénium (1, 2, 3 et 5 %) en présence d'heptane comme solvant et le TBHP comme oxydant sont regroupés dans le Tableau ci-dessous :

Tableau IV.4: Oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs préparés avec différentes teneurs en ruthénium

Catalyseur	Conv (%)	Consommation TBHP (%)	Sélectivité (%)					
			Epoxyde	One	Ol	Enol	Enone	Diol
Ti-PILC	35	42	/	/	/	53	46	/
1 %Ru/Ti-PILC	18	43	/	/	/	61	39	/
2 %Ru/Ti-PILC	42	44	/	/	/	24	75	/
3 %Ru/Ti-PILC	44	40	/	/	/	39	60	/
5 %Ru/Ti-PILC	59	73	/	/	/	13	83	/

$\text{C}_6\text{H}_{10} = 29 \text{ mmol}$; $\text{TBHP} = 39 \text{ mmol}$; $m_{\text{cata}} = 0,1 \text{ g}$; $n\text{-heptane} = 20 \text{ mL}$; $t = 6 \text{ h}$

En testant le support Ti-PILC autant que catalyseur nous avons obtenu une conversion de 35 % avec une sélectivité de 53 % et 46 % pour le cyclohex-2-énol et le cyclohex-

2-énone, respectivement. Il apparaît que l'intercalation de TiO_2 dans l'argile pourrait promouvoir davantage l'activité de l'argile acidifiée et la sélectivité des produits.

Les argiles ont été largement utilisées autant que catalyseurs acides et autant que supports. La spectroscopie IR a montré que les piliers d'oxydes métalliques sont responsables de l'acidité de Lewis, les sites acides de Bronsted sont situés sur les feuilles d'argile. D'autre part, le TBHP est un oxydant qui favorise l'oxydation allylique [15-17].

Après l'imprégnation du ruthénium sur l'argile intercalée Ti-PILC (10 mmol), le cyclohexène a été converti en cyclohex-2-énone (87 %) en tant que produit principal et en cyclohex-2-énol (13 %) en présence du catalyseur 5 %Ru/Ti-PILC respectivement. Cela signifie que ruthénium contribue efficacement dans l'activité catalytique. Des comportements similaires ont été observés par J. Arfaoui et al [18], avec un catalyseur de type vanadium supporté sur un montmorillonite intercalé au titane dans l'oxydation de (E) -2-hexen-1-ol. Dans notre travail, les seuls produits de la réaction étaient cyclohex-2-énone et cyclohex-2-énol (attaque en position allylique).

T. Sreethawongen et coll [10] ont expliqué l'accroissement de l'activité catalytique de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ avec la teneur en ruthénium, dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, par la formation des complexes peroxy-titane de tert-butyle et d'autres variétés oxo de hautes valences.

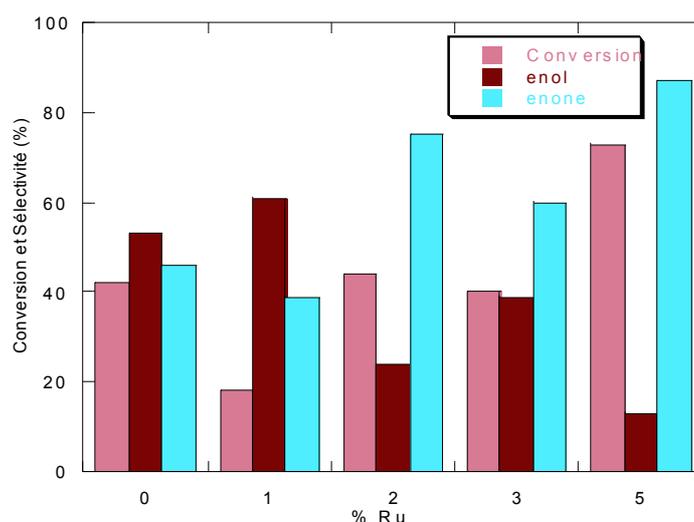


Figure IV.2 : Effet de la teneur en ruthénium sur la conversion et la sélectivité des produits.

En comparant les différentes teneurs en oxyde métallique (Figure IV-3), nous remarquons que pour les faibles teneurs en ruthénium (0 et 1 %), la sélectivité en cyclohex-2-énol est plus importante que celle du cyclohex-2-énone, alors que pour des teneurs plus élevées, la sélectivité semble s'inverser et devient plus importante en cyclohex-2-énone. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de l'acidité des catalyseurs avec la teneur en ruthénium (voir tableau de l'acidité des catalyseurs **Tableau III.9**). Ce résultat est en accord avec ceux publiés par G. Mata [19], M. D. Romero et coll. [20] et A. S. Reddy [21], qui ont démontré que l'activité catalytique augmente avec l'augmentation d'acidité des matériaux.

En effet, la présence de quantité considérable de sites acides contribue à l'activité catalytique du système [22]. M. Kim et coll. [23] ont montré que l'incorporation du pentoxyde de niobium sur l'argile intercalée au Fer ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Fe-PILC}$) améliore la stabilité thermique et l'acidité de surface pour le catalyseur final, ce qui a entraîné une plus grande activité dans l'oxydation de H_2S .

Nous avons remarqué aussi que l'oxyde de titane intercalé dans l'argile se trouve sous les deux variétés anatase et rutile. La variété rutile devient plus importante lorsque la teneur en ruthénium est élevée (voir **Figure III. 9**). Même si l'effet de phase rutile n'est pas encore clairement compris, les travaux de T. Sreethawongen et coll [10], ont montré que la phase rutile de l'oxyde de titane a un faible degré d'hydroxylation (à savoir moins de groupes hydroxyle de surface) qui peut être considérée comme un inconvénient dans la formation probable de complexe de titane surtout pour la formation de l'époxyde. Par contre il semble plutôt orienter la réaction vers l'oxydation allylique.

Ainsi nous avons testé l'activité catalytique de nos matériaux en oxydation du cyclohexène en phase liquide. Nous avons étudié l'influence de la teneur en ruthénium imprégné sur l'argile intercalée au titane, sur l'activité et la sélectivité. Les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus sont :

- L'attaque du cyclohexène se fait en position allylique engendrant ainsi que deux produits : cyclohex-2-énone et cyclohex-2-énol
- Le support intercalé seul donne une bonne conversion et sélectivités en produits.
- La conversion augmente avec la teneur en ruthénium orientant la réaction vers la formation du cyclohex-2-énone.

V- Influence de certains paramètres sur la réaction d'oxydation :

D'après les premiers résultats des tests catalytiques, nous avons choisi l'échantillon contenant 5 % Ru/Ti-PILC (10 mmol) pour étudier quelques paramètres liés aux conditions réactionnelles:

- la température (réaction effectuée en phase liquide) ;
- le solvant ;
- la masse du catalyseur ;
- le rapport oxydant/cyclohexène ;
- la cinétique de la réaction.
- Stabilité du catalyseur.

V- 1 Effet de la température :

La température est un facteur important dans l'oxydation du cyclohexène. Le catalyseur 5% Ru/Ti-H-PILC (10 mmol) a été utilisé pour les différentes températures (50, 60 et 70 °C), en présence de TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant. Pour éviter la décomposition ou la vaporisation de TBHP on a choisi la température 70 °C comme température maximale, (procédé Suddenly) [24] . Les résultats sont reportés dans le Tableau suivant :

Tableau IV.5: Effet de la température de réaction sur l'oxydation du cyclohexène

Température °C	Conv (%)	Consommation TBHP (%)	Sélectivité (%)					
			Epoxyde	One	Ol	Enol	Enone	Diol
50	38	43	/	/	/	50	50	/
60	48	41	/	/	/	13	87	/
70	59	73	/	/	/	13	87	/

$C_6H_{10} = 29 \text{ mmol}$; TBHP = 39 mmol ; $m_{\text{cata}} = 0,1 \text{ g}$; n-heptane = 20 mL ; t = 6 h

La réaction a montré deux produits majeurs, à savoir cyclohex-2-énone et de cyclohex-2-énol, la distribution de ces produits a été affecté par la température où la sélectivité en cyclohex-2-énone a augmenté lorsque la température augmente et atteint un maximum de 87 % à 60 °C, puis elle est restée pratiquement inchangée à 70 °C, tandis que la sélectivité en cyclohex-2-énol a diminué. Des observations similaires ont été notées par M. Ghiaci et

coll. et X. Cai et coll [25, 26]. On remarque une augmentation de la conversion du cyclohexène pour atteindre le maximum de 59 % à 70 °C.

On peut alors déduire que la température 70 °C est une température optimale de la réaction pour obtenir la meilleure conversion et les sélectivités les plus élevées en énone. Pour déterminer l'ordre de la réaction, nous avons tracé $1/[A]$ en fonction du temps, pour les trois températures.

La Figure IV.3 montre que la réaction est d'ordre 2 [27]. L'énergie d'activation a été calculée à partir de la pente de la ligne droite qui a donné une valeur de 42,09 kJ mol⁻¹, ce qui est inférieure aux valeurs indiquées dans plusieurs travaux précédents (Tableau IV.5) [28-31]. Cependant, P. Viswamithran et coll.[32] et M. Khan et M. Taqui et coll.[33] ont rapporté la même énergie d'activation.

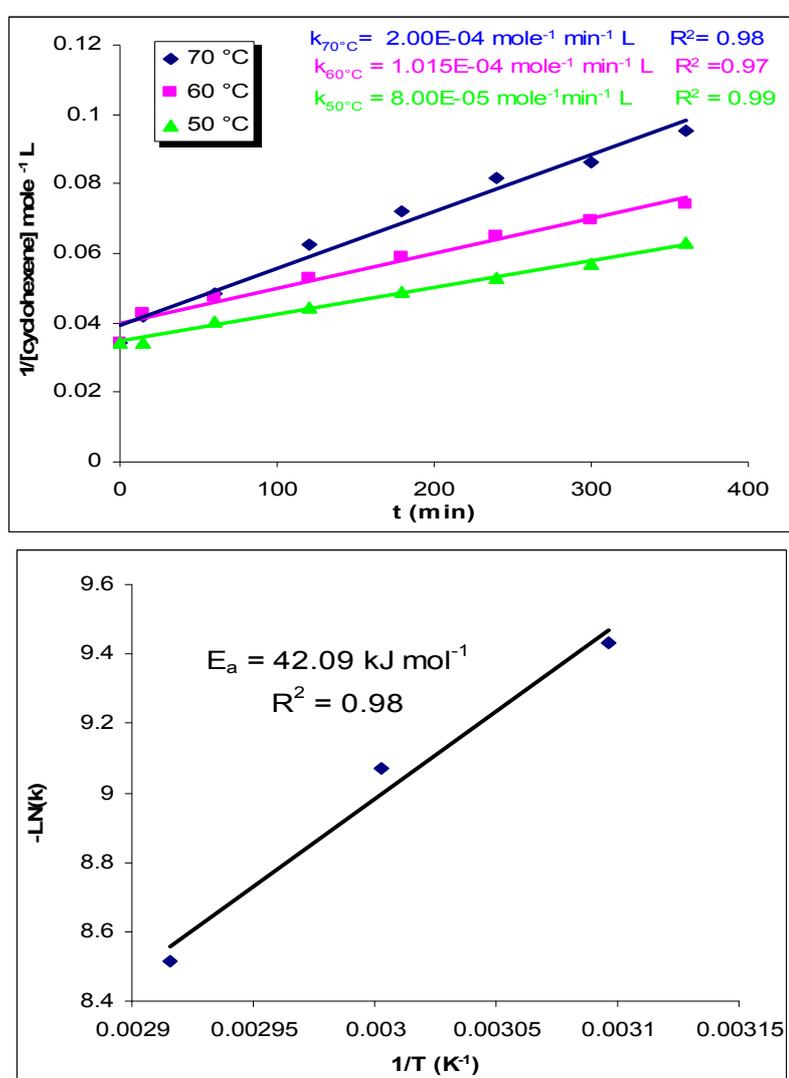


Figure IV.3: Etude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexène avec différentes températures pour 5%Ru/Ti-PILC.

Tableau IV.6 : Energie d'activation avec différents catalyseurs et oxydants

Catalyseur	Oxydant	E_a (KJ mol ⁻¹)	ref
MoO ₂ (SAL-SH)DMF		107,84	[28]
Sans catalyseur	O ₂	86,11	[29]
MnO ₂		54,34	[30]
Co-KIT-6		40,13	[32]
Ru(III)-EDTA	H ₂ O ₂	35,95	[33]
PVMo/HMont		13,42	[34]
Mo-CrAl ₂ O ₃	TBHP	58,52	[31]
Ru/Ti-PILC		42,09	Notre travail

V- 2 Effet du solvant :

Le choix du solvant est une étape importante dans une réaction. Sa fonction principale est la solubilisation des réactifs et des produits. Cependant, la sélectivité, le taux et le rendement de la réaction peuvent être affectés de manière significative par la présence du solvant. L'objectif est de trouver des solvants qui pourraient favoriser la réaction (en termes de rendement et activité). Pour étudier l'influence de la nature du solvant sur les propriétés catalytiques des matériaux préparés dans l'oxydation du cyclohexène, une sélection de solvants avec des propriétés différentes a été réalisée.

- solvant Polaire Protique: le propanol et l'acide acétique.
- solvant polaire aprotiques: l'acétonitrile.
- solvant aprotiques apolaire: l'heptane (étude préliminaire).

Le Tableau ci-dessous classe les différents solvants en fonction de leur constante diélectrique et de leur moment dipolaire [35].

Tableau IV.7 : Propriétés des solvants

Désignation solvant	Solvant	T _{ébu}	μ (debye)	ϵ_r	Constante de polarité
Protique	Propanol-2	82	5,3	19,92	203,15
	Acide acétique	118	1,68	6,15	214,02
Aprotique polaire	Acétonitrile	82	3,45	37,5	192,28
Aprotique apolaire	n-Heptane	98	0	1,92	-

Le Tableau suivant représente les résultats du test catalytique en présence des solvants :

Tableau IV.8: Oxydation du cyclohexène en présence des matériaux préparés

Catalyseur	Solvant (ϵ)	Conv (%)	Sélectivité (%)		
			One	Enol	Enone
5%Ru/Ti-PILC (10mmol)	Heptane (apolaire aprot) (1,92)	59	0	13	87
	Acétonitrile (polaire aprot) (37)	19	16,8	28,6	54,5
	Propanol (polaire prot) (33)	38.5	10,9	25,6	64,4
	Acide acétique (polaire prot) (6,15)	38	44,5	6,6	52,8

20 mL solvant, 3 mL cyclohexène, 5,5 mL TBHP, $m_{\text{cata}} = 0,1\text{g}$, T (Reflux) = 70 °C.

En comparant la polarité des solvants, on note que la meilleure conversion (59 %) est obtenue lorsque le solvant est apolaire (heptane) et la sélectivité est orientée vers la formation du cyclohex-2-énone (87 %). Les réactifs et les produits ont un caractère plutôt polaire et s'adsorbent sur la surface du catalyseur hydrophile. Le solvant ne va pas bloquer les sites actifs et ainsi une bonne conversion est obtenue. Les solvants polaires protiques donnent des conversions plus basses, de l'ordre de 38 % et un nouveau produit apparaît c'est la cyclohexanone. Ce produit selon la littérature est toujours issu de la transformation du cyclohex-2-énol [4, 8, 36, 37]. Le propanol qui est le solvant le plus polaire ($\epsilon = 33$) donne moins de cyclohexanone par rapport à l'acide acétique. On peut aussi noter, que les sélectivités en présence de l'acide acétique sont comparables avec celles trouvées en présence de l'acétonitrile. Ce résultat peut être expliqué par une forte interaction entre l'acide acétique et le TBHP qui conduit à la formation des peracides (peroxyacétique) qui favorisent la réaction d'oxydation [38-40]. La faible conversion du cyclohexène en présence de l'acétonitrile est, en générale, attribuée aux propriétés basiques de ce solvant qui probablement s'adsorbe sur les sites acides à la surface du catalyseur et partiellement les désactifs.

D'après les résultats de l'effet du solvant, nous constatons que le meilleur solvant est l'heptane qui donne une bonne activité catalytique et une meilleure sélectivité en cyclohex-2-énone.

V- 3 Effet de la masse de catalyseur :

Pour étudier l'effet de la quantité de catalyseur sur l'oxydation du cyclohexène, la quantité de catalyseur 5 % Ru/Ti-PILC (10mmol) a été variée de 50 à 200 mg, tout en conservant les autres paramètres fixés, à savoir le cyclohexène (3 mL, 29 mmol), TBHP (5,5 mL, 58 mmol), le solvant heptane (20 mL); la température à 70 °C, pendant 6 heures. Les résultats de l'étude sont illustrés dans le Tableau IV.9.

Tableau IV.9: Oxydation du cyclohexène en présence des matériaux préparés

Masse (mg)	Conv (%)	Consommation TBHP (%)	Sélectivité (%)		
			Epoxyde	Enol	Enone
50	17	35	/	11	89
100	59	73	/	13	87
200	50	48	/	22	78

C_6H_{10} = 29 mmol ; TBHP = 39 mmol ; n-heptane = 20 mL ; t = 6 h ; T = 70°C

Une conversion de 17 % a été observée lorsqu'une quantité de 50 mg de catalyseur a été utilisée. Cette conversion a augmenté de presque 3,5 fois et atteint 59 % lorsque cette masse a doublé (100 mg). Cependant, en quadruplant la masse (200 mg), la conversion du cyclohexène a diminué pour devenir 50 %. Ce changement peut-être causé par l'adsorption des produits sur les particules de catalyseur, ce qui réduit la possibilité d'interagir. Des observations similaires ont été notées par S. Sharma et coll. et S. K. Pardeshi et coll. [41, 42]. Pour les différentes quantités de catalyseur, le cyclohex-2-énone a été trouvé comme produit principal. La sélectivité en énone (87 %) est restée presque constante lorsque la masse du catalyseur est passée de 50 mg à 100 mg, puis a diminué jusqu'à 78 % lorsque la masse de 200 mg a été utilisée. Par conséquent, la quantité de 100 mg a été sélectionnée en tant que quantité de catalyseur appropriée pour l'oxydation de cyclohexène.

V- 4 Effet de la quantité de l'oxydant (TBHP) :

L'étude du rapport molaire en TBHP et cyclohexène (TBHP/ cyclohexène) sur la réaction d'oxydation de cyclohexène a été effectuée, tout en conservant les autres

paramètres fixés, à savoir le solvant heptane (20 mL), la température 70 °C et pendant 6 heures. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.10.

On remarque que l'augmentation du rapport TBHP/ cyclohexène de 0,5 à 1,3 ; a un effet bénéfique sur la conversion de réaction où elle est passé de 15 % à 59 %, cela est probablement en raison d'une plus grande disponibilité des molécules d'oxydant, tandis que la sélectivité des produits est restée pratiquement inchangée.

Tableau IV.10: Oxydation du cyclohexène en présence des matériaux préparés

TBHP/Cyclohexène	Conv (%)	Consommation TBHP (%)	Sélectivité (%)		
			Epoxyde	Enol	Enone
0,5	15	11	/	10	90
1,3	59	73	/	13	87
2	58	78	/	11	89

Cyclohexène = 3mL (29 mmol) ; Heptane= 20 mL ; $m_{\text{cata}}= 0,1\text{g}$; T = 70 °C

Le cyclohex-2-énone a toujours été le produit majoritaire (87 %). En utilisant des nanoparticules $\text{RuO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ comme catalyseur, M. Ghiaci et coll. [25] ont obtenu les mêmes résultats. L'augmentation du rapport molaire jusqu'à 2 n'a pas amélioré la conversion et la sélectivité de la réaction en produits est restée inchangée. Cela signifie que chaque fois qu'une molécule de TBHP est adsorbé, elle réagit avec le cyclohexène adsorbé sur un site adjacent pour former la cétone et l'alcool, mais la sélectivité reste constant [8]. En conséquent, le rapport TBHP / cyclohexène de 1,3 est approprié pour obtenir la bonne conversion et la sélectivité des produits.

V- 5 Effet du temps :

On a étudié l'effet du temps de la réaction d'oxydation du cyclohexène, tout en conservant les autres paramètres fixés, à savoir le cyclohexène (3 mL, 29 mmol), TBHP (5,5 mL, 58 mmol), le solvant heptane (20 mL) et la température de 70 °C.

D'après la Figure IV.4, on remarque que lorsque le temps de la réaction augmente, la conversion et la sélectivité en cyclohex-2-énone ont augmenté rapidement, tandis que la sélectivité de cyclohex-2-énol a diminué au cours des premières 180 min, puis tous ont atteint un plateau à partir de 3 h.

Donc on peut estimer, que dans ces conditions le temps optimal pour la meilleure conversion de la réaction est de 3 h afin d'atteindre une sélectivité élevée en cyclohex-2-énone.

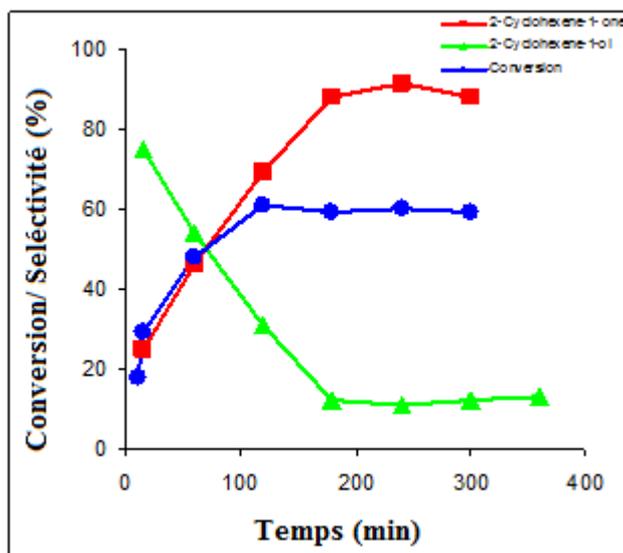


Figure IV.4 : Evolution de sélective et de la conversion en fonction de temps

V- 6 Stabilité du catalyseur :

La réutilisation d'un catalyseur est un paramètre important du point de vue économique et industriel, pour cela nous avons décidé d'étudier la réutilisation et la stabilité du catalyseur 5 %Ru/Ti-PILC (10 mmol) dans les conditions optimales déduites.

Après la réaction catalytique d'oxydation du cyclohexène, le catalyseur a été facilement isolé du mélange réactionnel par simple filtration, puis lavé avec l'acétone et enfin séché à la température ambiante afin d'être utilisé pour la prochaine réaction, dans les mêmes conditions.

Les résultats révèlent que la conversion baisse progressivement d'un cycle à un autre. Le catalyseur a montré (**Figure IV.5**) une conversion de 59 % dans la réaction initiale, qui a diminué à 52 % pendant le deuxième cycle, ensuite à 42 % pour le troisième cycle et finalement à 33 % au quatrième cycle. Ces résultats suggèrent qu'après le lavage de catalyseur avec le solvant, les composés responsables de la diminution de l'activité, ne sont pas entièrement enlevés de la surface. De plus de la perte en masse du catalyseur au cours de sa récupération.[17]

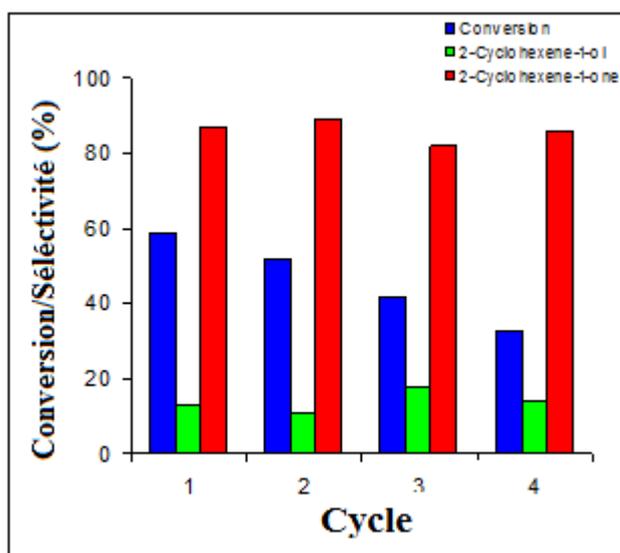


Figure IV.5 : stabilité de catalyseur 5%Ru/Ti-PILC dans l'oxydation de cyclohexène.

Les mélanges réactionnels ont été chaque fois récupérés et analysés pour déterminer la lixiviation du ruthénium. L'analyse d'absorption atomique n'a détecté que 2 % de ruthénium dans le mélange réactionnel. Leur contribution à l'activité totale du catalyseur, dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, est probablement négligeable. La nature du matériau réutilisé a été analysée par DR spectrophotométrie UV-Vis. Le spectre du catalyseur réutilisé 5% Ru / Ti-PILC (10mmol) a été comparé avec le spectre de premier test catalytique, cette comparaison n'a montré aucune différence.

On se basant sur les résultats de nos tests catalytiques on peut proposer le mécanisme réactionnel suivant :

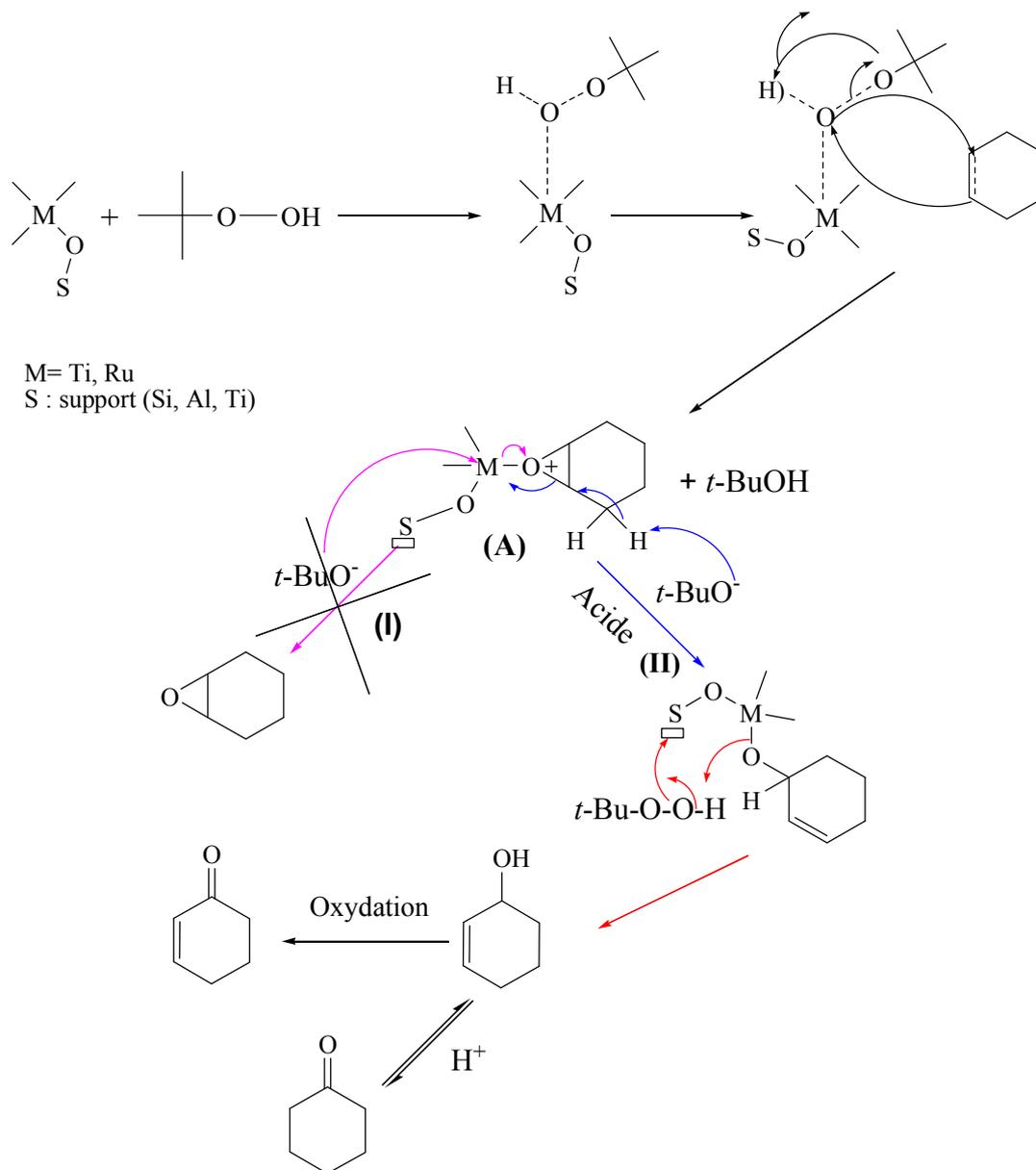


Figure IV.6 : mécanisme réactionnel de l'oxydation de cyclohexène

- ✓ Le chemin II est une réaction qui se déroule sur des catalyseurs qui ont une forte acidité.
- ✓ Pour le chemin II, il y a une complexation entre le TBHP et le support avec libération du proton de l'oxydant pour former le cyclohex-2-énol, ce dernier subit une seconde oxydation pour produire le cyclohex-2-énone.
- ✓ La cétone peut être obtenue dans un solvant polaire protique (propanol et l'acide acétique) ou par les acides de Bronsted du catalyseur en présence de l'acétonitrile.

Conclusion :

Ce travail a permis de déterminer les activités catalytiques des supports et des catalyseurs sur l'oxydation du cyclohexène. A notre connaissance, aucune étude catalytique sur la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de RuO₂ /supports argileux n'a été encore mentionnée.

Les résultats obtenus montrent que le cyclohexène a été converti en cyclohex-2-énone comme produit principal (87 % pour 5 %Ru / Ti-PILC 10 mmol) et cyclohex-2-énol, à moins de 3 h, avec TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant.

Après l'intercalation de l'argile au titane la conversion de la réaction et la sélectivité en cyclohex-2-énone ont été proportionnelles à la quantité de titane intercalée.

L'imprégnation de ruthénium sur l'argile activée par acide et intercalée augmente les activités de manière significative.

Le 5 %Ru/Ti-PILC a montré une activité catalytique plus efficace que 5% Ru/H-Mont. L'influence des paramètres tels que le rapport oxydant/ substrat, la température, la quantité de catalyseur et le temps de réaction ont aussi été étudiés pour trouver les conditions optimales de la réaction d'oxydation de cyclohexène afin d'obtenir la conversion la plus élevée et la sélectivité désirée.

La réaction est du deuxième ordre avec une énergie d'activation 42,09 kJ mol⁻¹. Cette énergie d'activation est relativement meilleure que plusieurs valeurs rapportées dans plusieurs œuvres précédentes.

La réutilisation du catalyseur 5% Ru/Ti-PILC a montré qu'il conserve son activité catalytique pendant la réaction et a été réutilisé plus de quatre fois sans perte significative de sa sélectivité en produits.

La réaction d'oxydation du cyclohexène a été largement étudiée dans notre laboratoire. Plusieurs catalyseurs ont été élaborés puis testés. Le Tableau suivant résume les résultats obtenus et les conditions dans lesquelles les réactions ont été effectuées.

Tableau IV.11 : Oxydation de cyclohexène avec différents catalyseurs.

	Catalyseur	Oxydant	Conv %	Sélectivité %
S. Boudjema. [43]	Polyoxométalates de vanadium supportés sur l'argile activée par acide	H ₂ O ₂	81,5 %	1,2 cyclohexane diol 91,6 %
N. Belaidi. [5]	Vanadium supporté sur l'argile intercalée au chrome	TBHP	43 %	Epoxyde de cyclohexane 71%
N. Ameer. [44]	Catalyseurs bimétalliques d'or et de fer supportés sur TiO ₂	O ₂	50 %	Produit « A » 90 %
L.Driss. [38]	V ₂ O ₅ -TiO ₂	TBHP	46 %	Epoxyde de cyclohexane 79 %
S.El-Korso. [45]	VO ₂ -CeO ₂	TBHP	45 %	Epoxyde de cyclohexane 77 %
S. Brahim. [46]	Vanadium supporté sur l'argile intercalée au fer	TBHP	87 %	Epoxyde de cyclohexane 70 %
Notre travail.	Ru/Ti-PILC	TBHP	59 %	Cyclohex-2-énone 87 %

Les oxydes mixtes préparés par sol-gel tels que V₂O₅-TiO₂ et V₂O₅-CeO₂ ont orientés la réaction vers la formation de l'époxyde de cyclohexane comme produit majoritaire. Ce produit est issu d'une attaque sur la double liaison du cyclohexène. Il s'agit d'une époxydation. Ce résultat a été attribué au pouvoir redox des matériaux préparés. Les produits de l'oxydation allylique formés sont dus au pouvoir acide (acidité de Lewis). Les catalyseurs à base d'or supporté sur l'oxyde mixte TiO₂-Fe₂O₃ ont montré la formation d'un produit majoritaire « A » issu d'une 2^{ème} oxydation ; dont la formule n'a pas encore été divulguée par cette équipe. La production du composé «A » à partir du cyclohexène en « one pot » utilisant un oxydant « propre » qui est l'oxygène ; est un résultat économiquement compétitif.

Les argiles activées par acide et supportées par les Polyoxométalates de vanadium ont conduit à la formation du cyclohexanediol ; comme produit majoritaire ; en présence de H₂O₂. Il s'agit d'une époxydation suivie d'une hydratation de l'époxyde formé.

Les argiles intercalées au chrome ou au fer et dopées au vanadium ont conduit majoritairement à l'époxyde. La sélectivité est corrélée au pouvoir acide des matériaux utilisés. Les catalyseurs à base d'argile imprégnée au vanadium orientent tous la réaction vers une époxydation. Quant à nos matériaux (Ru/Ti-PILC) orientent

l'oxydation du cyclohexène vers la formation du cyclohex-2-énone comme produit majoritaire (87 %).

Cette étude comparative montre bien que selon les conditions entreprises (catalyseur, oxydant, ...) la réaction est orientée vers la formation du produit désiré.

Références:

- [1] R.L. Brutchey, B.V. Mork, D.J. Sirbuly, P. Yang, T.D. Tilley, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 238 (2005) 1-12.
- [2] C.-Y. Yuan, Y. Zhang, J. Chen, *Journal of Catalysis* 32 (2011) 1166-1172.
- [3] H. Salavati, N. Rasouli, *Journal of Materials Research Bulletin* 46 (2011) 1853-1859.
- [4] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Applied Clay Science* 107 (2015) 14-20.
- [5] N. Belaidi, Thèse de doctorat: Préparation et caractérisation des VOx supportés sur la bentonite intercalée au métaux de transitions. Application à l'époxydation de cyclohexène, Université de Tlemcen (2015).
- [6] E.M. Serwicka, K. Bahranowski, *Catalysis Today* 90 (2004) 85-92.
- [7] Z. Ding, J.T. Klopogge, R.L. Frost, G.Q. Lu, H.Y. Zhu, *Journal of Porous Materials* 8 273-293.
- [8] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 394 (2014) 89-96.
- [9] K. Lv, H. Zuo, J. Sun, K. Deng, S. Liu, X. Li, D. Wang, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 396-401.
- [10] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Yoshikawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241 (2005) 23-32.
- [11] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 670-675.
- [12] A. Jana, S. Konar, K. Das, S. Ray, J. Golen, A. Rheingold, M. El Fallah, S. Mukherjee, S. Gupta, A. Pombeiro, S. Kar, *Journal of Polyhedron* 62 (2013) 51-60.
- [13] I.Y. Skobelev, A.B. Sorokin, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *Journal of Catalysis* 298 (2013) 61-69.
- [14] C. Ooka, H. Yoshida, K. Suzuki, T. Hattori, *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 47-53.
- [15] G. Von Willingh, H. S. Abbo, S. J. J. Titinchi, *Journal of Catalysis Today* 227 (2014) 96-104.
- [16] M. R. Maurya, M. Kumar, A. Kumar, J. Costa Pessoa, *Journal of Dalton Trans* (2008) 4220-4232.

- [17] M. Salavati Niasari, M. Shaterian, M.R. Ganjali, P. Norouzi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 261 (2007) 147-155.
- [18] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, *Applied Clay Science* 48 (2010) 171-178.
- [19] G. Mata, R. Trujillano, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil, C. Belver, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, G.P. Ricci, A. Cestari, S. Nakagaki, *Microporous and Mesoporous Materials* 124 (2009) 218-226.
- [20] M.D. Romero, J.A. Calles, M.A. Ocaña, J.M. Gómez, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 243-253.
- [21] A.S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen, S.-C. Chang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 318 (2010) 60-67.
- [22] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park, *Journal of Catalysis Communications* 9 (2008) 2040–2043.
- [23] M. Kim, G. Lee, D. Kim, D. Kang, D. Park, *Journal of Korean Chemical Engineering* 31 (2014) 2162-2169.
- [24] K.M. Parida, M. Sahoo, S. Singha, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 329 (2010) 7-12.
- [25] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, S. Habibollahi, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 225-230.
- [26] X. Cai, H. Wang, Q. Zhang, J. Tong, Z. Lei, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 383–384 (2014) 217-224.
- [27] J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, E. Vispe, *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 363-376.
- [28] S.N. Rao, K.N. Munshi, N.N. Rao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145 (1999) 203-210.
- [29] S.M. Mahajani, M.M. Sharma, T. Sridhar, *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3967-3976.
- [30] H.J. Neuburg, M.J. Phillips, W.F. Graydon, *Journal of Catalysis* 38 (1975) 33-46.
- [31] K. Takehira, T. Hayakawa, T. Ishikawa, *Journal of Catalysis* 66 (1980) 267-280.
- [32] P. Visuvamithiran, M. Palanichamy, K. Shanthi, V. Murugesan, *Applied Catalysis A: General* 462–463 (2013) 31-38.

- [33] M.M.T. Khan, R.S. Shukla, *Journal of Molecular Catalysis* 58 (1990) 405-413.
- [34] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachira, J. M. Fraile, *Royal Society of Chemistry* 5 (2015) 6853.
- [35] Y.L. Herrenschmidt, G. Jean-Paul, *Techniques de l'ingénieur Constantes chimiques base documentaire : TIB337DUO* (1988).
- [36] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 374-375 (2013) 1-6.
- [37] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein, L. Pirault-Roy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 64 (2012) 637-642.
- [38] D. Lahcene, Thèse de doctorat: Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type $M_xO_y-TiO_2$ ($M = V, Zr$ et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène. Université de Tlemcen (2006).
- [39] T. Sooknoia, J. Limtrakul, *Applied Catalysis A: General* 233 (2002) 227-237.
- [40] I. Rekkab- Hammoumraoui, A. Choukchou- Braham, L. Pirault- Roy, C. Kappenstein, *Bulletin of Materials Science* 34 (2011) 1127-1135.
- [41] S. Sharma, S. Sinha, S. Chand, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 8806-8814.
- [42] S.K. Pardeshi, R.Y. Pawar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (2011) 35-43.
- [43] S. Boudjema, Thèse de doctorat: Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène. Université de Tlemcen (2015).
- [44] N. Ameer, Thèse de doctorat: Préparation de nano matériaux à base d'or et de Fer, Application En réactions d'oxydation Allylique d' oléfines, Université de Tlemcen, (2013).
- [45] S. El-Korso, Thèse de doctorat: Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium : $VO_2-M_xO_y$ ($M = Ti, Si, Al, Zr, Ce$). Application à l'oxydation du cyclohexène. Université de Tlemcen, (2013).
- [46] S. Brahimi, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir., *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6 (2015) 63.

Discussion

&

Conclusion générale

Conclusion générale:

Ce travail est consacré, à la valorisation d'un matériau argileux local provenant de Hamam Bougrara, (Maghnia), en raison des caractéristiques qu'il présente telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, sa disponibilité et son aspect environnemental, et cela par l'utilisation de ce matériau comme catalyseur après traitement physico-chimique successifs (purification, activation acide, intercalation et l'imprégnation).

Après l'élaboration des différents matériaux, une étude catalytique préliminaire a été également réalisée. Il s'agit de l'oxydation du cyclohexène en milieu aqueux en présence de l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) comme oxydant, afin d'appréhender les performances de ces matériaux.

L'intercalation du titane sous forme de piliers d'oxydes dans l'espace interfoliaire de l'argile avec les différents rapports molaires Ti/g d'argile : 5, 10 et 15 mmol/ g d'argile a été réalisée en se basant sur les méthodes décrites dans la littérature.

L'imprégnation du Ruthénium a été effectuée par voie humide avec différents pourcentages de 1, 2, 3 et 5 % en poids. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimique (DRX, BET, A.A, FT-IR, UV-visible et FT-IR pour l'analyse de l'acidité).

La réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de TBHP comme oxydant est une réaction hétérogène. Elle a été suivie d'une part par chromatographie et d'autre part par dosage iodométrique. La réaction donne comme produits: époxyde de cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohex-2-énol, le cyclohex-2-énone, trans-1,2-cyclohexanediol et du cis-1,2-cyclohexanediol. Nous avons étudié aussi l'influence de divers paramètres expérimentaux comme l'effet du solvant, l'effet de la masse du catalyseur, l'effet du rapport cyclohexène/TBHP, l'effet de la température, l'effet de vieillissement et enfin l'étude cinétique pour améliorer la conversion et les sélectivités.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par absorption atomique qui a confirmé la teneur réelle du métal déposé, qui est proche de la quantité expérimentale.

La spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les différentes liaisons présentes dans nos échantillons par l'existence de plusieurs bandes caractéristiques.

La diffraction des Rayons X a permis de mettre en évidence la coexistence des phases anatase et rutile de l'oxyde de TiO_2 quelle que soit la teneur en titane 5, 10 et 15 mmol/g d'argile ainsi que la présence de l'oxyde de ruthénium RuO_2 pour les différents pourcentages et les pics caractéristiques de la montmorillonite présents pour tous les catalyseurs. On note

une augmentation de l'espace interlamellaire lors de l'intercalation par TiO_2 , qui est dû essentiellement à la formation des piliers d'oxydes de titane.

L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 pour tous les matériaux montre des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4, avec une surface spécifique comprise entre 190 et 290 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. La taille des pores de ce système se situe dans l'intervalle 15- 19 nm. Pour l'effet de l'intercalation de titane on a remarqué que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la quantité de titane intercalée. Cela a été expliqué par la formation des piliers d'oxydes de titane TiO_2 entre les feuillets de l'argile ensuite après l'imprégnation du ruthénium, cette surface diminue à cause du blocage des pores par les espèces métalliques. L'allure des courbes ont montré que nos matériaux sont microporeux.

L'analyse FT-IR in situ, en utilisant la pyridine comme molécule sonde a montré la présence des sites acides de Lewis et de Bronsted dans notre argile, cette acidité a été influencée par les différents changements apportés sur elle.

Pour l'intercalation on a remarqué que l'acidité augmente avec l'augmentation de la quantité de métal intercalé.

Pour l'imprégnation on a remarqué la même chose c'est-à-dire l'acidité des catalyseurs a augmenté après l'ajout du ruthénium. Cette augmentation est proportionnelle à la quantité de ruthénium déposée.

En comparant l'effet des modifications apportées sur l'argile et leurs degrés d'influence sur l'acidité on peut conclure que l'intercalation c'est l'étape qui a apporté le plus d'acidité notamment l'acidité de Lewis.

Les matériaux préparés ont été testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide. Les résultats ont montré que l'argile acidifiée n'est pas active pour cette réaction alors que l'argile intercalée au titane a montré des conversions élevées. En introduisant la phase métallique, ces conversions augmentent considérablement, probablement à cause de l'augmentation des sites acides.

Les résultats obtenus montrent que le cyclohexène a été converti en cyclohex-2-énone comme produit principal (87 % pour 5 %Ru / Ti-PILC 10 mmol) et cyclohex-2-énol, en présence de TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant, Il s'agit donc d'une réaction d'oxydation qui se fait en position allylique.

Les sélectivités en cyclohex-2-énone ont augmenté avec l'augmentation de la teneur en ruthénium alors que les sélectivités en cyclohex-2-énol diminuent.

Ainsi la réaction d'oxydation du cyclohexène est influencée par l'acidité des matériaux provenant de l'activation acide de l'argile et aussi à l'introduction du titane intercalé et le ruthénium imprégné.

Dans le but d'optimiser les conditions opératoires de la réaction, on a étudié quelques effets, en présence de 5 % Ru/Ti-H-PILC (10 mmol) comme catalyseur et le TBHP comme oxydant:

- L'effet de la température de la réaction.
- L'effet de la masse du catalyseur.
- L'effet du rapport oxydant/ cyclohexène.
- L'effet du solvant.
- La cinétique de la réaction.
- La stabilité du catalyseur.

Pour les différentes températures, la réaction a montré deux produits majeurs, à savoir cyclohex-2-énone et de cyclohex-2-énol, où la sélectivité en énone a augmenté lorsque la température augmente et atteint un maximum de 87 % à 60 °C, puis elle est restée pratiquement inchangée à 70 °C, tandis que la sélectivité en cyclohex-2-énol a diminué. La conversion du cyclohexène atteint un maximum de 59 % à 70 °C.

On peut alors déduire que la température 70 °C une température optimale de la réaction pour obtenir la meilleure conversion et les sélectivités les plus élevées en énone.

Pour les différentes quantités de catalyseur, le cyclohex-2-énone est le produit principal. La sélectivité en cyclohex-2-énone (87 %) est restée presque constante lorsque la masse du catalyseur est passée de 50 mg à 100 mg, puis a diminué jusqu'à 78 % lorsque la masse de 200 mg a été utilisée. Par conséquent, la quantité de 100 mg est sélectionnée en tant que quantité de catalyseur appropriée pour l'oxydation du cyclohexène.

Pour l'effet de la quantité de l'oxydant, on remarque que l'augmentation du rapport TBHP/ cyclohexène de 0,5 à 1,3 ; a un effet bénéfique sur la conversion de réaction où elle est passée de 15 % à 59 %, cela est probablement en raison d'une plus grande disponibilité des molécules d'oxydant, tandis que la sélectivité des produits est restée pratiquement inchangée.

L'étude cinétique de la réaction a montré que, lorsque le temps de la réaction augmente, la conversion et la sélectivité en cyclohex-2-énone ont augmenté rapidement, tandis que la sélectivité de cyclohex-2-énol a diminué au cours des premières 180 min, puis tous ont atteint un plateau à partir de 3 h.

La réutilisation du catalyseur a montré qu'après 4 cycles, les sélectivités n'ont pas été influencées avec une légère diminution de la conversion, qui a été expliquée par des pertes en poids du catalyseur lors de sa récupération.

D'après les résultats de l'effet du solvant, nous constatons que le meilleur solvant est l'heptane qui donne une bonne activité catalytique et une meilleure sélectivité en cyclohex-2-énone. Un nouveau produit, la cyclohexanone est formée lorsque la réaction est effectuée dans des solvants polaires.

En conclusion, en comparant les résultats obtenus par la littérature, nous avons pu améliorer la sélectivité en cyclohex-2-énone en présence des catalyseurs à base d'argile par des méthodes simples et peu coûteuses.

Résumé :

Notre travail porte sur la préparation d'une d'argile de type bentonite (activée par acide) intercalée au titane. Ces argiles pontées ont été ensuite prises comme support pour l'imprégnation du ruthénium.

L'analyse texturale montre que l'intercalation du titane améliore la surface spécifique, qui a diminué après imprégnation du ruthénium. Cette diminution peut être expliquée par le blocage des pores avec les espèces de métal. Après intercalation de l'argile au titane, l'analyse DRX montre une structure délamellée. L'analyse FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, montre la présence des sites acides de Lewis et de Bronsted.

Les performances catalytiques des matériaux préparés ont été évaluées en réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide en présence de l'hydroperoxyde de tertio-butyl comme oxydant. Les résultats ont montré que l'oxyde de métal (oxyde de titane et de ruthénium) accroît l'activité catalytique des catalyseurs et rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en cyclohex-2-énone.

En comparant l'activité catalytique des catalyseurs pour les différentes conditions, la meilleure conversion (59 %) et la meilleure sélectivité en cyclohex-2-énone (87 %) respectivement sont obtenues avec le 5% Ru/ Ti-PILC (10 mmol) et le TBHP comme oxydant à 70°C pendant 3 heures avec un rapport TBHP/cyclohexène = 1,3 en présence de l'heptane comme solvant.

Mots clés : Titane, Argile pontée, Ruthénium, Oxydation du cyclohexène, Hydroperoxyde de tertio-butyl.

Abstract :

Our work deals with the synthesis of a bentonite type clay, activated in an acidic media and intercalated with titanium. These clays were further used as support for ruthenium impregnation.

Textural analysis showed that titanium intercalation increased samples surface area, which decreased upon ruthenium impregnation. This decrease may be attributed to pores obstruction by metal particles. XRD showed a delaminated structure with both anatase and rutile crystalline phases. Pyridine adsorption followed by FTIR spectroscopy evidenced the presence of both Lewis and Brønsted acid sites.

Catalytic performances of our materials were evaluated in the reaction of liquid phase cyclohexene oxidation with tertio-butyl hydroperoxide TBHP. The results indicated that titanium and ruthenium oxides enhanced the catalytic activity and directed the selectivity towards cyclohexenone.

A parallel between all results obtained at various conditions showed that the best conversion (59%) and the best selectivity towards cyclohexenone (87%) were obtained at 70°C upon 3 h reaction with 5% Ru/Ti-PILC (10 mmol), TBHP as oxidant with a molar ratio TBHP/cyclohexene = 1.3 using heptane as solvent.

Keywords: Titanium, Clay, Ruthenium, Cyclohexene oxidation, TBHP

المخلص :

هذه الاطروحة خصصت في تحضير طين البنتونيت باستعمال معالجات فيزيائية و كيميائية (التفعيل الحمضي) و إدخال معدن التيتان على شكل أكسيد، لاستعماله كركائز لتحميل الرينيوم.

بين التحليل التكويني أن إدخال معدن التيتان يرفع قيمة المساحة الخاصة و تبين ايضا من خلال هذه التحاليل انخفاض المساحة بعد تحميل الرينيوم، يمكن تفسير هذا الانخفاض بحجب المسامات بالمعدن.

أظهرت تقنية DRX هيكل délamellée و التشخيص بالأشعة ما تحت الحمراء باستخدام البيريدين كجزء تحقيق، أكدت وجود مواقع حمضي برونستد و لويس.

استعملت المحفزات المحضرة لدراسة أكسدة السيكلوهيقران باستخدام ترسيوبتيل هيدروبروكسيد كمؤسد.

النتائج أظهرت أن أكسيد المعدن (أكسيد التيتان و الرينيوم) يرفع من النشاط التحفيزي و يجعل الأكسدة انتقائية نحو السيكلوهكزينون.

بمقارنة مختلف النتائج، تبين أن المحفز 5% Ru/ Ti-PILC. أعطى أحسن نشاط تحفيزي (59 %) و انتقائية نحو السيكلوهكزينون (87%) و ذلك في درجة حرارة 70°م لمدة ثلاث ساعات و نسبة ترسيوبتيل هيدروبروكسيد/ السيكلوهيقران = 1,3 و الإبتان كمذيب.

الكلمات المفتاحية: الطين، الرينيوم، السيكلوهيقران، أكسدة، ترسيوبتيل، هيدروبروكسيد، التيتان

